

ЧУДИНОВ СЕРГЕЙ ЮРЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ
ПО УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

1.6.21. Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Пермь – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель:

Кетов Александр Анатольевич

доктор технических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:**

Политаева Наталья Анатольевна

доктор технических наук, профессор,
профессор Высшей школы гидротехнического и
энергетического строительства, Инженерно-
строительного института ФГАОУ ВО «Санкт-
Петербургский политехнический университет
Петра Великого»

Копытов Михаил Александрович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник лаборатории
углеводородов и высокомолекулярных
соединений нефти Института химии нефти СО
РАН

**Ведущая
организация:**

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Балтийский федеральный
университет имени Иммануила Канта»

Защита диссертации состоится 19 декабря 2024г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.12, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 423.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru)

Автореферат разослан « ____ » октября 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12

кандидат технических наук, доцент

Е.В. Калинина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Отработанные растительные масла не имеют централизованной системы сбора и утилизации, поэтому либо сбрасывается потребителями в канализационную систему, либо вывозится на полигоны. В первом случае накопление масел в маслоуловителях вызывает засорение и аварийные остановки очистных систем, во втором приводит к загрязнению поверхностных вод. Во всех этих случаях нарушаются естественные условия биоремедиации природных и искусственных сред, метаболические потенциалы которых требуют длительного восстановления. Поэтому в существующих условиях отсутствия приемлемых технологий утилизации, отработанные растительные масла представляют геоэкологическую угрозу для окружающей среды.

Между тем, отработанные масла обладают высоким ресурсным потенциалом, как органические соединения, которые можно переработать в востребованные на рынке продукты с высокой прибавочной стоимостью, тем самым компенсировав затраты на утилизацию. Поэтому отходы растительных масел можно рассматривать, как возобновляемый ресурс, а их переработка может приводить к получению различных углеводородных продуктов, аналогичных по строению нефтехимическим продуктам, синтезируемым в настоящее время из невозобновляемого ископаемого сырья.

Актуальность утилизации отработанных растительных масел определяется их геоэкологической опасностью для окружающей среды и отсутствием в настоящее время единой технологии утилизации, приемлемой, как экологически, так и экономически.

Тема диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.6.21. Геоэкология: пункт 6 «Разработка научных основ рационального использования и охраны водных, воздушных, земельных, биологических, рекреационных, минеральных и энергетических ресурсов Земли» и пункт 17 «Ресурсосбережение, санация и рекультивация земель, утилизация отходов производства и потребления...»

Степень разработанности темы. В процессе работы над диссертацией рассмотрены и проанализированы научно-технические и нормативные источники. Вопросами утилизации растительных масел, как возобновляемого ресурса, занимались зарубежные и отечественные ученые (А. Mannu, X.I. Loizidou, А.И. Дмитренко). Однако вопросы негативного воздействия отработанных растительных масел на объекты окружающей среды, а также применение этих масел, как возобновляемого энергетического ресурса, с возможностью в полной мере использования их ресурсного потенциала, ими не рассматривались.

Объектами исследования являются отработанные растительные масла, утратившие потребительские свойства вследствие двух основных причин: неправильного хранения и отработанные в процессе жарки на предприятиях пищевой промышленности. Несмотря на различное происхождение, подлежащие утилизации масла растительного происхождения, имеют незначительные отличия в составе и сходное химическое строение, представляют собой преимущественно триглицериды жирных кислот.

Предмет исследования – особенности отработанных растительных масел, как возобновляемого ресурса, и технические решения их утилизации с получением востребованных продуктов.

Цель работы заключается в разработке научных основ и ресурсосберегающих технических решений при утилизации отходов растительных масел, как возобновляемого сырья, для замены невозобновляемого нефтяного сырья для получения востребованных продуктов (на примере жидкого топлива и модификаторов битума).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**.

1. Выявить ресурсный потенциал отходов растительных масел и выявить проблемы, препятствующие экологически безопасной утилизации отработанных растительных масел.

2. Рассмотреть существующие технические решения по замене ископаемых нефтепродуктов продуктами переработки отходов растительных масел для получения из них жидкого топлива и выявить возможные технические решения для осуществления данного процесса.

3. Оценить совместный ресурсный потенциал отходов растительных масел и древесины, как возобновляемого ресурса, выявить совместный ресурсный потенциал отходов растительных масел и растительных отходов и предложить экологически обоснованные безопасные технические решения по их совместной утилизации.

4. Выявить механизм и закономерности медленного пиролиза отходов растительных масел совместно с отходами резины автомобильных покрышек, с получением аналогов ископаемых нефтепродуктов на примере синтеза модификатора битума.

5. Провести технологическую апробацию разработанных технических решений утилизации отработанных растительных масел с получением жидких топлив и модификатора битума.

Научная новизна:

Доказано, что отработанные растительные масла могут быть переработаны в

процессе медленного пиролиза под давлением в бескислородное жидкое топливо для тепловых двигателей, аналогичные бескислородному топливу, получаемому из ископаемого невозобновляемого нефтехимического сырья. Установлено, что медленный пиролиз под давлением приводит к снижению содержания кислородсодержащих соединений в составе топлива, повышению теплоты сгорания и снижению вязкости продукта. Предложен процесс пиролиза растительного масла в периодическом реакторе при 450°C , давлении до 5,0 МПа и длительностью более часа, с получением жидкого топлива, содержащего в качестве основных продуктов алканы С8-С31 и минорные продукты — алкены, алкилциклоалканы, алкилбензолы, причем кислородсодержащие соединения в продукте фиксируются в следовых количествах. Доказано, что удаление связанного кислорода позволяет увеличить высшую теплоту сгорания топлива с 39,4 МДж/кг до 41,5 МДж/кг при снижении динамической вязкости с 49,8 мПа·с до 21,3 мПа·с [4].

Установлено, что жидкое топливо с высокой теплотворной способностью может быть синтезировано в ходе совместного пиролиза отработанного масла и растительных отходов, что дополнительно снижает нагрузку на окружающую среду. Это топливо по энергетическим характеристикам близко к традиционным ископаемым видам топлива. Установлено, что совместный пиролиз растительного масла и древесного опила в отношении 1:1 (масс.) в периодическом стальном реакторе при 590°C в течение 30 минут и давлении до 9,0 МПа позволяет получить продукт с низшей теплотой сгорания 18,2 МДж/кг, в то время, как низшая теплота сгорания опила и растительного масла была соответственно 11,5 МДж/кг и 12,9 МДж/кг. Образование энергонасыщенного продукта происходит вследствие удаления из углеводородов связанного кислорода и снижения массы конденсированного топлива до 45,3 масс.% от массы исходных материалов. Выявлена более высокая ценность полученного топлива вследствие наличия в нем изоалканов [1, 3].

Установлено, что при утилизации совместным пиролизом растительного масла с резиновой крошкой отработанных покрышек при 530°C и давлении до 2,3-2,5 МПа в течение 90 минут в полученном модификаторе битума снижается доля ароматических соединений при одновременном росте доли и разнообразия алифатических углеводородов, что приводит к высокой совместимости продукта с битумом. Утилизация отходов растительного масла и автомобильных покрышек совместным пиролизом под давлением позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду при одновременном синтезе наноструктурированного продукта, совместимого с битумом [2].

Теоретическая и практическая значимость заключается в разработке и научном обосновании технических решений, позволяющих предотвратить отрицательное воздействие отработанных растительных масел на объекты окружающей среды; в выявлении технических решений и закономерностей переработки этих масел в востребованные продукты, синтезируемые в настоящее время из невозобновляемого ископаемого сырья; в обосновании способов и технических решений по совместной переработке отработанных растительных масел с отходами древесины и резиной отработанных покрышек.

Предложенные технические решения позволяют в полной мере использовать ресурсный потенциал отходов растительных масел, снизить или полностью исключить образование газообразных вредных продуктов и твердых отходов в процессе утилизации, что ведет к снижению негативного воздействия на окружающую среду и здоровье населения.

Реализация и внедрение результатов работы.

– результаты, полученные в ходе выполнения работы, использованы при проектировании, создании и испытаниях пилотной установки утилизации отработанных растительных масел с получением бескислородного жидкого печного топлива на предприятии ООО «Буматика» (г. Пермь);

– результаты работы использованы при испытаниях пилотной установки утилизации отработанных растительных масел и резиновой крошки отработанных покрышек с получением модификатора битума на предприятии ООО «Буматика».

Достоверность полученных результатов основана на использовании, как общепризнанных, так и оригинальных методик и методов исследований, проводившихся на оборудовании и средствах измерений, имеющих государственную аттестацию, с привлечением испытательных аккредитованных лабораторий. Обеспечение достоверных результатов с интервалом доверительной вероятности не ниже 0,95 обеспечивалось необходимым количеством измерений и параллельных экспериментов.

Методы исследования и методология. Применялись общепринятые методики и современные методы анализа, такие, как синхронный термогравиметрический, рентгенофазовый, электронно-микроскопический, хромато-масс-спектрометрический и другие. Методы статистического анализа применялись для обработки полученных экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Отработанные растительные масла представляют геоэкологическую угрозу для окружающей среды вследствие отсутствия единой системы их сбора и утилизации,

но являются материальным ресурсом. Экономически эффективная технология утилизации отработанных растительных масел может быть разработана на основе синтеза из них востребованных продуктов, аналогичных продуктам нефтехимического синтеза, таким, как жидкие топлива и битум.

2. Непосредственное частичное или полное замещение нефтепродуктов на растительное масло и простейшие продукты его переработки невозможны вследствие принципиального отличия химического строения растительного масла и нефтепродуктов, в первую очередь, вследствие наличия связанного кислорода как в молекулах растительного масла, так и в предлагаемых на рынке продуктах его переработки, а именно в сложных эфирах метанола. Для замещения невозобновляемого нефтяного сырья на возобновляемое сырье в виде растительного масла предлагается химическое преобразование растительного деоксигенезом масла с удалением атомов кислорода из его структуры. Предлагаемый подход позволяет рассматривать растительные масла, как возобновляемый ресурс и сырье, допускающее синтез из него продуктов аналогичных по своим свойствам продуктам из ископаемой нефти.

3. Закономерности процессов переработки растительных масел совместно с отходами древесины под давлением при медленном пиролизе, заключающиеся в снижении доли связанного кислорода в продукте реакции и соответствующим ростом удельной теплоты сгорания, в сравнении с исходным отработанным маслом, что в перспективе допускает применение продукта, как автомобильного топлива, аналогичного по составу и свойствам ископаемому.

4. Закономерности переработки растительного масла, совместно с резиной отработанных покрышек, в модификатор битума, что позволяет утилизировать неорганические примеси исходной композиции экологически безопасным путем и получать целевой продукт с высокими потребительскими свойствами.

5. Результаты технологической апробации утилизации отработанных растительных масел с получением жидкого топлива и модификатора битума.

Апробация результатов. Основное содержание диссертационной работы представлено на всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 28–29 апреля 2022 г.), Межвузовском международном конгрессе «Высшая школа: научные исследования» (Москва, 10 ноября 2022) и Всероссийской научно-образовательной конференции с международным участием «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности - 2024» (Казань, 16-17 апреля 2024).

Публикации. Материалы диссертационной работы изложены в 8 публикациях, из которых 4 в рецензируемых изданиях, включенных в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и трех приложений. Материалы диссертации изложены на 123 стр., включают 14 рисунков, 11 таблиц и 136 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлены актуальность темы, цель, определены задачи для ее достижения. Представлены: научная новизна; теоретическая и практическая значимость; положения, выносимые на защиту; методы исследования; степень достоверности и апробация результатов диссертационной работы.

В **первой главе** выполнен анализ образования отходов растительных масел. Растительные масла в процессе термической обработки претерпевают существенные изменения физико-химических свойств, не могут быть возвращены с исходное состояние, представляют умеренную опасность для окружающей среды и требуют утилизации. Разработка и совершенствование технологий превращения отработанных растительных масел при их поступлении на полигоны ТКО во вторичные продукты являются приоритетным направлением.

Отработанные растительные масла представляют ценность, как вторичный ресурс, вследствие возможности конкурировать на рынке сырья с ископаемой нефтью. Известны технологические решения, позволяющие использовать растительные масла в качестве сырья для производства востребованных продуктов, аналогичных продуктам, получаемым из ископаемой нефти.

Преобразование биомассы в продукты, аналогичные продуктам, получаемым из ископаемой нефти в настоящее время представляется единственной логичной альтернативой быстро истощающихся запасов ископаемой нефти. Поэтому использование отработанных растительных масел для производства продуктов, аналогичных продуктам нефтехимического синтеза из ископаемой нефти, следует рассматривать одновременно с точки зрения локальной задачи утилизации отхода, способного нанести экологический ущерб при попадании в окружающую среду, и как замену невозобновляемого ископаемого ресурса на возобновляемый в рамках концепции устойчивого развития.

Во **второй главе** описаны материалы и методы, использованные в диссертационной работе. В качестве объектов для исследования выбраны

растительные масла различного происхождения.

Термогравиметрические эксперименты осуществляли на комплексе синхронного термического анализа STA 449 F1. Вязкость образцов определяли на приборе Вискозиметр Штабингера Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000. Спектры ядерного магнитного резонанса получены с помощью прибора Bruker AVANCE III HD. Элементный анализ выполняли с использованием CHNS-элементного анализатора Elementar Analysensysteme Vario EL Cube. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Agilent 7890B/5977B. Высшая теплота сгорания образцов определена на приборе ИКА C6000 isoperibol 1/12 calorimeter. Определение размера частиц осуществляли прибором Zetasizer Nano фирмы Malvern. Анализ синтезированных образцов на совместимость с битумом проводили в соответствии с ГОСТ 20739-75. «Битумы нефтяные. Метод определения растворимости» по растворимости в толуоле. Для определения характеристик синтезированных вяжущих на основе битума применяли стандартные методики по ГОСТ 33142-2014, ГОСТ 33143-2014, ГОСТ 33138-2014 и ГОСТ 33136-2014.

В третьей главе описаны исследования деоксигенеза растительного масла при медленном пиролизе. На основании литературных источников высказано предположение о декарбоксилировании триглицеридов растительного масла с синтезом алканов. Предположение подтверждено синхронным термическим анализом растительного масла с масс-спектрометрией газовых продуктов (рисунок 1).

Процесс деоксигенеза с удалением связанного кислорода из масла в форме углекислого газа идет с заметной скоростью, начиная с температур 300-320°C, а при температуре 450°C реакция протекает уже с высокой скоростью. Поэтому при указанной температуре следует ожидать, что за время реакции, принятое для эксперимента (60 минут), значительная часть сырья лишится связанного кислорода.

Деоксигенез растительного масла проводили в ректоре периодического действия. Процесс пиролиза осуществляли ступенчато для обеспечения возможности исследования изменения продукта в динамике.

Полученные образцы представляют собой однородную черную маслянистую жидкость. На рисунке 2. представлены результаты измерения вязкости продукта после каждого из последовательно проведенных циклов пиролиза.

Медленный пиролиз под давлением приводит к снижению динамической вязкости полученной жидкости, которая снижается более, чем в два раза к четвертому образцу (21,3 мПа·с) по сравнению с исходным растительным маслом (49,8 мПа·с). Показатель вязкости является существенным с эксплуатационной точки зрения и

косвенно свидетельствует о снижении содержания кислорода в структуре молекул полученных образцов.

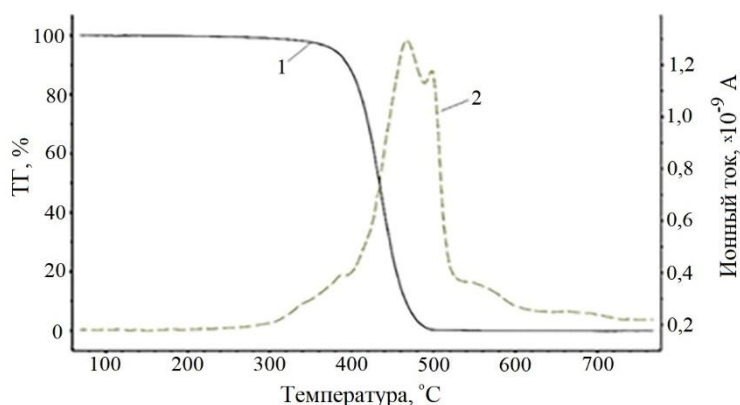


Рисунок 1. Результаты синхронного с масс-спектрометрией термогравиметрического анализа образца исходного масла: 1 – термогравиметрическая кривая; 2 – функция ионного тока $m/z=44$ (углекислый газ) от температуры

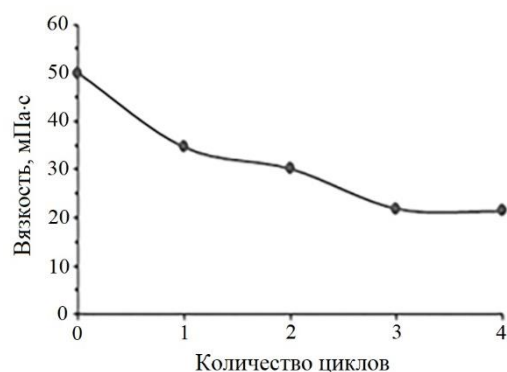


Рисунок 2. Динамическая вязкость продукта пиролиза в зависимости от количества циклов пиролиза

Снижение связанного кислорода в жидкой фазе в ходе пиролиза подтверждено методом ЯМР спектроскопии. По результатам анализа видно, что в описываемых условиях пиролиз протекает с разрушением структуры триглицеридов и генерированием жирных кислот, а затем их декарбоксилированием. Карбонильный кислород удаляется из органических соединений, и вся жидкая композиция в результате обедняется по кислороду. Подтверждением этого является увеличение высшей теплоты сгорания, которая для исходного растительного масла составляла 39,4 МДж/кг, а для образца подвергнувшегося четырем циклам пиролиза – 41,5 МДж/кг.

Исследование продуктов медленного пиролиза методом хроматомасспектрометрии показало, что основными продуктами деоксигенеза являются алканы C8-C31 и минорные продукты - алкены, алкилциклоалканы, алкилбензолы. Очевидно, процесс деоксигенеза идет после разрушения сложных эфиров и продуктов их омыления в виде таких кислот, как пальмитиновая, цис-олеиновая с транс-изомером и стеариновая, обнаруженных в незначительном количестве. Помимо удаления связанного кислорода в форме углекислого газа в процессе переработки растительного масла происходит частичная изомеризация, циклизация, ароматизация получаемых бескислородных углеводородов.

Полученное биотопливо обладает в сравнении с традиционным биотопливом на основе сложных эфиров большей теплотой сгорания и невысокой вязкостью, что объясняется удалением кислорода из его состава.

Выявлено удаление эфирного кислорода из триглицеридов путем медленного пиролиза в течение 1-4 часов при 450 °С и давлении до 5 МПа с синтезом бескислородных углеводородов, идентичных по химическому строению нефтепродуктам, полученным из ископаемого невозобновляемого сырья. Установлено, что растительные масла можно рассматривать, как возобновляемый ресурс и сырье, альтернативное ископаемой нефти.

Дальнейшим развитием предложенной технологии утилизации растительного масла может быть получение более ценных продуктов. Для достижения этой цели была выдвинута гипотеза об обогащении продукта ценными компонентами путем совместного пиролиза растительного масла с другими органическими отходами.

Четвертая глава посвящена совместному медленному пиролизу под давлением растительного масла и древесного опила с целью, как расширения сырьевой базы производимого топлива и улучшения его потребительских свойств, так и снижения нагрузки древесных отходов на окружающую среду. Дополнительная выгода от вовлечения промышленных отходов и отходов лесопереработки в формате сырья для синтеза жидкого топлива возникает вследствие экономической целесообразности применения дешевого сырья.

Исследование совместного пиролиза растительных масел и опила проводили в периодическом реакторе при 590°С с продолжительностью цикла 30 минут. В процессе пиролиза давление внутри реактора повышалось до 9,0 МПа.

Результаты термогравиметрии исходных веществ и продуктов медленного пиролиза в токе аргона позволяют заключить, что в процессе совместного пиролиза опила и растительного масла происходит образование многочисленных органических веществ, которые перегоняются в температурных интервалах, характерных для перегонки легких фракций нефти.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии в атмосфере воздуха продукта совместного пиролиза льняного масла и опила позволили рассчитать удельную низшую теплоту сгорания, равную 18,2 МДж/кг.

Химический состав жидкого продукта пиролиза был определен методом хромато-масс-спектрометрии. Несмотря на высокое содержание в исходных материалах кислородсодержащих веществ, входящих в состав триглицеридов и целлюлозы, в итоговом продукте пиролиза кислородсодержащие соединения обнаружены в незначительных количествах. В отличие от пиролиза чистого растительного масла в

продукте совместного пиролиза масла и опила помимо линейных алканов обнаружены изомеры, например, циклопентадекан и дополнительно разветвленные изомеры алканов, такие, как 2,6,10-триметилтетрадекан и 2-метилгептадекан. Этот факт позволяет предположить, что совместный пиролиз растительного масла с опилом позволяет не только расширить сырьевую базу возобновляемого сырья, но и получить более ценное топливо с наличием изоалканов.

Определенные низшие теплоты сгорания для сырьевых материалов и продукта позволили составить материально-энергетический баланс процесса совместного пиролиза растительного масла и опила, представленный на рисунке 3 в виде схемы.

В результате медленного пиролиза под давлением один килограмм сырья растительного происхождения, содержащий 500 г древесного опила и 500 г растительного масла, имеющий суммарный энергетический потенциал в 12,2 МДж, преобразуется в 453 г жидкого бескислородного топлива, обладающего энергетическим потенциалом 8,2 МДж, но при этом его удельная низшая теплота сгорания возрастает до 18,2 МДж/кг. В результате из растительного сырья с относительно невысокой удельной теплотой сгорания удается получить жидкое топливо с высокой удельной теплотой сгорания, но соответственно, меньшее его количество в сравнении с количеством исходного сырья.



Рисунок 3. Энергетический и материальный балансы процесса медленного пиролиза

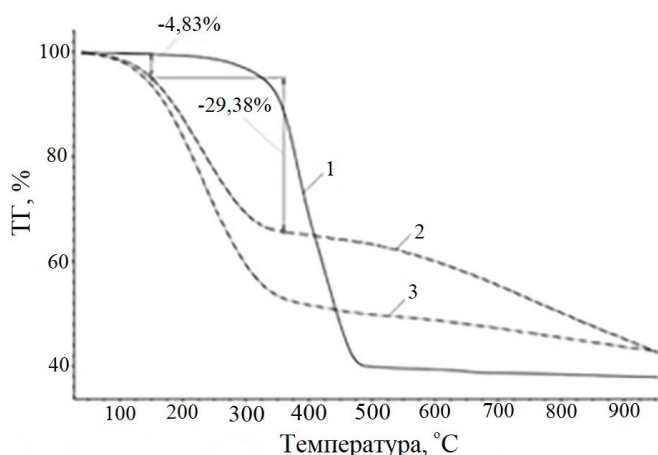
Таким образом, предлагаемый процесс позволяет получать топливо с высоким энергетическим потенциалом из менее калорийного топлива за счет концентрации энергетического потенциала в меньшем количестве вещества.

Дополнительно совместный пиролиз растительного масла с опилом позволяет получить более ценное топливо вследствие наличия в нем изоалканов. Предложенное техническое решение позволяет из растительного возобновляемого сырья синтезировать высокоэнергетическое бескислородное жидкое топливо, идентичное по своему химическому составу жидкому топливу ископаемого происхождения, используемому в настоящее время для автомобильных двигателей.

В пятой главе описан совместный пиролиз растительного масла и отработанной резины автомобильных покрышек с синтезом битумоподобного продукта. Растительное масло, в том числе отработанное, можно рассматривать, как потенциальный возобновляемый ресурс, который может заменить нефть. Выше, на примере жидкого топлива было показано, что растительное масло может быть сырьем для производства легких нефтепродуктов, аналогичных по составу бензину и дизельному топливу. Однако спектр углеводородов, производимых из ископаемой нефти, включает тяжелые продукты, которые пользуются высоким спросом на рынке и производство которых из возобновляемого сырья тоже представляет собой экологическую задачу.

Совместный пиролиз осуществляли со смесью компонентов при массовом соотношении резина:масло 76:24. Процесс проводили в реакторе, представляющем собой стальную реторту, при 530 °С времени процесса 90 минут с массой сырья 20,0 г. По завершению пиролиза давление внутри реактора составляло 2,3÷2,5 МПа. Полученный в результате совместного пиролиза растительного масла и резиновых гранул продукт представляет собой густую маслянистую черную смолу. Образование значительного количества олигомеров было подтверждено методом термогравиметрии.

На рисунке 4 представлены термогравиметрические кривые, полученные в инертной атмосфере аргона. Исследована исходная резина (образец 1), подвергнутая



пиролизу под давлением резина (образец 2), а также продукт совместного пиролиза под давлением растительного масла и резины в отношении (масс.) 24:76 (образец 3). В продукте совместного пиролиза наблюдается возрастание доли летучих низкомолекулярных веществ, что связано с сохранением продуктов в зоне реакции и соответствующим углублением крекинга. Однако в присутствии растительного масла процесс разрушения полимеров резины протекает еще более интенсивно, и доля летучих соединений возрастает более

существенно, что может быть объяснено ускорением радикальных процессов деструкции под воздействием кислородсодержащих радикалов, продуцируемых растительным маслом.

Для всех исследованных образцов выявлено образование твердого, не перегоняемого остатка в количестве 38÷42 масс.%, который имеет внешний вид черного коксового материала и вероятно состоит из пироуглерода и оксидных наполнителей в виде оксидов цинка и кремния, содержащихся в исходной резине. Очевидно, что при термообработке полимерные молекулы резины подвергаются деполимеризации, что сопровождается синтезом более низкомолекулярных углеводородов, а наличие в системе кислородсодержащего соединения в виде растительного масла способствует образованию свободных радикалов, разрыву полимерных молекул.

Химическая совместимость полученных продуктов пиролиза и резиновых гранул с битумом определена на основании растворимости в толуоле. Доля образовавшейся конденсированной фазы в случае совместного пиролиза под давлением масла и резины оказалась сопоставима к долей конденсированной фазы при пиролизе индивидуального растительного масла. Однако доля фракции, растворимая в толуоле, оказывается значительно большей в случае совместного пиролиза. Очевидно, что совместный пиролиз резины с растительным маслом приводит к более глубокой девулканизации резины и существенно большей деструкции полимерных молекул. Это предположение о более глубоком протекании процессов деструкции резины в присутствии растительного масла подтверждены результатами анализа ЯМР, продемонстрировавшие ускоренный рост в 1,3 раза доли алифатических атомов углерода при одновременном снижении в 1,5 раза доли атомов ароматического углерода. Поэтому в процессе совместного пиролиза под давлением происходит деструкция трехмерной структуры резины, крекинг образовавшихся продуктов, а полученная композиция состоит из олигомеров и более коротких молекул, в результате чего оказывается растворимой в толуоле и совместимой с битумом. Хроматомасс-спектрометрический анализ экстрагированного толуолом продукта пиролиза чистой резины и совместного пиролиза растительного масла и резины подтвердил данные предположения.

Помимо выявленного средства химического строения продукта, полученного совместным пиролизом под давлением масла и резины по отношению к битуму, обнаружено глубокое диспергирование нерастворимых в битуме и толуоле частиц полученного продукта.

Предложенный в данном исследовании метод совместного пиролиза под давлением масла растительного происхождения и резины отработанных автомобильных покрышек можно рассматривать не только перспективным направлением снижения экологической нагрузки от размещения на полигонах этих видов отходов, но и как решение по замене такого тяжелого нефтяного продукта, как битум, на аналог, синтезированный из возобновляемого сырья.

Шестая глава посвящена практической реализации предложенных технических решений. Предложенные технические решения переработки растительного масла в востребованные нефтехимические продукты реализованы на практике при утилизации отработанного растительного масла с получением опытных партий печного топлива и модификатора битума.

На основе полученных экспериментальных данных о возможности переработки отработанного растительного масла в углеводородное топливо спроектирован, изготовлен и испытан пилотный реактор периодического действия, объемом 160 литров. Процесс проводили при 450 ± 10 °С при постоянном давлении в реакторе $3,5 \pm 0,2$ МПа. Процесс прекращали после начала снижения давления, после 2,0-2,5 часов после начала процесса. За время испытаний было проведено пять циклов пиролиза, переработано суммарно 464 кг отработанного растительного масла. В результате получили 292 кг топлива при средней конверсии процесса 63%. За время испытаний в ректоре образовалось 3,8 кг коксового остатка, что составляет 0,82% от исходного сырья.

Полученное топливо показало соответствие свойств печному топливу по ТУ 0251-002-78891477-2016 и применимость для хозяйственно-бытового назначения, о чем получен соответствующий акт. При средней стоимости на рынке печного топлива 48,0 руб/кг и конверсии 63%, расчетный экономический эффект от переработки отработанного растительного масла в печное топливо составляет 30,24 руб/кг.

На основе полученных экспериментальных данных о возможности совместной переработки отработанного растительного масла с резиновой крошкой отработанных автомобильных покрышек выпущена опытная партия модификатора битума. Процесс проводили в пилотном реакторе непрерывного действия, представляющего собой двухшнековый экструдер с электрообогревом реакционной зоны.

Термическую обработку резиновых гранул фракции 1÷3 мм под давлением осуществляли совместно с отработанным растительным маслом (код ФККО 73611001314) в двухшнековом экструдере при соотношении резиновой крошки и масла 76:24 масс. Температура в реакционной зоне поддерживалась на уровне 360 ± 10 °С, время пребывания составляло 18 ± 1 минут.

Получена опытная партия модификатора битума массой 15,6 кг. Для приготовления мастики полученный модификатор битума добавляли при температуре 220°C при перемешивании к битуму нефтяному дорожному БНД в количестве 20 масс. %. В результате был получен модифицированный битумный продукт в количестве 78,0 кг. Из полученного модифицированного битумного продукта изготовлено 156 кг битумной мастики.

Полученная битумная мастика была использована для гидроизоляции подземного резервуара. Полученная мастика показала высокую адгезию к металлической поверхности и хорошие гидроизоляционные свойства.

По результатам испытаний составлен акт и исходные данные приняты к проектированию установки утилизации отработанных растительных масел и резиновой крошки.

При производстве модификатора битума доля отработанного растительного масла в сырьевой смеси составляет 24 масс. %. Исходя из средней стоимости на рынке аналогично модификатора битума в 310 руб/кг, можно рассчитать, что экономический эффект от переработки отработанного растительного масла по предлагаемой технологии составляет 74,4 руб/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Отходы растительных масел в процессе термической обработки претерпевают существенные изменения физико-химических свойств, не могут быть возвращены в исходное состояние, представляют геоэкологическую опасность и требуют утилизации. Эколого-экономическая эффективность утилизации отходов растительных масел обусловлена предотвращением платы за размещение отходов растительных масел на законных полигонах и получением продуктов с высокой добавочной стоимостью. Отработанные растительные масла представляют ценность, как вторичный ресурс, вследствие возможности конкурировать на рынке сырья с ископаемой нефтью. Известны технические решения по замене ископаемого сырья на растительное, которые основаны не на сглаживании недостатков кислородсодержащих углеводов растительного происхождения, а на принципиальном устранении основной проблемы растительного сырья – на удалении атомов кислорода из молекул.

2. Отходы растительного масла следует рассматривать, как возобновляемый материальный ресурс, пригодный для синтеза на его основе углеводородного жидкого топлива с невысоким содержанием связанного кислорода и тем самым способного заменить в перспективе ископаемое невозобновляемое нефтяное сырье. Для переработки триглицеридов растительных масел предложено применять процесс

медленного пиролиза под давлением, приводящий к деоксигенезу сырья и позволяющий синтезировать в качестве основных продуктов алканы C8-C31, с преобладанием C15 и C17. Кислородсодержащие соединения в продукте фиксируются в следовых количествах. В результате улучшаются такие потребительские свойства жидкого топлива, как теплота сгорания и вязкость. Исследованное техническое решение имеет высокие перспективы для замены жидкого топлива, синтезируемого в настоящее время из невозобновляемого нефтяного сырья, на продукт переработки отходов растительных масел в качестве ресурсосберегающего и возобновляемого сырья.

3. Введение в сырьевую смесь с растительным маслом отходов древесины можно рассматривать, как расширение возобновляемой сырьевой базы синтеза жидкого топлива и одновременно снижение нагрузки на объекты окружающей среды по причине дополнительной утилизации древесных отходов. Совместный пиролиз растительного масла с опилом позволяет не только расширить сырьевую базу возобновляемого сырья, но и получить более ценное топливо с наличием изоалканов.

4. Установлено, что растительное масло может быть утилизировано совместным пиролизом с резиновой крошкой отработанных резиновых покрышек с получением модификатора битума.

5. На основе полученных экспериментальных данных был спроектирован, изготовлен и испытан периодический пиролизный реактор, в котором было переработано 464 кг отработанного растительного масла. В результате испытаний синтезировано 292 кг топлива при средней конверсии процесса 63%.

На основе полученных экспериментальных данных о возможности совместной переработки отработанного растительного масла с резиновой крошкой отработанных автомобильных покрышек была произведена в пилотном реакторе непрерывного действия шнекового типа опытная партия модификатора в количестве 15,6 кг.

При существующих рыночных ценах на печное топливо и модификатор битума расчетный экономический эффект от переработки каждого килограмма отработанного растительного масла в первый продукт составляет 48,0 рублей и второго 74,4 рубля.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях и в изданиях, приравненных к ним

1. Ketov A., Sliusar N., Tsybina A., Ketov I., **Chudinov S.**, Krasnovskikh M., Bosnic V. Plant Biomass Conversion to Vehicle Liquid Fuel as a Path to Sustainability //

Resources. - 2022. - 11 (8). - 75 (Web of Science).

2. Красновских М.П., **Чудинов С.Ю.**, Слюсарь Н.Н., Пугин К.Г., Вайсман Я.И. Производство наноструктурного модификатора битумов при переработке автомобильных покрышек // Нанотехнологии в строительстве. - 2022. - Т. 14. - № 6. - С. 501–509 (Web of Science).

3. **Чудинов С.Ю.**, Красновских М.П., Слюсарь Н.Н., Вайсман Я.И., Коротаяев В.Н., Кетов А.А. Синтез бескислородного жидкого топлива медленным пиролизом растительного сырья под давлением // Экология и промышленность России. - 2023. - Т. 27. - № 3. - С. 28–32 (Web of Science).

4. **Чудинов С.Ю.**, Мокрушин И.Г., Кетов А.А. Ресурсосберегающая технология замены нефтяного сырья на продукт деоксигенеза растительного масла // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2024. - № 3(318). - С. 58–66 (ВАК, К2).

Другие публикации по теме диссертации:

1. **Чудинов С.Ю.**, Красновских М.П., Кетов А.А. Переработка отходов в жидкие топлива медленным пиролизом под давлением // Материалы всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь, 28–29 апреля 2022 г. - Т.1. - С. 131-136.

2. **Чудинов С.Ю.**, Красновских М.П., Кетов А.А. Деоксигенирование растительного сырья для получения жидкого топлива // Межвузовский международный конгресс «Высшая школа: научные исследования», Москва, 10 ноября 2022.- Часть 2.- С. 101-106

3. **Чудинов С.Ю.** Техничко-экономическая оценка технологических путей переработки полимерных отходов // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. – 2023. – № 1. – С. 26–33.

4. **Чудинов С.Ю.**, Кетов А.А. Ресурсосберегающая технология утилизации отработанных растительных масел // Сборник статей Всероссийской научно-образовательной конференции с международным участием «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности 2024», Казань, 16-17 апреля 2024.- С. 598-602.