

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

ЧУДИНОВ СЕРГЕЙ ЮРЬЕВИЧ

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

1.6.21. Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Кетов Александр Анатольевич

Пермь – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОТРАБОТАННЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА КАК ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЙ РЕСУРС УГЛЕВОДОРОДОВ	11
1.1. Отходы растительных масел	14
1.1.1. Геоэкологическая опасность отходов растительных масел	15
1.1.2. Объемы образования отработанных растительных масел	17
1.2. Ресурсосбережение в энергетике при использовании растительных масел	20
1.2.1. Углеводороды нефти, как не возобновляемый ресурс	21
1.2.2. Биометан	24
1.2.3. Биоэтанол	25
1.2.4. Растительные масла	28
1.2.5. Эфиры карбоновых кислот и метилового спирта	31
1.3. Растительные масла, как сырье для замены различных нефтепродуктов	34
1.3.1. Триглицериды растительных масел, как основа для переэтерификации	35
1.3.2. Растительные масла как сырье для бескислородных углеводородов	40
1.3.3. Переработка растительных масел в аналоги тяжелых нефтепродуктов	43
1.4. Техничко-экономическая оценка переработки отходов растительных масел	46
1.4.1. Размер платы за размещение отходов растительных масел на законных полигонах	46
1.4.2. Переработка отходов растительных масел в топливо	47
1.5. Выводы по главе	49
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	52
2.1. Материалы	52
2.2. Приборы и оборудование	52

ГЛАВА 3. ДЕОКСИГЕНЕЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА ПРИ МЕДЛЕННОМ ПИРОЛИЗЕ	55
3.1. Пиролиз растительных масел в неизотермических условиях	55
3.2. Изотермический пиролиз растительного масла под давлением	56
3.3. Выводы по главе	64
ГЛАВА 4. ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ ДРЕВЕСИНЫ	66
4.1. Пиролиз растительного масла в присутствии древесины	70
4.2. Материально-энергетический баланс процесса	74
4.2. Выводы по главе	78
ГЛАВА 5. ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ РЕЗИНЫ ОТРАБОТАННЫХ ПОКРЫШЕК	80
5.1. Растительное масло в совместном пиролизе с резиной	86
5.2. Совместимость битума и продукта совместного пиролиза масла и резины	88
5.3. Выводы по главе	97
ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ АПРОБАЦИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОСТРЕБОВАННЫХ ПРОДУКТОВ	98
6.1. Испытания утилизации отработанного растительного масла в жидкое топливо	98
6.2. Испытания утилизации отработанного растительного масла в модификатор битума	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	104
Приложение 1	121
Приложение 2	122
Приложение 3	123

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Оработанные 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, оработанные растительные масла представляют геоэкологическую угрозу для окружающей среды.

Между тем, оработанные 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 оработанных 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. Манни, Х.И. Лоизидоу, 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 C₈-C₃₁ 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.

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°С 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.

Установлено, что при утилизации совместным пиролизом растительного масла с резиновой крошкой отработанных покрышек при 530 °С и давлении до 2,3-2,5 МПа в течение 90 минут в полученном модификаторе битума снижается доля ароматически 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.

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.

Личный вклад автора заключается в постановке задачи исследования и ее конкретизации, применительно к постановке экспериментов и систематизации полученных экспериментальных данных, в поиске и анализе литературных данных, подготовке совместно с соавторами публикаций. Выносимые на защиту научные результаты автор получил лично.

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.

На защиту выносятся положения:

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 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, выводов, списка литературы и трех приложений. Материалы диссертации изложены на 123 стр., включают 14 рисунков, 11 таблиц и 136 библиографических ссылок.

ГЛАВА 1. ОТРАБОТАННЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА КАК ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЙ РЕСУРС УГЛЕВОДОРОДОВ

Отработанные растительные масла считаются малоопасными отходами четвертого класса опасности. Согласно действующему законодательству России, отработанное растительное масло не должно выбрасываться вместе с твердыми бытовыми отходами на открытые полигоны. Сброс масел в канализацию также запрещен. Процесс биодegradации отработанных растительных масел в естественных условиях превышает несколько лет и сопровождается вторичным загрязнением поверхностных вод и воздушного бассейна. Поэтому единственным выходом является утилизация отработанных растительных масел с их переработкой в востребованные продукты.

В настоящее время наиболее широко распространенным методом утилизации растительных масел является их сжигание, при котором в полной мере может быть использован их энергетический потенциал. При таком подходе масла либо добавляются к существующему топливу, либо их предварительно превращают в биодизель реакцией переэтерификации с метиловым спиртом. Оба известных технических решения являются неэффективными в условиях России, потому что присутствие в топливе растительного масла или его производных в виде метиловых эфиров резко повышает вязкость топлива и его температуру застывания, что, в свою очередь, осложняет его применение в российских климатических условиях.

В условиях постоянного возрастания техногенной нагрузки на территории урбанизированных территорий, утилизация отходов растительных масел непосредственно на полигонах ТКО в качестве вторичного сырья для производства востребованных продуктов приобретает особую значимость. Принимая во внимание экологическую опасность для объектов окружающей среды хранения и размещения на полигонах отработанных растительных масел, как отходов пищевой промышленности и сельского хозяйства, остро стоит

задача создания экологически чистой технологии их переработки, с сохранением ресурсного потенциала.

Во многих странах растительные масла, причем не только отработанные, но и первичные, служат сырьем для изготовления биотоплива. Этот факт свидетельствует о том, что потенциально растительные масла можно рассматривать, как аналог минеральной нефти с точки зрения сырьевого ресурса для углеводородных продуктов. Поэтому утилизация отработанных растительных масел с получением углеводородных продуктов, производимых обычно из нефти, может обсуждаться, как путь замены невозобновляемых ресурсов на возобновляемые.

Первые попытки в этом направлении производились, начиная с первой половины прошлого века, однако связаны они были преимущественно с этиловым спиртом и его биохимическим производством. Показано, что растительные масла, как возобновляемое сырье растительного происхождения, к настоящему времени заняли преимущественное положение на рынке возобновляемого сырья для производства жидких топлив.

Для нефтегазового комплекса задача перехода на возобновляемое сырье может быть решена заменой минеральных источников углеводородов на сырье растительного происхождения, которое не только является возобновляемым ресурсом, но и снижает воздействие на объекты окружающей среды, производимое разработкой нефтегазовых месторождений. В качестве источников растительных масел можно рассматривать первичное производство масел сельскохозяйственными предприятиями и предприятия пищевой промышленности, которые должны утилизировать отработанные масла по экологически безопасным технологиям.

Растительные масла по своему химическому строению являются триглицеридами жирных кислот, поэтому, как любые сложные эфиры, имеют в своем составе гетероатомы связанного кислорода. Это обстоятельство неизбежно снижает теплоту сгорания растительных масел в сравнении с бескислородными соединениями. Дополнительно осложняет использование

растительных масел вместо нефтепродуктов, полученных из минеральной нефти, такие характеристики, как высокие вязкость и температура замерзания, высокая коррозионная активность, склонность к осмолению и невысокий срок хранения. Поэтому для частичного улучшения свойств растительных масел применяется переэтерификация, то есть замена в ложном эфире трехатомного спирта глицерина на одноатомный спирт, преимущественно метанол. Однако такое преобразование незначительно улучшает потребительские свойства продукта и не позволяет ему эффективно замещать нефтепродукты минерального происхождения.

Растительные масла, производимые из различных растительных сырьевых источников, имеют отличия в составе жирных кислот, но, применительно к синтезу из них углеводородов для топлива, как замены нефтепродуктов, эти отличия не имеют существенного значения. Более ощутима для производства нефтепродуктов из растительных масел отмечаемая многими исследователями этическая проблема переработки пищевого сырья в технические продукты в условиях недостатка пищевых продуктов в развивающихся странах. Однако данная проблема становится неочевидной при использовании в качестве сырья непригодных масел. Производство непригодных масел, помимо решения этической проблемы, позволяет увеличивать урожайность и производительность без ограничений строгими пищевыми стандартами. В результате себестоимость производимых из таких растительных масел нефтепродуктов может оказаться сопоставимой, при определенных условиях, себестоимости нефтепродуктов, произведенных из минеральной нефти.

Поэтому замена нефтехимического сырья минерального происхождения на растительные масла должна быть рассмотрена с различных сторон, но принципиально возможна и должна быть рассмотрена с точки зрения концепции устойчивого развития и перехода на возобновляемые ресурсы.

1.1. Отходы растительных масел

Пищевые масла являются неотъемлемой частью процесса жарки. В процессе жарки масло нагревается на воздухе и в присутствии света в температурном интервале 160-200 °С в течение относительно длительного периода времени. По соображениям экономии одно и то же масло используется многократно или непрерывно. Как правило, в общественных ресторанах обжаривание производится в одном и том же масле в течение нескольких дней; однако при домашнем обжаривании жир заменяется через несколько недель. Очевидно, что условия, используемые для жарки, вызывают серьезные физические и химические изменения в масле, которые отличаются для различных масел в соответствии с их происхождением и условиями обработки. В процессе обжаривания происходит изменение некоторых физических характеристик масла [1], таких, как возрастание вязкости и удельной теплоемкости, а также изменение величины поверхностного натяжения, потемнение и рост склонности к образованию пены. Исследования масла для жарки показывают [2], что во время жарки в основном происходят три типа реакций: термолитиз, окисление и гидролиз.

В ходе этих процессов происходят следующие химические преобразования [3]. Термолитические реакции протекают в отсутствие кислорода при высоких температурах. Нагрев без присутствия кислорода до температур сверх 180 °С триглицеридов, которые составляют основную массу растительного масла, приводит к синтезу не содержащих связанного кислорода соединений, таких, как ненасыщенные алканы и алкены, а также разнообразных веществ, содержащих связанный кислород, таких, как кетоны, преимущественно симметричных, а также низкомолекулярных жирных кислот. Деоксигенез протекает с образованием оксидов углерода (II) и (IV) в которых и удаляется связанный кислород. В дальнейшем ненасыщенные жирные кислоты димеризуются, образуя насыщенные димеры, дегидродимеры и полициклические вещества. Для глицеридов часто наблюдаются эти процессы между ацильными группами одной молекулы глицерида.

Ненасыщенные жирные кислоты обычно вступают в окислительные реакции по свободнорадикальному механизму при участии молекулярного кислорода и формированием гидропероксидов, как первичных продуктов, образующих впоследствии в ходе реакции большое разнообразие других соединений. Алкоксильные радикалы разрушаются с получением таких соединений, как полуальдегиды, альдегиды, кислоты и углеводороды. В присутствии избытка кислорода. Пероксильные и алкоксильные радикалы при избытке кислорода часто образуют димерные и олигомерные вещества.

В процессе приготовления пищи всегда присутствуют значительные количества водяного пара, что приводит к протеканию гидролитических процессов [4]. Гидролитическое разложение триглицеридов приводит к образованию диглицеридов, моноглицеридов, глицерина и свободных жирных кислот.

Таким образом, отработанные растительные масла по своему химическому строению и воздействию на окружающую среду существенно отличаются от исходных масел. В соответствии с санитарными нормами отходы растительных масел недопустимо сливать в канализацию и размещать на полигонах ТКО. Складирование этих отходов на полигонах создает дополнительные проблемы вследствие биоразложения, а также привлечения насекомых и грызунов. Поэтому отработанные масла подлежат сдаче на специализированные предприятия для дальнейшей утилизации.

1.1.1. Геоэкологическая опасность отходов растительных масел

По своему происхождению растительные масла, подлежащие утилизации, имеют два источника. Часть растительных масел оказывается непригодны к использованию утратили потребительские свойства после окончания срока хранения либо вследствие ненадлежащих условий хранения, второй тип масел образуется в результате использования в пищевой промышленности для жарки.

Первый тип отходов растительных масел поступает на полигоны ТКО для утилизации в незначительных количествах. Такие масла в соответствии с

Федеральным классификационным каталогом отходов имеют код 40121011315, как пищевая масложировая продукция из растительных жиров, утратившая потребительские свойства.

Основная часть поступающих на утилизацию растительных масел поступают с предприятий пищевой промышленности и представляют собой отработанные в процессе жарки масла. В соответствии с Федеральным классификационным каталогом отходов им присвоены коды 73611111324 - отходы фритюра на основе растительного масла или 73611001314 - масла растительные отработанные при приготовлении пищи.

Обычно отработанные растительные масла принято считать отходами четвертого класса опасности, таким образом относя их к малоопасным отходам. Тем не менее, известны работы [5], авторы которых по результатам токсикологического исследования водных вытяжек из отходов растительных масел по воздействию на дафнии (*Ceriodaphnia affinis*), как стандартный общепринятый тест-объект относят эти отходы к третьему классу опасности.

В любом случае, пищевое масло, недопустимое к дальнейшему применению, запрещено к сливу в канализацию и должно быть передано на переработку и утилизацию в соответствии с пунктом 8.16. Санитарно-эпидемиологических правил СП 2.3.6.1079-01 «Санитарно-эпидемиологические требования к организациям общественного питания, изготовлению и оборотоспособности в них пищевых продуктов и продовольственного сырья» (утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 6 ноября 2001 г.) (с изменениями от 1 апреля 2003 г.).

В соответствии со статьей 3 (пункт 2) Федерального закона № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления», варианты регулирования государством обращения с отходами имеют приоритеты в следующей последовательности: – максимальное использование исходных сырья и материалов; – предотвращение образования отходов; – сокращение образования отходов и снижение класса опасности отходов в источниках их образования; – обработка отходов; – утилизация отходов; – обезвреживание отходов. В соответствии с этим,

разработка и совершенствование технических решений по утилизации на полигонах ТКО отходов масел растительного происхождения во вторичные востребованные продукты, можно считать приоритетным решением.

Для анализа технических решений по утилизации отработанных масел растительного происхождения следует определить объемы их ежегодного образования, как возобновляемого ресурса.

1.1.2. Объемы образования отработанных растительных масел

Во всем мире ежедневно на предприятиях пищевой отрасли: в кафе, ресторанах, предприятиях быстрого питания генерируются значительные объемы отработанного растительного масла. Так в Китае ежегодно потребляется почти 22 миллиона тонн пищевых масел, из которых часть входит в состав пищи, но ежегодно более 4,5 миллионов тонн представляет собой отработанное пищевое масло, подлежащее утилизации, которое предполагается собирать и утилизировать [6]. При этом по расчетам всего два миллиона тонн вторичного растительного масла гарантировали бы бесперебойную работу всех существующих линий по производству биодизельного топлива.

Количество отходов растительного масла, образующихся в разных странах различно, и зависит от географических и социальных условий конкретной территории. Так для ЕС ежегодное количество отработанного растительного масла в год оценивается в 700-1000 тысяч тонн [7]. В среднем в Соединенных Штатах ежегодно производится 9 фунтов (4,1 кг) отработанного масла на человека [8]. В Канаде производится примерно 120 000 тонн отработанного масла в год [9].

В соответствии с другими источниками [10] в таких густонаселенных странах, как Китай, Соединенные Штаты Америки, Индия и Япония, приблизительный объем производства отработанных растительных масел ежегодно составляет 5,6 млн тонн, 1,2 млн тонн, 1,1 млн тонн и 0,57 млн тонн, соответственно. В Бразилии ежегодно выбрасывается около 9 миллиардов литров отработанных растительных масел. В странах ЕС образуется масел более

21 млн тонн в год, в то время как только 11,6 млн тонн в год было переработано в биодизельное топливо.

В России значительно слабее развита сеть быстрого питания и использование растительных масел для жарки. Тем не менее, оценить масштабы образования отработанных растительных масел можно на примере Омской области. По открытым данным сети Интернет [11] за 2020 год в области образовалось 150 тонн суммарно масел растительных, отработанных при приготовлении пищи (код ФККО 73611001314), и отходов фритюра на основе растительного масла (код ФККО 73611111324).

Население Омской области по данным Федеральной службы государственной статистики по Омской области население области составляет 2,0 млн человек [12]. Вышеизложенные данные сведены в таблицу 1.1.

Очевидно, что объемы образования отработанных растительных масел в России не соответствуют общемировой статистике и не попадают в статистическую отчетность. Однако представляется логичным оценить количество образующихся отработанных растительных масел на основании общего потребления пищевых растительных масел.

Потребление растительного масла в пищу всегда намного превышает количество образовавшихся отходов. Так, по данным [13] для США потребление растительного масла на человека в год 40,3 кг, для Канады – 30,0 кг. Для Китая годовое потребление пищевого растительного масла составило 37,64 миллиона тонн [14], что соответствует годовому потреблению на человека 25,6 кг.

Сопоставление данных по потреблению пищевых масел и зафиксированных отходов этих масел позволяет заключить, что доля пищевых масел, подлежащих утилизации, от общего количества потреблённых масел для США составляет $4,1 \cdot 100 / 40,3 = 10,2\%$, для Канады $3,1 \cdot 100 / 30,0 = 10,3\%$ и для Китая $3,0 \cdot 100 / 25,6 = 11,7\%$. Поэтому, несмотря на различия в культурном и географическом положении указанных стран, доля отработанных масел от их исходного количества является величиной постоянной и составляет 10-12%.

Таблица 1.1 - Объемы образования отработанных растительных масел

Территория	Годовое количество, тыс.тонн	Население, млн.чел	Образование отработанного масла, кг/(год*чел)
Китай	4500	1470	3
ЕС	850	448	1,9
США	1360	333	4,1
Канада	120	38,9	3,1
Омская область РФ	0,15	1,8	0,08

В России по данным авторов [15] потребление растительных масел в пищевых целях составляет 20,3 кг на человека в год. Самым популярным остается подсолнечное масло, на юге также распространено кукурузное, на востоке страны — соевое, на северо-западе - льняное. Если принять вышеописанное предположение о постоянстве доли отработанных масел от всего объема потребленных масел постоянной величиной 10-12%, то можно утверждать, что на каждого человека в год в стране образуется 2,0-2,4 кг отработанных растительных масел. Эта величина представляется более реалистичной в свете статистических данных Таблицы 1.1. В этом случае для Омской области реальное количество образующихся отработанных растительных масел составляет 3,6-4,3 тыс.тонн, что более, чем в двадцать раз превышает указываемую в отчетах величину.

Для других субъектов федерации отчетность по отходам растительных масел отсутствует, но ее можно ориентировочно определить на основании численности населения. Так для Пермского края с населением в 2,5 млн. человек образование отработанного растительного масла можно оценить в 5,0-5,8 тыс.тонн.

Используя эту величину, как базовую, можно рассчитать для конкретного субъекта федерации требуемую производительность оборудования для утилизации отработанного растительного масла в востребованный продукт. С

необходимостью переработки отработанных масел в востребованный на рынке продукт связана и отмеченная выше особенность отсутствия этого вида отходов в общей статистике. Необходимость платить за сбор и утилизацию отработанного растительного масла вынуждает потребителей незаконного сброса масел в канализацию или на грунт. В случае синтеза из отработанных растительных масел востребованных продуктов и отношения к ним, как к ценному ресурсу, возможно установление закупочных цен на данный вид отходов и успешное решение проблемы их утилизации.

1.2. Ресурсосбережение в энергетике при использовании растительных масел

Солнечные и ветряные источники энергии широко известны и относятся к источникам возобновляемого типа, однако их существенным недостатком является невозможность обеспечения энергетического потока высокой плотности. Из этого обстоятельства прямо следуют существенные ограничения по использованию таких источников энергии в транспортных средствах. Электромобили же, по сути, не имеют собственных генераторов энергии, а используют аккумулярованную энергию. Действительно, плотность энергии минеральных конденсированных источников энергии, таких как уголь и нефть, измеряется в единицах энергии на единицу объема или энергии на единицу массы, в то время как солнечные, ветровые и гидроэлектрические источники оцениваются в единицах мощности на единицу площади [16]. Энергетическая плотность нефти составляет от 35 до 45 гигаджоулей (10 000 кВт·ч) на кубический метр. Наше солнце постоянно поставляет на землю от 1300 до 1400 ватт энергии на квадратный метр [17]. Ватт мощности эквивалентен одному джоулю энергии в секунду. Поэтому плотность солнечной энергии составляет 1,5 микроджоуля на кубический метр, что более чем в двадцать квадриллионов раз меньше, чем у нефти. Плотность энергии человека составляет приблизительно 1000 Дж/м³, в то время как другие неисчерпаемые источники, такие как ветер и приливы, имеют плотность энергии от 0,5 до 50 Дж/м³.

Поэтому расширение производства возобновляемой энергии не может заменить углеводородное топливо в высокоэффективных энергогенераторах. Особенно это касается транспортных средств, нуждающийся в источниках с высокой плотностью энергии. Плотность энергии, портативность и характеристики безопасности являются важными характеристиками источника энергии, которые определяют его пригодность для применения в автомобилестроении и авиастроении. Количество бортовой энергии определяет грузоподъемность и дальность полета транспортного средства, в то время как объемная и гравиметрическая плотности источника энергии определяют объем и вес бортового источника энергии соответственно. Благодаря своей высокой гравиметрической и объемной плотности энергии углеводородное топливо остается лучшим источником энергии для ракет и самолетов. Дорожные транспортные средства и внедорожники, а также морские суда также выигрывают от высокой энергетической плотности углеводородного топлива при длительных поездках с весом топливного бака $< 5\%$ от общей снаряженной массы транспортного средства и его полезной нагрузки (пассажиры или груз) [18].

Поэтому реакция глубокого окисления углеводородов до настоящего времени остается основой энергогенераторов, установленных на подавляющее большинство транспортных средств. В связи с этим, одним из путей обеспечения транспорта источником возобновляемой энергии является разработка жидких топлив на базе возобновляемого сырьевого ресурса в виде углеводородов. В этом смысле проблема является более широкой и включает вообще замену минерального нефтехимического сырья на сырье из возобновляемых источников.

1.2.1. Углеводороды нефти, как не возобновляемый ресурс

В последнее время в результате агрессивной разведке новых месторождений углеводородов происходит активный рост добычи невозобновляемого углеводородного минерального сырья, таких, как природный

газ и нефть. Согласно различным отчетам, в 2017 году мир достиг нового рекорда добычи нефти в 92,6 миллиона баррелей в день, что стало 8-м годом подряд увеличения добычи нефти в мире, при этом Соединенные Штаты Америки стали крупнейшим производителем нефти в 2017 году, впервые превысив 13 миллионов баррелей в день, в то время как в том же году Саудовская Аравия и Россия занимали второе и третье места в списке крупнейших нефтедобывающих стран с 12 млн баррелей в день и 11,3 млн баррелей в день соответственно [19]. Общее потребление нефти в 2018 году составляет 99,5580 млн баррелей в день, и при таких повышенных темпах потребления нефти общих запасов нефти в размере 1,66 трлн баррелей хватит на следующие 40-45 лет.

Объем мировых запасов нефти является дискуссионным вопросом, между сторонниками пика добычи нефти, которые считают, что добыча скоро сократится, и крупными нефтяными компаниями, которые говорят, что нефти хватит на десятилетия. Согласно данным других аналитиков [20], при использовании существующих и перспективных технологий разработки месторождений добыча нефти может продолжаться более 120 лет даже несмотря на уменьшение доли нефти в мировом энергетическом балансе за последние два десятилетия с 7,6 % до 30,1 %, нефть продолжает оставаться основным энергетическим ресурсом.

Предполагается [21], что рынок нефти может вскоре превратиться из рынка, ориентированного на спрос, в рынок с ограниченным предложением. Способность государств и компаний удовлетворять в будущем спрос на жидкое топливо зависит от быстрой и незамедлительной диверсификации ассортимента жидкого топлива, перехода на альтернативные энергоносители. Успешный переход экономике устойчивого развития будет оцениваться по адекватному снижению экологических и социальных издержек.

Истощение минеральных природных ресурсов и нарастающая угроза глобального изменения климата требуют пересмотреть приоритеты в ресурсосбережении и начать переход к возобновляемым энергетическим источникам взамен используемых в настоящее время невозобновляемых

источников топлива. Использование биомассы в качестве источника энергии требует оценки качества биомассы и экологических последствий цепочек поставок биоэнергии [22]. Биотопливо - это возобновляемый источник энергии, представляющий собой альтернативу использованию ископаемого топлива в транспортном секторе. Расширение использования биотоплива является потенциальным решением для достижения этой цели. Помимо перехода на возобновляемый ресурс, использование минерального топлива определяет стратегию отказа от использования минерального топлива [23] вследствие неизбежных выбросов углекислого газа в результате окисления ископаемого топлива в двигателях внутреннего сгорания и дизельных двигателях.

Отказ от традиционных двигателей, основанных на окислении жидких углеводородов, на самом деле является борьбой не с причиной, а со следствием, если принять во внимание тот факт, что жидкое топливо может быть получено из возобновляемых источников растительного происхождения. Однако вклад транспортного сектора в изменение климата, вызванное парниковыми газами, может быть резко снижен путем поощрения дальнейших исследований, направленных на экономичное коммерческое производство синтетического топлива, которое используется для питания двигателей внутреннего сгорания [24].

“Углеродный след” является следствием не используемой технологии генерации энергии, а результатом того, было ли топливо получено из ископаемого или из возобновляемого источника. Фактически, углеводородное топливо, получаемое из растительных источников, не влияет на углеродный баланс и является углеродно-нейтральным.

Исходя из изложенного, замена минерального нефтяного сырья на сырье биологического происхождения для синтеза топлив, или шире – для синтеза углеводородов, решает несколько экологических задач: открывает перспективы перехода к ресурсосбережению при переходе на возобновляемое сырье; снижает последствия выбросов минерального углерода и в перспективе снижает нагрузку на окружающую среду от добычи минерального углеводородного сырья.

Поэтому следует рассмотреть технические решения замены углеводородного минерального сырья на углеводородное сырье биологического происхождения.

1.2.2. Биометан

Наиболее технологически простым способом получения возобновляемых углеводородов для биотоплива является анаэробная ферментация растительной биомассы с получением метана. Однако на практике получается не чистый метан, а смесь, называемая «биогазом», представляющая собой смесь газов с высоким содержанием метана. Обычно доля базовых компонентов биогаза для метана составляет 60% и для оксида углерода (IV) 40% [25]. Дополнительно биогаз содержит различные примеси, такие, как оксид углерода (II), силоксаны и сероводород.

Получаемый метан является недорогим, экологически чистым и возобновляемым источником энергии. Применение производства биогаза быстро расширяется [26] как средства снижения воздействия органических биомасс на загрязнение окружающей среды. Для удаления этих элементов было разработано и используется в различных промышленных масштабах несколько технологий очистки биогаза, таких как очистка водой, аминная очистка, адсорбция с перепадом давления и мембранное разделение. Проблемы, связанные с этими методами, заключаются в высоком энергопотреблении, использовании дорогостоящих химикатов и высоких эксплуатационных расходах. Поэтому в настоящее время предпринимаются значительные усилия по совершенствованию конструкции существующих методов, а также разработке новых инновационных технологий модернизации, таких как криогенное разделение и биологическая модернизация.

Полученный в результате метаногенеза отходов метан используется в виде топлива, что способствует сокращению выбросов углекислого газа, дает социальные преимущества и повышает безопасность поставок [27].

Метан в настоящее время считается связующим звеном между существующей в настоящее время энергетикой на основе ископаемого топлива и желаемыми возобновляемыми источниками энергии, и, по прогнозам, эта использование метана будет играть важную роль в мировом энергетическом балансе [28].

Однако переработка метана в тяжелые углеводороды технически затруднена и затратна, тем не менее, технологически возможно превращать метан в другие виды углеводородного топлива, в том числе жидкие [29]. Попытки использовать непосредственно метан в качестве топлива для транспортных средств не находят широкого применения, что связано с его физико-химическими свойствами. Метан не сжигается при обычных температурах, а его хранение и транспортировка под давлением сопряжены с рядом технических трудностей. Поэтому потребители отдают предпочтение жидкому топливу. В этом направлении тоже имеется ряд технических решений.

1.2.3. Биоэтанол

Для получения устойчивой возобновляемой энергии в виде жидкого топлива хорошей идеей представляется энергоэффективная ферментация растительной биомассы в этанол. Одними из наиболее распространенных и дешевых, а потому и весьма перспективных, сырьевых ресурсов для получения биоэнергии, являются сельскохозяйственные отходы и отходы лесопромышленного комплекса. В перспективе эти отходы располагают огромным потенциалом для энергетики, как дешевый и массовый ресурс для синтеза альтернативного ископаемому углеводородного топлива. Биохимические способы переработки отходов растительного и животного происхождения в жидкое топливо представляются перспективными вследствие доступности технологического оформления, простоты обслуживания и невысокой стоимости сырья.

Биотопливо, получаемое из биомассы биохимическим путем, обычно представляет собой этиловый спирт различной чистоты. Поэтому исторически

первым массовым биотопливом был этанол. Использование этанола в Бразилии уходит своими корнями в 1930-е годы, когда топливо в форме безводного этанола впервые использовалось в качестве добавки к бензину. Введение этанола в качестве независимого топлива произошло в 1975 году, когда политика поощряла его использование в качестве стратегического ответа на нефтяные кризисы 1973 и 1979 годов и на снижение мировых цен на сахар [30]. Значительный рост спроса на новое топливо наблюдался во второй половине 1970-х и на протяжении 1980-х годов. Позже спрос на этанол рухнул из-за снижения цен на нефть, повышения цен на сахар на международном рынке и прекращения государственной поддержки программы по производству этанола.

В настоящее время этанол обычно используется в качестве добавки к биотопливу для бензина. Он наиболее популярен в Бразилии, Соединенных Штатах и Европе [31]. Бразилия считается страной с устойчивой экономикой, основанной на биотопливе, с 2006 года. В апреле 2008 года этанол стал вторым по объему потребления жидким топливом, используемым для транспортных целей в Бразилии, после дизельного топлива. Этот факт хорошо демонстрирует текущие тенденции в потреблении топлива в Бразилии и отражает растущую важность этанола в имеющемся топливном балансе [32]. Увеличение потребления этанола в значительной степени объясняется определенными факторами рынка, наиболее заметными из которых являются растущие продажи транспортных средств на «гибком» топливе (flex-fuel) и относительное ценовое преимущество этанола перед бензином в период топливных кризисов. Однако, несмотря на влияние рыночных сил, распространение этанола в Бразилии также является положительным ответом на ряд инициатив, ориентированных на политику, включая расширение производственных мощностей, которое успешно превратило колониальное культивирование сахарного тростника в самый выдающийся пример применения биотоплива в мире [33].

Однако широкое использование этанола в качестве топлива несет ряд проблем. Так установлено [34], что рост доли этилового спирта в топливе влечет за собой существенные изменения таких характеристик, как растворимость и

полярность топлива. В свою очередь, такие изменения негативно влияют на растворимость стандартных присадок, применяемых для предотвращения отложений. В результате топливо с высоким содержанием этанола в своем составе подвержено росту отложений на таких элементах, как камеры сгорания, впускные и выпускные клапаны, а также на топливных форсунках. В результате образования отложений на различных элементах двигателя существенно изменяются его эксплуатационные параметры.

Вызывает озабоченность и технология сбраживания сахаров, лежащая в основе производства биоэтанола. Традиционные культуры, такие как кукуруза и сахарный тростник, не в состоянии удовлетворить глобальный спрос на производство биоэтанола из-за их основной ценности в качестве продуктов питания и кормов. Поэтому в качестве альтернативного сырья рассматриваются лигноцеллюлозные вещества, такие как отходы сельскохозяйственного производства [35]. Однако технология осложняется ограничениями, связанными с транспортировкой и переработкой биомассы, а также необходимостью применения эффективных процессов предварительной лигноцеллюлозного сырья для максимальной делигнификации сырья.

Биоэтанол, получаемый по классическому биохимическому процессу приводит к образованию значительного количества жидких отходов в виде барды, которая не имеет эффективных методов утилизации. У нас в стране и за рубежом практически единственным методом ее переработки считается производство кормовых дрожжей и добавок из твердой фазы, а составляющая более 90 % жидкая фаза загрязняет объекты окружающей среды, оставаясь невостребованной [36].

Комплекс проблем, связанный с производством и применением биоэтанола, побуждал исследовать иные жидкости для замены минерального топлива. Поэтому после успешного вхождения в Бразилии биоэтанола, как транспортного топлива в первой половине двадцатого века, приоритет в расширении тематики топлив на основе растительного сырья перешел к растительным маслам.

1.2.4. Растительные масла

Известно, что практическое использование [37] в качестве топлива для двигателей было успешно продемонстрировано Рудольфом Дизелем в 1900 году на Парижской выставке, когда он для заправки одного двигателя применял арахисовое масло.

В 30-х и 40-х годах двадцатого века растительные масла в некоторых случаях применяли для заправки дизельных двигателей, но только в чрезвычайных ситуациях. Первая международная конференция по растительным маслам в качестве топлива состоялась в Фарго, Северная Дакота, в августе 1982 года [38]. Прежде всего, обсуждались стоимость топлива, влияние топлив на основе растительных масел на производительность и долговечность двигателя, а также технические требования к подготовке топлива и присадкам. На этой встрече также обсуждались вопросы производства масла, переработки и экстракции масличных культур. Был сделан вывод, что растительные масла перспективны для использования в дизельных силовых установках, как альтернативное топливо.

Обычно растительные масла в настоящее время применяются, как топливо для дизельных двигателей, либо самостоятельно, либо смешанные с минеральным дизельным топливом [39]. Несмотря на ряд преимуществ использования растительных масел в качестве топлива, следует учитывать некоторые технические проблемы, например, такие, как снижение мощности и КПД двигателя, возможные проблемы с системой подачи и другие. Эти проблемы обусловлены неотъемлемыми свойствами растительных масел. Так в таблице 1.2 представлены технические характеристики некоторых растительных масел в сравнении с минеральным дизельным топливом [40, 41].

Очевидно, что растительные масла проигрывают минеральному топливу по целому ряду показателей. Так, чем выше цетановое число, тем меньше задержка воспламенения, и тем более спокойно и плавно горит топливная смесь, что особенно важно для зимнего топлива. По этому показателю минеральное топливо превосходит все виды растительных масел примерно на 20%. Совсем

плохо обстоят дела у растительных масел с вязкостью, которая выше минерального топлива в среднем в десять раз.

Таблица 1.2 - Характеристики масел

Растительное масло	Кинематическая вязкость при 38°C, мм ² /с	Цетановое число, °C	Теплотворная способность, МДж/кг	Температура помутнения, °C	Температура застывания, °C	Температура вспышки, C	Плотность, кг/л
Кукурузное	34.9	37.6	39.5	-1.1	-40	277	0.9095
Хлопковое	33.5	41.8	39.5	1.7	-15	234	0.9148
Масло крамбе	53.6	44.6	40.5	10.0	-12.2	274	0.9048
Льняное	27.2	34.6	39.3	1.7	-15.0	241	0.9236
Арахисовое	39.6	41.8	39.8	12.8	-6.7	271	0.9026
Рапсовое	37.0	37.6	39.7	-3.9	-31.7	246	0.9115
Сафлоровое	31.3	41.3	39.5	18.3	-6.7	260	0.9144
Кунжутное	35.5	40.2	39.3	-3.9	-9.4	260	0.9133
Соевое	32.6	37.9	39.6	-3.9	-12.2	254	0.9138
Подсолнечное	33.9	37.1	39.6	7.2	-15.0	274	0.9161
Пальмовое	39.6	42.0	-	31.0	-	267	0.9180
Масло бабассу	30.3	38.0	-	20.0	-	150	0.9460
Дизельное топливо	3.06	50	43.8	-	-16	76	0.855

Теплотворная способность минерального топлива выше соответствующего показателя растительных масел на 9,5-10,0 %, то есть фактически на одну десятую. Почти все растительные масла начинают мутнеть уже при

положительных температурах, что означает недопустимость их использования в зимних условиях умеренного климата, в частности, на всей территории России.

Только по двум техническим показателям растительные масла могут конкурировать с минеральным топливом. Причем, если высокую температуру вспышки растительных масел в сравнении с минеральным топливом еще можно признать положительным эффектом в отношении пожарной безопасности, то более высокая плотность не кажется убедительным аргументом в пользу больших запасов топлива, особенно на фоне пониженной теплотворной способности.

Даже незначительные добавки растительных масел к дизельному топливу на практике осложняют эксплуатацию двигателя. В результате, именно наличие кислорода в составе биотоплив приводит к существенным эксплуатационным отличиям от минеральных топлив. Например, экспериментально установлено [42], что добавка 20% рапсового масла к минеральному дизельному топливу увеличивает содержание связанного атомарного кислорода с 0,4% до 2,5%, но при этом повышает плотность топлива при 20°C с 830 до 916 кг/м³, кинематическую вязкость при 20°C с 3,8 до 7,5 мм²/с, температуру застывания с -35°C до -20°C и эффективный расход топлива с 247 до 254 г/(кВт·ч). В этом случае удельная низшая теплота сгорания падает с 42,5 до величины 37,3 МДж/кг. Можно утверждать, что описанная замена приводит к очевидному снижению эксплуатационных свойств топлив, причем даже добавление весьма незначительной доли биотоплива к минеральному топливу вызывает существенное ухудшение характеристик полученного продукта.

Описанные технические особенности растительных масел, ухудшающие показатели топлива в сравнении с минеральным, привели к изучению их различных производных, которые позволили бы улучшить указанные показатели. При этом наибольшее внимание исследователей оказалось сосредоточено на сложных эфирах метанола и жирных кислот, называемых биодизельным топливом. Синтез такого топлива осуществляется из триглицеридов, составляющих основу растительных масел, переэтерификацией

метанолом, то есть замещением в сложных эфирах трехатомного спирта глицерина на метанол [43, 44].

В настоящее время именно растительные масла являются сырьем для развития индустрии биотоплива, а под последним всегда, за редким исключением, понимаются сложные эфиры метанола и карбоновых кислот, получаемые из триглицеридов растительных масел переэтерификацией.

Учитывая, что растительные масла являются возобновляемым сырьем в случае замены ими или их производными минерального топлива, то задача может быть поставлена шире. Действительно, если традиционным сырьем для синтеза углеводородного топлива служит природная нефть, перерабатываемая, помимо жидкого топлива в широкий ассортимент продуктов нефтехимии. С этой точки зрения можно рассмотреть ресурсный потенциал растительных масел не только для производства жидкого топлива, альтернативного минеральному, но и другие углеводородные продукты, которые обычно производят из невозобновляемого нефтяного сырья.

1.2.5. Эфиры карбоновых кислот и метилового спирта

В настоящее время для обозначения топлива растительного происхождения получило распространение понятие «биодизель», который в более широком смысле называют «биотопливом». С точки зрения химического строения под этими понятиями подразумевают не растительные масла в исходном виде, а продукт их переработки в форме сложных эфиров карбоновых кислот и метилового спирта, получаемые из триглицеридов карбоновых кислот, составляющих растительное масло, переэтерификацией с низкомолекулярным спиртом. Таким образом, для синтеза биодизеля осуществляют замену в сложном эфире трехатомного спирта - глицерина на три молекулы одноатомного спирта – метанола и много реже – этанола. Процесс является переэтерификацией или трансэтерификацией и в его результате из одной молекулы сложного эфира и трех молекул простого одноатомного спирта образуется три молекулы новых сложных эфиров и одна молекула трехатомного глицерина. В результате из

одной молекулы сложного эфира триглицерида получается три молекулы сложных эфиров с молекулярной массой каждой примерно в три раза ниже, чем у первоначальной молекулы. Поэтому биодизель всегда имеет летучесть и вязкость ниже, чем исходное растительное масло, однако его химическая природа сохраняется, биодизель остается сложным эфиром жирных кислот.

Реакция переэтерификации в присутствии избытка жирных кислот схематически может быть изображена следующим образом (рис. 1.1):

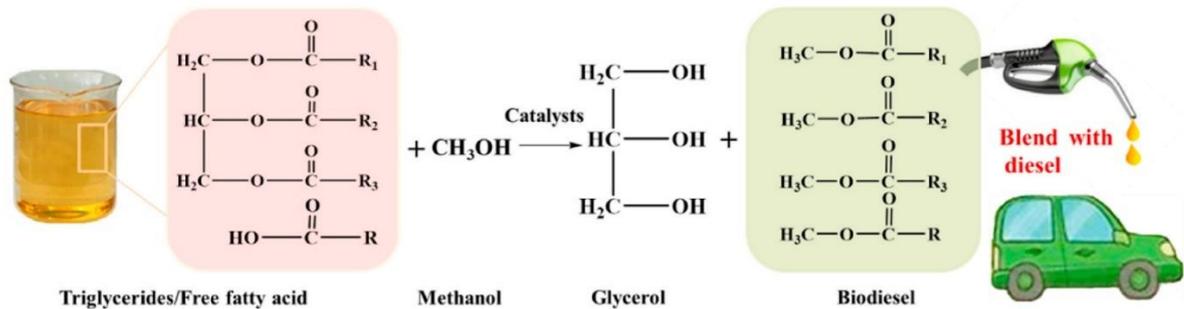


Рисунок 1.1 - Схема реакции трансэтерификации метиловым спиртом триглицерида и свободной карбоновой кислоты [45]

Техническое оформление переэтерификации животных жиров и растительных масел в биодизель может быть различным, с применением различного оборудования и условий обработки [46], но химическая сущность процесса является неизменной и заключается в замещении глицерина в сложном эфире на метиловый спирт, а в более редких случаях на этиловый.

Биодизель на базе сложных эфиров метилового спирта и карбоновых кислот используется на практике чаще всего, поскольку его свойства близки к свойствам минерального дизельного топлива и в большинстве случаев он может использоваться в обычных дизельных двигателях без существенных модификаций [47]. Замена обычных минеральных дизельных топлив метиловыми эфирами рапсового масла уже является коммерческой деятельностью во многих странах Центральной Европы. Однако использование биодизельного топлива не распространилось в Греции и других странах Южной Европы из-за отсутствия возделывания рапса. Во многих районах

Средиземноморья с благоприятным для сельскохозяйственных культур климатом широко распространено производство таких растительных масел, как кукурузное, оливковое и подсолнечное. Для синтеза биодизельного топлива эти виды растительных масел, которые могут производиться в существенных количествах в благоприятном климате, совместно с отходами растительных масел, образующихся на предприятиях питания, представляют потенциальный интерес и могут рассматриваться, как потенциальное возобновляемое [48].

В сравнении с топливом минерального происхождения, биодизельное топливо имеет не только происхождение, но и химическое строение, близкое к естественным продуктам растительного и животного происхождения, поэтому биотопливо не содержит ароматических соединений и серы, ему не свойственна токсичность, и оно легко поддается биоразложению в окружающей среде. Оно обеспечивает более безопасное обращение в чистом виде и демонстрирует снижение токсичности при контакте с покровными тканями человека. Кроме того, считается, что такое топливо наиболее подходит в экологически чувствительных районах (национальные парки, озера, реки) или в закрытых районах, где условия окружающей среды и защита работников должны соответствовать высоким стандартам (подземные шахты, карьеры).

Между тем, прямой экологический эффект от снижения выбросов при замене минерального дизеля на биодизель нельзя признать совершенно очевидным. Так биодизельное топливо было получено в результате переэтерификации с метанолом масел ятрофы и пальмового, а также масла из водорослей и отходов растительных масел пищевого производства. Далее полученные сложные метиловые эфиры карбоновых кислот смешивали в различных пропорциях с дизельным топливом минерального происхождения. Так обозначение полученных смесей B10 и B20 означает процентную массовую долю добавленного эфира. Испытания [49] полученных топливных смесей в одноцилиндровом дизельном двигателе показали снижение выбросов CO, CO₂ и углеводородов для биодизельных смесей B10 и B20. Однако потребление топлива и выбросы оксидов азота NO_x оказались выше по сравнению с чистым

минеральным топливом для всех вариантов биодизельных топлив. Большинство исследователей сходятся во мнении [50], что рост потребления топлива при использовании биодизеля примерно согласуется с падением теплотворной способности биодизеля по причине содержания в его химической структуре гетероатомов кислорода.

Тем не менее, очевидно, что отработанные растительные масла представляют ценность, как вторичный ресурс именно вследствие возможности конкурировать на рынке сырья с минеральной нефтью. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть, в какие из нефтепродуктов потенциально можно переработать растительные масла.

1.3. Растительные масла, как сырье для замены различных нефтепродуктов

При оценке объемов мировых запасов нефти возникают споры, некоторые считают, что добыча скоро сократится, а их противники утверждают, что запасов нефти хватит на десятилетия. Тем не менее, все признают, что проблемы с поставками нефти в ближайшем будущем будут усугубляться на фоне растущего спроса и ужесточения экологической политики [51]. Любые нефтепродукты потенциально могут оказаться в зоне риска неудовлетворенного спроса вследствие принадлежности нефтяного сырья к невозобновляемым ресурсам.

Во избежание такой ситуации происходит интенсивный поиск технических решений по замене нефти, как сырья, на возобновляемые источники растительного происхождения. Показано [52], что смазочные материалы на основе растительных масел могут успешно замещать аналоги минерального происхождения. При этом смазочные материалы растительного происхождения имеют неоспоримые преимущества, заключающиеся в наличии возобновляемой сырьевой базы и в снижении воздействия на окружающую среду в связи с их биоразлагаемостью.

Многочисленные усилия по обеспечению устойчивого развития предпринимались экспертами в различных областях, включая академические

круги, промышленность, политику и неправительственные организации. В качестве общей и сквозной тенденции преобразование процессов, основанных на линейной экономике, в циклическую было объектом интенсивной работы в течение последних лет и представляет собой одну из главных задач на ближайшее будущее. Синтез востребованного продукта с добавленной стоимостью из предлагаемого сырья необходимо обеспечить в рамках концепции устойчивого развития, как с экономической, так и с экологической точки зрения при обеспечении безопасности технологии для окружающей среды. В этом контексте отработанные растительные масла имеют высокий потенциал, как сырьевой материал [53] для замены минеральных нефтепродуктов.

Основная часть продукции нефтегазового комплекса перерабатывается в энергоемкое жидкое топливо, доминирующее в качестве транспортного топлива. При этом, если для стационарных энергогенераторов активно развиваются агрегаты на основе возобновляемых источников энергии, то для мобильных устройств, от автомобилей до самолетов и теплоходов, приоритетными остаются энергогенераторы на основе сжигания жидких топлив.

Преобразование биомассы в биотопливо в настоящее время представляется единственной логичной альтернативой быстро истощающихся запасов ископаемого топлива и нефти [54]. Возобновляемые биоресурсы доступны во всем мире, однако процесс конверсии, или химического преобразования, может быть очень дорогим и нецелесообразным для использования для экономических крупномасштабных коммерческих поставок биотоплива.

1.3.1. Триглицериды растительных масел, как основа для переэтерификации

В большинстве случаев растительные масла, являющиеся по своему строению сложными эфирами глицерина и карбоновых кислот, перерабатывают для получения метиловых сложных эфиров и тех же карбоновых кислот переэтерификацией в небольшом избытке метанола [55].

Очевидно, что наличие сложноэфирной группы атомов $-C(O)O-$ в составе современного биотоплива предполагает обязательное присутствие связанных в этой группе атомов кислорода. В то же время известно, что наличие связанного кислорода в составе любого органического соединения, согласно уравнения Менделеева [56, 57], приводит к падению теплотворной способности топлив, и это снижение теплоты сгорания в сравнении с бескислородным топливом, полученным из ископаемых источников, отмечается для любых видов современного биотоплива на основе сложных метиловых эфиров [58, 59].

Существует значительная вариабельность состава различных видов масел растительного происхождения [60]. Это обстоятельство связано преимущественно с различиями в составе жирных кислот, присутствующих в триглицеридах различных растений, а также в жирах животного происхождения. Например, триглицериды таких растений, как рапс соя, , сафлора и кукуруза содержат преимущественно ненасыщенные карбоновые кислоты. В то же время, насыщенные карбоновые кислоты составляют основу массу карбоновых кислот, содержащихся в жирах животного происхождения и триглицеридах кокосового и пальмового масел. Тем не менее, указанные отличия не имеют существенного значения для получаемого из таких масел биотоплива, вследствие того, что входящие в их состав жирные кислоты имеют линейное строение и крайне незначительные отличия в массовом элементном составе, поэтому синтезируемые из них сложные эфиры имеют линейное строение и достаточно однородны по массовому элементному составу.

В отличие от биодизельного топлива на основе сложных метиловых эфиров и биоэтанола, топливо на основе ископаемого сырья содержит в своем составе углеводороды преимущественно ароматического, ненасыщенного и насыщенного типа, а гетероатомы кислорода обычно наблюдаются в следовых количествах. В связи с таким химическим строением, ископаемые виды топлива не только обладают вышеупомянутой высокой удельной теплотой сгорания, но и способны длительно храниться без опасности биоразложения.

Помимо вышеупомянутого недостатка биотоплива на основе метиловых эфиров карбоновых кислот в виде пониженной энергетической эффективности, для них характерна более высокая температура замерзания в сравнении с минеральными топливами. Причем, эта особенность наблюдается для любых биотоплив на основе сложных эфиров и не зависит от состава исходных триглицеридов, а высокая температура замерзания климатических условиях России приобретает немаловажное и даже критическое значение.

Известны различные методы преодоления этого недостатка. Например, комплексообразование мочевины с метиловыми эфирами кукурузного масла использовалось для получения биодизельного топлива с низкой температурой плавления до -52 до -45°C [61].

Помимо этого очевидного недостатка, связанного с замерзанием биотоплива, существует опасность, связанная с существенным увеличением вязкости биотоплива при снижении температуры. Отмечается [62], что свойства текучести при охлаждении биодизеля по сравнению с нефтешдизельным топливом значительно менее удовлетворительны. Это связано с присутствием сложных эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. Высокая вязкость сложных эфиров биодизельного топлива влияет на производительность в холодную погоду и повреждает топливную систему двигателя, а также забивает топливный фильтр, топливозаборные магистрали и форсунку инжектора. Предполагается, что такие добавки, как полиметилакрилат, улучшают свойства биотоплива при низких температурах.

Наличие связанного кислорода в составе молекул биотоплива обеспечивает полярность молекул и следующие из этого такие неотъемлемые свойства, как повышенная вязкость, высокая температура замерзания и химическая активность. Последнее на практике выражается в коррозионном воздействии на оборудование и ограничении сроков хранения топлива.

Помимо повышенной коррозии металлических деталей двигателя, биодизель вызывает активную коррозию неметаллических. Так известно [63], что при контакте с чистым биодизелем в течение двух лет резина снижает свои

первоначальные характеристики на 20-25%, но и стандартное минеральное дизельное топливо с добавкой 20-30% биодизеля снижает качество неметаллических деталей, находящихся с ним в контакте на 1,5-3%.

Считается, что эксплуатационные преимущества биотоплива перед минеральным заключаются в незначительном снижении дымности и уменьшении образования оксидов азота в процессе работы двигателя [64]. Однако и в этом вопросе нельзя сделать столь однозначный вывод. Стандартным и общепринятым решением снижения объемов выбросов загрязняющих веществ является ужесточение норм стандарта «Евро», которое предполагает всестороннюю модернизацию двигателей, включая совершенствование выхлопных и топливных систем, а также существенные качественные улучшения в составе топлива. В ходе такого подхода к комплексному улучшению характеристик работы автомобильных двигателей удалось существенно улучшить ряд экологических показателей. Так, при переходе от Евро-1 к Евро-6 выбросы дизельных двигателей снизились по монооксиду углерода с 2,72 до 0,5 грамм на один километр пробега, а для взвешенных частиц почти на три порядка – с 0,14 до 0,005 грамм на километр пробега. Оксиды азота вообще не нормировались в стандарте Евро-1, норма в 0,15 г/км возникла только в Евро-3, а к Евро-6 она ужесточилась до 0,08 г/км [65]. При этом экологическая задача снижения выбросов от двигателей решается комплексно оптимизацией конструкции двигателей и систем очистки под конкретное бескислородное минеральное топливо с одновременным улучшением качества самого топлива.

Системное решение задачи снижения выбросов имеет все преимущества перед хаотичными попытками замены части топлива на добавки растительного происхождения с непостоянными свойствами, а значит несущими высокие риски нестабильной работы двигателей и возрастанием тех же экологических рисков.

Помимо вышеописанных технических проблем, расширение применения биодизеля влечет за собой и этические проблемы, что связано с использованием масел растительного происхождения для сжигания в качестве моторного топлива в то время, как могли бы применяться, как сырье для пищевой промышленности.

Например, в 2017 году для синтеза переэтерификацией биодизельного топлива применялись растительные масла, потенциально пригодные для пищевой промышленности [66], такие, как пальмовое, соевое и рапсовое в долях от общего производства биодизеля соответственно 31%, 27% и 20%. Это количество существенно превышает долю потенциально непригодных для переработки в пищевых продукты таких видов сырья, как отходы растительного масла (10%), отходы жиров животного происхождения и прочие отходы (5%).

Традиционное биотопливо на основе растительных масел имеет высокую стоимость, а его использование в качестве сырья для топлива сопряжено с этическими проблемами [67], такими, как использование потенциальных продуктов питания для производства топлива, использованием ценных пахотных земель для выращивания сырья для биотоплива, а также социальные вопросы при торговле биотопливом в глобальном масштабе.

Ряд исследователей обращает внимание [68] также и на такие этические вопросы, косвенно связанные с выращиванием сырья для биотоплива, как обезлесение и интенсивное землепользование, а также воздействие на потенциально возрастающие выбросы парниковых газов. Важный этический вопрос связан с очисткой и промывкой водой биодизельного топлива, которые вызывают наличие разливов нефти в воде и приводит к ухудшению состояния окружающей среды в виде экологической токсичности.

Поэтому, для снижения этических противоречий, при рассмотрении вопроса о производстве биотоплива особое внимание предлагается уделять неприщевым растительным маслам. Это такие масла, как рапс с высоким содержанием эруковой кислоты, ятрофа, жожоба и касторовое масло. Кроме того, просроченные пищевые масла и отработанные в предприятиях общественного питания тоже могут быть использованы в неприщевых целях, а ежегодное количество таких масел в мире составляет более 16 млн. тонн [69].

В настоящее время основным фактором, сдерживающим применение растительных масел для производства биотоплива является высокая себестоимость растительных масел в сравнении с минеральными топливами.

Взаимное влияние цен на минеральные и возобновляемые источники углеводородов носят сложный характер. Показано [70], что при постоянном уровне добычи сырой нефти увеличение производства энергии из возобновляемых источников сопровождается повышением цен на нефть. Таким образом, на данном этапе развития, несмотря на увеличение производства, возобновляемые источники энергии, в частности растительные масла, можно рассматривать как дополнение, но не замену сырой нефти.

Поэтому рассматриваемое применение вторичных растительных масел, как отхода, требующего утилизации, в качестве сырья, снимает этические проблемы. Тем не менее, технические проблемы применения сложных эфиров, получаемых из отработанного растительного масла, остаются.

Такие свойства существующего биотоплива на основе сложных эфиров, как низкая теплотворная способность, высокая влажность и наличие связанного кислорода, нестабильность и низкая не смешиваемость с углеводородами приводят к неблагоприятным последствиям при его использовании. Это препятствует прямому использованию биотоплива на основе сложных эфиров, невозможности его ассимиляции в существующей топливной инфраструктуре и обосновывает необходимость модернизации химического строения биотоплива, получаемого из растительных масел.

Указанные проблемы биотоплива связаны не с его происхождением из растительного сырья, а с его химическим составом. Именно наличие кислорода в молекулах существующего биотоплива на основе сложных эфиров приводит к эксплуатационным проблемам. Поэтому возможно техническое решение задачи, заключающееся в удалении атомов кислорода, как из жидких кислородсодержащих топлив, так и из исходных триглицеридов.

1.3.2. Растительные масла как сырье для бескислородных углеводородов

Преобразование молекулярной структуры является важнейшим этапом синтеза бескислородного биотоплива из триглицеридов с получением алканов,

ароматических соединений и циклоалканов. Такое топливо является полным химическим аналогом минерального топлива и может заменять дизельное и авиационное топливо без ограничений и рисков повреждения двигателей.

Незначительное декарбоксилирование триглицеридов наблюдается уже при длительном нагревании растительных масел в процессе приготовления пищи. Так было замечено [71] образование алканов и CO_2 уже после нагревания триглицерида в течение одного часа при 180°C .

Поэтому совершенно естественным выглядит направленное декарбоксилирование при пиролизе триглицеридов. Так показано [72], что некаталитический крекинг соевого масла и масла жожоба при $420\text{-}470^\circ\text{C}$ приводит к образованию преимущественно линейных алканов.

Некаталитическое термическое разложение триглицеридов исследовали [73] при температуре от 300 до 410°C при давлении от $0,1$ до 5 МПа в присутствии водорода или инертного газа. Н-алканы и алкены с окисленными олефинами были первичными продуктами, соответствующими термическому крекингу до более легких углеводородов. Образующийся на выходе топливный газ получался в основном в результате радикальной реакции и имел высокую концентрацию CO , этилена и метана.

Пиролиз растительных масел протекает значительно интенсивнее и при меньших температурах при использовании катализаторов. Авторы [74] исследовали пиролиз соевого масла в присутствии гидроксида алюминия и карбонатов натрия и калия при $350\text{-}400^\circ\text{C}$. В продуктах были обнаружены олефины, парафины, карбоновые кислоты и альдегиды, причем количество карбоновых кислот и альдегидов было значительно снижено в присутствии Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Пиролитические продукты с низким содержанием кислотности показали хорошие свойства текучести на холоде и хорошую растворимость в дизельном масле при низкой температуре. Результаты, представленные в этой работе, показали, что при пиролизе соевых масел образуется топливо, по химическому составу сходное с топливом на основе нефти.

Преобладающая доля n-алканов в образующихся продуктах побуждают исследователей к поиску решений, которые бы позволили еще более приблизить пиролизную жидкость к составу традиционного минерального топлива, содержащего изо-алканы, циклоалканы и ароматические соединения. Поставленная цель достигается рядом известных технических решений [75]. Для этого триглицериды обрабатывали методом каталитического крекинга в сочетании с ректификацией для получения углеводородного топлива, а молекулярную массу жидкого продукта доводили до желаемого диапазона кипения авиационного топлива. Для дальнейшей модификации молекулярных структур пиролизные углеводороды были частично преобразованы в ароматические соединения и циклоалканы с помощью двухэтапного процесса. Различное сырье, включая соевое масло, масло из семян каучука, отработанный растительный жир и подкисленное масло, подвергали крекингу с использованием 5 мас.% базового катализатора при температуре 350-450°C при атмосферном давлении. Затем линейные углеводороды C8-C15 были преобразованы в ароматические соединения с применением катализатора на основе цеолита HZSM-5 термообработкой в течение 6 часов при 350°C. Некоторая доля ароматических веществ была преобразована гидрированием на катализаторе Pd/AC при 6 МПа и 200°C в течение 6 часов в циклоалканы. В результате была получена желаемая смесь линейных углеводородов, ароматических соединений и циклоалканов с составом и свойствами, аналогичными традиционным ископаемым авиационным топливам.

Исследование деоксигенирования представляет значительный интерес вследствие присутствия высокой доли атомов кислорода в возобновляемых ресурсах, рассматриваемых, как сырье для производства биотоплива и необходимостью удаления этого связанного кислорода [76]. Например, в модельной реакции гидродеоксигенирования анизол на катализаторах получается циклогексан [77]. Полученные деоксигенезом растительного сырья углеводороды обычно имеют линейное строение, поэтому для улучшения топливных характеристик они могут быть подвергнуты изомеризации [78].

Таким образом имеется техническая возможность декарбоксилирования растительных масел с получением углеводородов преимущественно в форме n-алканов. Последние в дальнейшем можно преобразовывать в другие типы углеводородов в зависимости от задачи. Однако традиционное минеральное нефтяное сырье содержит и тяжелые компоненты. Поэтому задача замены нефтяного сырья продуктами преобразования растительных масел должна включать возможность синтеза и тяжелого сырья на основе триглицеридов.

1.3.3. Переработка растительных масел в аналоги тяжелых нефтепродуктов

Выше было показано, что растительные масла рассматриваются, как возобновляемый ресурс для замены минерального сырья в производстве ряда продуктов, традиционно производившихся из нефтехимического сырья. Так в настоящее время растет интерес к производству биополимеров. Триглицеридные масла являются одним из наиболее важных источников биополимеров. Биополимеры на основе растительных масел обладают многими преимуществами по сравнению с полимерами, полученными из мономеров на нефтяной основе (рис. 1.2). Они поддаются биологическому разложению и во многих случаях дешевле нефтяных полимеров. Жирные кислоты составляют 94-96% от общего веса одной молекулы триглицеридного масла.

Жизненный цикл полимеров, синтезированных на основе растительных масел представлен на Рис. 1.2. Очевидно, что в этом случае растительные масла являются возобновляемым ресурсом. Полимеры из триглицеридных масел могут быть получены с использованием различных реакционных путей и соответствующих технологий. Выбор этих путей определяется структурой масла и мономера, а также конечного продукта.

Помимо применения растительных масел для производства полимеров, возможно их применение для производства композиционных материалов, покрытий, красок, пластификаторов, смазочных материалов и агрохимикатов [79].

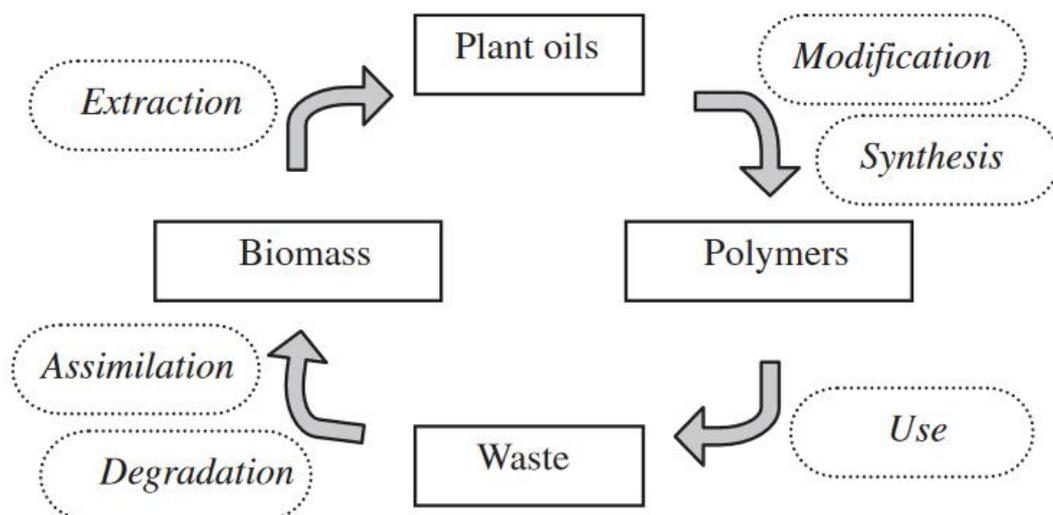


Рисунок 1.2 - Жизненный цикл полимеров на основе триглицеридных масел по данным [80]

Отдельно следует упомянуть синтез смазочных материалов из растительных масел. Известны [81] методы приготовления, характеристики и особенности смазочных материалов, полученных из растительных масел. Обычно необходима химическая переработка растительных масел для повышения их термической и окислительной устойчивости до уровня минеральных масел.

В то время как более 70% коммерчески доступных смазочных материалов изготавливаются из сырой нефти/углеводородов, коммерческие рецептуры смазочных материалов с использованием растительных базовых масел приобретают глобальный интерес [82]. Смазочные материалы, полученные из масел на биологической основе, являются экологически совместимыми, но, как широко сообщается, термически и окислительно нестабильными, особенно, когда такие биосмазывающие вещества производятся из неочищенных растительных масел.

Для получения тяжелых углеводородов из растительных масел следует отметить возможность совместного пиролиза триглицеридов с иным углеводородным сырьем, когда радикальный механизм пиролиза ведет к синергетическому эффекту и получению новых продуктов. Например, лигнин

содержит значительное количество ароматических фрагментов, которые трудно из него извлечь в форме индивидуальных соединений. Триглицериды, напротив, лишены ароматических структур. Быстрый каталитический совместный пиролиз лигнина и отработанного растительного масла оказался эффективным для производства ароматических веществ, особенно алкилированных моноароматических соединений [83]. Водородные и алкильные радикалы из отработанного растительного масла способствовали превращению фенолов в ароматические соединения, в то время как феноксидные ионы из лигнина усиливали крекинг алифатических соединений до коротких олефинов, которые впоследствии превращались в ароматические соединения.

Таким образом, синтез различных углеводородных продуктов, аналогичных синтезируемым из минерального невозобновляемого сырья, возможен в результате совместного пиролиза различных органических веществ в присутствии растительного масла. Действительно, тяжелые нефтепродукты, например, битум, могут быть получены совместным пиролизом растительного масла с отходами резины [84]. В этом случае совместного пиролиза растительного масла и крошки отработанной резины при 240-280 °С приводит к образованию однородного продукта, совместимого с битумом. Анализ функциональных групп подтвердил, что десульфуризация и деградация сшитого каучука происходили из-за деполимеризации и дробления полимерной цепи в результате расщепления углерод-серных связей, был получен десульфурированный и деполимеризованный материал совместимый с чистым битумом.

Можно заключить, что растительное масло, как возобновляемый ресурс, может быть основой для синтеза практически любых нефтехимических продуктов, получаемых в настоящее время из невозобновляемого сырья – минеральной нефти. Поэтому приоритет следует отдать экономической целесообразности синтеза того или иного продукта из данного вида отходов.

1.4. Техничко-экономическая оценка переработки отходов растительных масел

Отработанные масла могут быть размещены на существующих полигонах или переработаны в востребованные продукты. Экономическая оценка того и другого пути выглядит следующим образом.

1.4.1 Размер платы за размещение отходов растительных масел на законных полигонах

Выше, в настоящей диссертации, в п. 1.1.2. «Объемы образования отработанных растительных масел» было показано, что расчетное количество образование отработанного растительного масла на примере Пермского края с населением в 2,5 млн. человек можно оценить в 5,0-5,8 тыс. тонн.

Можно рассчитать размер платы за негативное воздействие отходов растительных масел, как отходов четвертого класса опасности, на законных полигонах размещения в соответствии с методикой, определенной Постановлением Правительства Российской Федерации от 17 апреля 2024 г. N 492 «О применении в 2024 году ставок платы за негативное воздействие на окружающую среду» (https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_474953/).

Принимая ежегодное количество образующихся отходов растительных масел, как среднее 5,4 тыс. тонн; ставку за размещение отходов четвертого класса опасности 663,2 руб/т; коэффициент индексации платы за негативное воздействие на окружающую среду, дополнительно применяемый для отчета за 2024 год – 1,74 и на коэффициент безлимитного размещения равный 25, получаем общую формулу:

$$5400 * 663,2 * 1,74 * 25 = 155\ 785\ 680 \text{ рублей.}$$

Таким образом, плата в 2024 году только в Пермском крае за негативное воздействие при размещении 5400 тонн отходов растительных масел на законных полигонах размещения составит 167 325 360 рублей.

1.4.2. Переработка отходов растительных масел в топливо

Федеральный закон N 89-ФЗ от 24.06.1998 «Об отходах производства и потребления» определяет базовые принципы государственной политики при обращении и переработке отходов, основываясь на применении экономического регулирования в данной области с целью снижения количества образующихся отходов, использования их ресурсного потенциала при переработке и вовлечении в хозяйственный оборот. Существующая тарифная модель, предполагающая поступление доходов от услуг региональных операторов, приводит к формированию себестоимости продукции, производимой из вторичного сырья, на более низком уровне в сравнении с продукцией из первичного сырья. В результате возникает конкурентное преимущество у продукции, производимой из отходов.

В соответствии с постановлением Министерства тарифного регулирования и энергетики Пермского края от 28.10.2022 г. № 7-0, тариф на обращение с твердыми коммунальными отходами с 01 июля 2022 г. по 31 декабря 2022 г. в Пермском крае составляет 6597,02 руб/тонна. Из этого следует, что каждый килограмм продукции, произведенной из вторичного сырья, получает конкурентное преимущество в сумме 6,6 рублей за килограмм перед продукцией, произведенной из первичного сырья. Операционные расходы на сбор и доставку отработанного растительного масла до пункта утилизацию составляют ориентировочно 12-14 руб/кг. Поэтому можно считать, что себестоимость отработанного растительного масла на пункте переработки будет примерно 5,5-7,5 руб/кг.

Выше было показано, что существует технологическая возможность переработки отработанного масла в биотопливо в формате сложных эфиров, либо в различные углеводородные продукты, аналогичные нефтепродуктам из минерального сырья.

Подсчитано [85, 86], что биодизельное топливо на основе сложных эфиров при сопоставлении с минеральным дизельным топливом, помимо вышеупомянутых проблем, связанных с ростом удельного потребления топлива,

повышенной вязкостью биотоплива при невысоких температурах, ростом выбросов ряда окисгенированных соединений, а также снижением тепловой эффективности системы тормозов, имеют дополнительно увеличенную по сравнению с минеральным топливом производственную себестоимость. Однако, если вопрос себестоимости продукции может быть частично решен именно за счет использования отходов растительных масел, то главная проблема заключается в отсутствии востребованности такого продукта на российском рынке.

Анализ состояния рынка России жидкого биотоплива [87] в форме метиловых эфиров возможностей показывает, что такой рынок практически отсутствует. Перспективы создания собственной биодизельной промышленности тоже вызывают сомнения у экспертов [88]. В связи с этим, в стране фактически отсутствует рынок биодизеля и перерабатывать отработанное растительное масло в метиловые эфиры представляется нецелесообразным.

Выше было показано, что отработанное растительное масло можно рассматривать, как альтернативное сырье для синтеза продуктов, производимых в настоящее время из минеральной нефти. В этом случае себестоимость отработанного растительного масла, без учета операционных затрат на переработку, можно сравнивать себестоимостью добычи нефти. В 2017 году средняя себестоимость добычи нефти в России составляла 10-15 долларов США за баррель [89], что в пересчете на российские рубли, с учетом курса доллара по состоянию на март 2024 года и плотности нефти равной килограмму на литр, составляет 5,82-8,73 руб/кг. Учитывая, что расчетная себестоимость отработанного растительного масла на пункте переработки будет 5,5-7,5 руб/кг, как показано выше, можно заключить, что указанные себестоимости сопоставимы и предположить, что с экономической точки зрения имеется принципиальная возможность рассматривать отработанное растительное масло, как сырье, альтернативное нефти. Однако, в конечном счете, экономическая целесообразность такой утилизации будет определяться операционными

затратами на переработку и рыночной стоимостью конкретного продукта, синтезированного из этих видов сырья.

1.5. Выводы по главе

Растительные масла в процессе термической обработки претерпевают существенные изменения физико-химических свойств, не могут быть возвращены к исходному состоянию, 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 минеральной нефтью. Известны технологические решения, позволяющие использовать растительные масла в качестве сырья для производства востребованных продуктов, аналогичных продуктам, получаемым из минеральной нефти.

Нефтегазовое сырьё минерального происхождения до настоящего времени является основным источником углеводородов различного назначения, широко используемых в народном хозяйстве от светлых дистиллятов до смол и асфальтенов. Однако всё нефтегазовое сырьё относится к невозобновляемым природным ресурсам, а его использование для извлечения энергетического потенциала создает дополнительную экологическую нагрузку. Поэтому, с точки зрения рационального использования ресурсов Земли и перехода на циркуляционную экономику наиболее приемлемым решением является замена нефти на сырьё растительного происхождения, в том числе на отработанное растительное масло.

Наиболее существенные успехи в утилизации растительных масел имеются в переработке их в «биодизель», то есть переэтерификацией сложных эфиров глицерина и жирных карбоновых кислот в такие же сложные эфиры жирных кислот, но уже метилового спирта. Считается, что часть дизельного топлива

минерального происхождения можно заменить на биодизель без существенного ухудшения потребительских характеристик топлива. Кроме того, предпринимаются попытки заменить минеральные масла на масла растительного происхождения.

Однако в настоящее время замена минеральных нефтепродуктов на продукты растительного происхождения ограничивается незначительными примесями к традиционному топливу. Такие ограничения в применении углеводов растительного происхождения связаны с принципиальными отличиями в химическом строении предлагаемых продуктов из растительного сырья и продуктов из минерального сырья, что обусловлено наличием связанного кислорода в растительных продуктах. Это обстоятельство приводит к существенным отличиям потребительских свойств жидких продуктов растительного происхождения от продуктов нефтегазового типа. Помимо обязательного снижения удельной теплоты сгорания растительные продукты всегда имеют более высокую вязкость, повышенные температуры застывания, более склонны к осмолению, вызывают коррозию аппаратуры и ограничены по срокам хранения.

Тем не менее, известны технические решения по замене минерального 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. Известны технические решения, когда удаление кислорода из состава растительных углеводов, то есть деоксигенез, приводит к получению продуктов, идентичных по химическому строению и свойствам продуктам, полученным из минеральной нефти.

Преобразование биомассы в биотопливо 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 минеральной нефти, следует рассматривать одновременно с точки зрения

локальной задачи утилизации отхода, способного нанести экологический ущерб при попадании в окружающую среду, и как замену невозобновляемого минерального ресурса на возобновляемый в рамках концепции устойчивого развития.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы

В качестве исходного сырья применяли подсолнечное масло нерафинированное «Славяновское, жемчужина Поволжья».

Гранулы резины фракции размером 1÷3 мм, произведенных ООО «Буматика», полученные из отработанных автомобильных покрышек, исследовали в качестве отработанной резины.

2.2. Приборы и оборудование

Термогравиметрические эксперименты осуществляли на комплексе синхронного термического анализа STA 449 F1, производства фирмы NETZSCH (Германия), допускающего исследовать термогравиметрическое поведение материалов синхронно с регистрацией масс-спектрометрических характеристик отходящих газов.

Вязкость образцов после фильтрования через микропористый фильтр размером 0,45 мкм определяли на приборе Вискозиметр Штабингера Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) получены для 30% раствора фильтрата в CDCl_3 с помощью прибора Bruker AVANCE III HD (400 МГц) (400 МГц ^1H , 101 МГц ^{13}C). При записи спектров углерода использовалась программа с подавлением эффекта Оверхаузера и высоким временем релаксации изучаемых ядер. Химические сдвиги определяли относительно тетраметилсилана по гексаметилдисилоксану – в CDCl_3 : ^1H : 0,07 м.д.; ^{13}C : 1,97 м.д. или по остаточному сигналу растворителя CDCl_3 ^1H : 7,26 м.д.; ^{13}C : 77,16 м.д.; температура во время измерений – 40°C. Для растворов в дейтерохлороформе остаточный сигнал растворителя не подавляли. Во всех случаях интеграл сигналов в области растворителя не был учтен в конечном результате, что может повлиять на точность определения массы и молярной доли соответствующих протонов.

Элементный анализ выполняли с использованием CHNS-элементного анализатора (Elementar Analysensysteme Vario EL Cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany).

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Agilent 7890B/5977B с использованием газа-носителя гелия при скорости потока 1 мл/мин на колонке HP-5ms UI, 30 м, 0,25 мм, при ионизации ЭУ 70 эВ. Пробу растворяли в дихлорметане для концентрации 0,6 мг/мл. Условия хроматографического анализа: начальная температура 50 °С выдерживалась 1 мин, подъем со скоростью 10 °С/мин до 300 °С и выдерживание 3 мин; температура испарителя 300 °С, объём ввода 2 мкл, деление потока 4:1. Детектирование в диапазоне m/z 35-485. Обработка хроматограмм и масс-спектров проводилась на ПО MSD ChemStation F01.03.2357. Идентификация соединений проводилась с помощью библиотеки масс-спектров NIST 2017 MSLibraryBundle.

Высшая теплота сгорания образцов определена на приборе ИКА С6000 isoperibol 1/12 calorimeter (Germany).

Определение размера частиц осуществляли прибором Zetasizer Nano фирмы Malvern (Great Britain).

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. Так, методом «Кольцо и шар» по ГОСТ 33142-2014 определяли температуру размягчения на оборудовании КиШ 20-2200 (производитель: Test Infra Pruftechnik GmbH, Brackenheim, Germany); нахождение по ГОСТ 33143-2014 температуры хрупкости Фраасу применяли автоматический прибор производства АО БСКБ «НЕФТЕХИМАВТОМАТИКА»; растяжимость образцов по ГОСТ 33138-2014 определяли на дуктилометре Infra Test Pruftechnik GmbH, Brackenheim, Germany); пенетрация по ГОСТ 33136-2014 производилась на основании

глубины проникновения иглы на пенетрометре в режиме автоматического измерения (производитель: Test Infra Pruftechnik GmbH, Brackenheim, Germany); дополнительно для приготовления образцов и осуществления анализов применяли лабораторную низкотемпературную электропечь_лабораторную SNOL 58/350 (изготовитель: АВ «Амега», Lithuania) и цифровой контактный термометр ТК-5.06.

ГЛАВА 3. ДЕОКСИГЕНЕЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА ПРИ МЕДЛЕННОМ ПИРОЛИЗЕ

Выше предложено возобновляемый ресурс в виде растительного масла использовать для замены минерального нефтехимического сырья и получения бескислородного углеводородного топлива. Предложено при переработке триглицеридов заменить переэтерификацию триглицеридов на деоксигенез, что должно улучшить эксплуатационные характеристики биотоплива и максимально приблизить его по химическому строению к жидкому топливу, производимому из минерального нефтяного сырья.

3.1. Пиролиз растительных масел в неизотермических условиях

Произведенный анализ литературных источников позволил выявить, что в процессе термообработки триглицеридов растительного происхождения имеет место декарбоксилирование с синтезом алканов. Процесс начинается при температурах 180-200 °С и приводит со временем к неприменимости растительного масла для использования в пищевых целях. Однако можно предположить, что нагревание растительного масла приведет к удалению кислорода в виде углекислого газа, что и было проверено методом термогравиметрии, синхронной с масс-спектрометрией образующихся газовых продуктов.

Результаты анализа в токе инертного газа подтверждают это предположение (рис. 3.1).

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

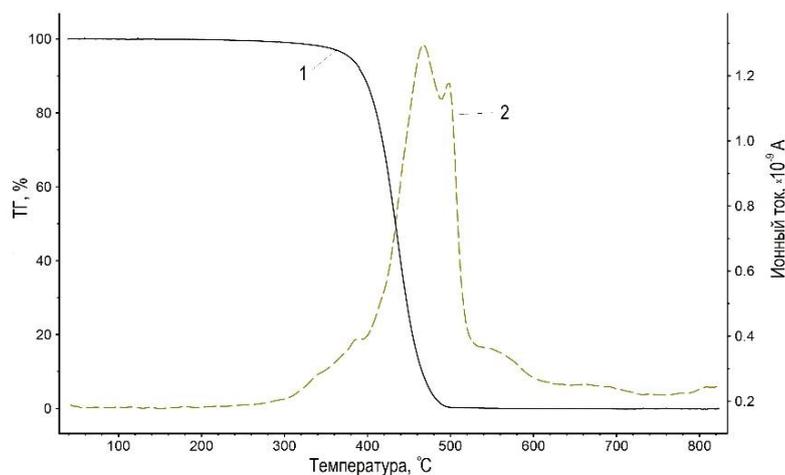


Рисунок 3.1 - Результаты синхронного с масс-спектрометрией термогравиметрического анализа образца исходного масла: 1 – термогравиметрическая кривая; 2 – функция ионного тока $m/z=44$ (углекислый газ) от температуры

Для предотвращения удаления из зоны реакции низкомолекулярных продуктов процесс проводили в реакторе периодического действия под давлением.

3.2. Изотермический пиролиз растительного масла под давлением

Выше было показано, что пиролиз растительного масла приводит к снижению кислородсодержащих соединений в составе биотоплива.

Деоксигенез растительного масла проводили в реакторе периодического действия. Процесс пиролиза осуществляли ступенчато для обеспечения возможности исследования изменения продукта в динамике. Каждый цикл проводили следующим образом. 50 г исходного материала загружали в реактор, представляющий собой герметичный стальной цилиндрический сосуд и проводили термообработку продолжительностью 60 минут при 450 °С. В ходе термообработки давление в реакторе возрастало вследствие разложения сырья до 3,5÷5,0 МПа. Реактор извлекали из печи по завершении процесса и охлаждали до комнатной температуры, после чего через запорный вентиль снижали

давление до уровня атмосферного. В связи с тем, что целевым продуктом являлось жидкое топливо, то под конверсией понимается массовая доля вещества, на которую снизилась масса исходного жидкого топлива за один цикл. Для компенсации доли вещества, перешедшей в газовую фазу каждый цикл, процесс проводили несколько раз, чтоб начальное количество сырья в реакторе при каждом опыте составляло 50 г. Средняя величина конверсии в первом цикле составляла 11,7 масс. %, во втором – 10,6 масс.%, в третьем 9,1 масс. % и в четвертом 8,3 масс.% Всего было получено четыре продукта, каждый из которых отличался от предыдущего на дополнительный цикл пиролиза. Соответственно, полученные образцы имели время пиролиза S1 - 60 минут, S2 - 120 минут, S3 - 180 минут и S4 - 240 минут. Исходное масло обозначено S0. Полученные образцы представляют собой однородную черную маслянистую жидкость.

Можно предположить, что циклический пиролиз растительного масла под давлением приводит к ступенчатому снижению содержания кислородсодержащих соединений и соответствующему снижению вязкости получаемых жидкостей.

Данное предположение подтверждается характеристиками полученного продукта. На рис. 3.2 представлены результаты измерения вязкости продукта после каждого из последовательно проведенных циклов пиролиза по 60 минут.

Медленный пиролиз под давлением приводит к снижению динамической вязкости полученной жидкости падает 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.

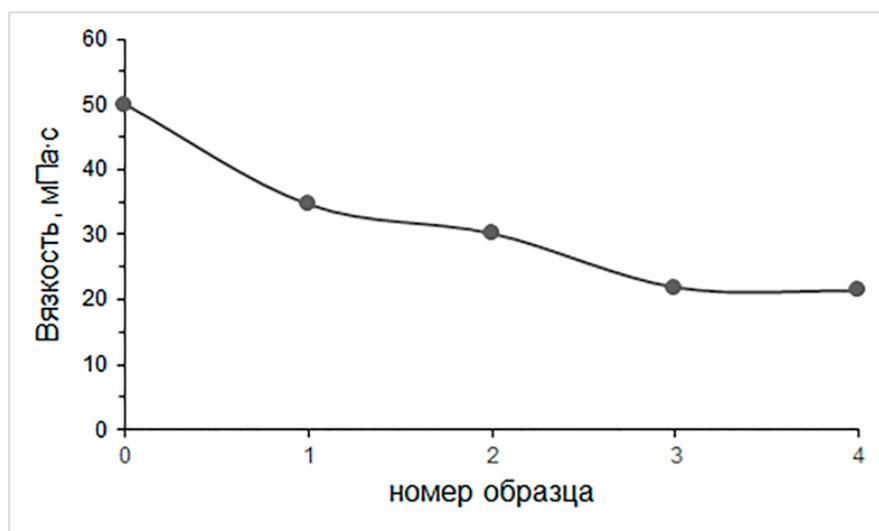


Рисунок 3.2 - Динамическая вязкость продукта пиролиза в зависимости от номера образца (количества циклов пиролиза по 60 минут)

Снижение связанного кислорода в жидкой фазе в ходе пиролиза для образца S4 было подтверждено методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, результаты которой приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Интенсивность сигналов по результатам ЯМР спектроскопии на ядрах водорода и углерода

Номер образца	Интегральная интенсивность сигнала ^1H в кислородсодержащих соединениях при 8.2-14 мд	Интегральная интенсивность сигнала ^{13}C в карбонильных соединениях 170-220 мд
	S0	Не найдено
S1	1.29	3.9
S2	1.06	3.3
S3	0.60	1.9
S4	0.05	0.4

Сигналы ядер водорода в сильно поляризованных кислородсодержащих соединениях типа RCO-OH или Ar-OH находится в области 8.2-14 мд. Для

исходного образца S0, состоящего в основном из триглицеридов олеиновой и линолевой кислот, что характерно для подсолнечного масла [90], не найдено сигналов свободных кислот, отмечается содержание фенольных групп около 0.01% мольн. Спектроскопия углерода – удобный метод, позволяющий исследовать сигналы карбонильных и карбоксильных групп в органических молекулах в области 170-220 м.д. По интегральной интенсивности сигналов видно, что в описываемых условиях пиролиз протекает с разрушением структуры триглицеридов и генерированием жирных кислот, а затем их декарбоксилированием. Следует отметить, что при ЯМР анализе образцов S1-S4 найдены сигналы, характерные для циклических и ароматических соединений, которые по всей видимости образуются из полиненасыщенных остатков жирных кислот при циклизации и дегидрировании. При этом на четвертом этапе отмечается появление сигналов, характерных для кетонов, как продуктов дальнейших превращений и реакций с газовой фазой под давлением.

Очевидно, что карбонильный кислород удаляется из органических соединений и вся жидкая композиция в результате обедняется по кислороду. Подтверждением этого может служить увеличение высшей теплоты сгорания, которая для исходного растительного масла S0 составляла 39,4 МДж/кг, а для образца S4 – 41,5 МДж/кг. Соответствующее изменение элементарного состава исходного топлива S0 и образца S4, представлено в таблице 3.2.

В таблице 3.2. также приводится материальный баланс процесса для продукта S4 с учетом суммирования конверсии по всем циклам и предположения, что все элементы распределены только по жидкой и газовой фазам. При составлении материального баланса учитывается факт того, что элементный анализ показал наличие в исходном масле и в продукте содержание серы и азота ниже чувствительности прибора.

Очевидно, что в продукте, полученном медленным пиролизом под давлением, происходит обеднение жидкой фазы по кислороду и обогащение им газовой фазы. Кроме того, повышение содержания углерода относительно

водорода косвенно подтверждает образование циклизацию соединений, в том числе с образованием ароматических соединений.

Таблица 3.2 - Элементный состав исходного масла и конечного продукта и материальный баланс процесса

Элемент	Доля в исходном масле масс.%, S0,	Доля в продукте S4, масс.%,	Масса элементов в жидкой фазе продукта из 100 г исходного масла, г	Масса элементов в газовой фазе из 100 г исходного масла, г
С	77,2	80,7	53,1	24,1
Н	11,9	11,7	7,7	4,2
О	10,9	7,6	5,0	5,9
			Итого: 65,8	Итого: 34,2

Представляло интерес исследовать химический состав конечного продукта методом хроматомасспектрометрии. Причем с целью обнаружения промежуточных соединений для анализа был взят образец S3. Результат приведен на рисунке 3.3 и в таблице 3.3.

В качестве основных продуктов деоксигенеза обнаружены алканы C8-C31 (C15 и C17 — основные, при времени удерживания 13,17 и 15,50 мин), минорные продукты — алкены, алкилциклоалканы, алкилбензолы. Очевидно, процесс деоксигенеза идет после разрушения сложных эфиров и продукты их омыления в виде таких кислот, как пальмитиновая, цис-олеиновая с транс-изомером, стеариновая (18,22; 19,90 и 19,95; 20,10 мин) обнаружены в образце.

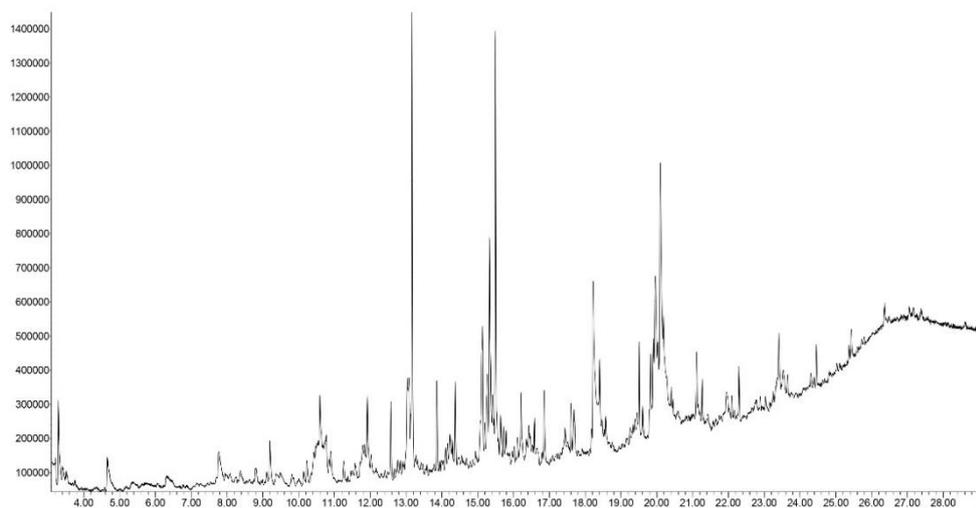


Рисунок 3.3 - Общий вид хроматограммы продукта деоксигенеза S3 в течении 240 мин

Методом хроматомасспектрометрии в качестве основных продуктов деоксигенеза обнаружены алканы C8-C31 и минорные продукты — алкены, алкилциклоалканы, алкилбензолы. Очевидно, процесс деоксигенеза идет после разрушения сложных эфиров и продукты их омыления в виде таких кислот, как пальмитиновая, цис-олеиновая с транс-изомером, стеариновая обнаружены в образце в следовых количествах. Помимо удаления связанного кислорода в форме углекислого газа в процессе переработки растительного масла происходит частичная изомеризация, циклизация, ароматизация получаемых бескислородных углеводородов.

Несмотря на переход части вещества в газовую фазу и соответствующие материальные потери топлива, качество последнего возрастает в сравнении с растительным маслом и продукт приближается по потребительским свойствам к традиционному минеральному топливу.

Результат хромато-масс-спектрометрии подтверждает гипотезу о возможности деоксигенеза растительного масла для создания технологии бескислородного биотоплива на основе медленного пиролиза под давлением. Помимо удаления связанного кислорода в форме углекислого газа в процессе

переработки растительного масла происходит частичная изомеризация, циклизация, ароматизация получаемых бескислородных углеводородов.

Таблица 3.3 - Результаты хромато-масс-спектрометрического определения основного состава образца S3 (51% всех продуктов)

Время, мин	%	Название	Время, мин	%	Название
3.29	1.32	октан	15.20	0.56	гептадецен
4.66	1.05	нонан	15.25	0.45	5-гептадецен
6.32	0.74	декан	15.27	1.33	8-гептадецен
7.77	1.27	ундекан	15.33	2.98	нонилбензол
8.37	0.39	гексилциклопентан	15.49	4.80	гептадекан
8.80	0.41	пентилбензол	15.64	0.93	гептадецен
9.20	0.80	додекан	16.21	0.85	ундецилциклогексан
10.14	0.30	метилпентилбензол	16.58	0.57	октадекан
10.23	0.32	гексилбензол	17.44	0.42	5-нонадецен
10.60	1.90	тридекан	17.60	0.59	нонадекан
11.26	0.34	гептилциклогексан	17.69	0.61	2-гептадеканон
11.79	0.56	3-тетрадецен	18.22	4.22	пальмитиновая кислота
11.92	1.26	тетрадекан	18.57	0.36	эйкозан
12.57	0.90	октилциклогексан	19.51	1.03	генэйкозан
13.17	5.43	пентадекан	19.61	0.49	нонадеканон
13.86	1.04	нонилциклогексан	19.90	1.41	олеиновая кислота
14.22	0.64	гексадецен	20.10	6.48	стеариновая кислота
14.37	0.93	гексадекан	21.27	0.51	трикозан
15.08	0.68	децилциклогексан	21.95	0.80	тетракозен
15.14	1.71	3-гептадецен	22.10	0.34	тетракозан

Предложенное техническое решение по преобразованию триглицеридов деоксигенезом, посредством медленного пиролиза под давлением, позволяет получить бескислородное биотопливо с улучшенными потребительскими характеристиками в сравнении с традиционным биотопливом на основе эфиров жирных кислот. 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.

Установлено, что в ходе медленного пиролиза под давлением происходит к деоксигенез триглицеридов, составляющих основу растительного масла, снижается доля элементного кислорода и синтезируется топливо с улучшенными потребительскими свойствами. Несмотря на переход части вещества в газовую фазу и соответствующие материальные потери топлива, качество последнего возрастает в сравнении с растительным маслом и продукт приближается по потребительским свойствам к традиционному минеральному топливу.

Известно, что аналогичное топливо, полученное в результате процессов деоксигенеза, лишено недостатков биотоплива первого поколения на основе эфиров, имеет высокое содержание линейных углеводородов и небольшое количество кислорода, серы и азота [91]. Продукт обладал хорошими физическими и химическими свойствами, такими, как высокая удельная теплота сгорания, низкая вязкость при нормальных условиях, цетановое число на уровне минеральных топлив и отличная устойчивость при хранении, что в целом делало продукт полностью совместимым с минеральным дизельным топливом и допускало его использование в промышленных масштабах.

Предложенное бескислородное биотопливо не требует замены существующих двигателей и инфраструктуры заправок, вследствие химической идентичности минеральному топливу и может быть рассмотрено, как альтернатива минеральному топливу, но, в отличие от последнего, экологически безопасного и вписывается в концепцию устойчивого развития, как синтезированное на основе возобновляемого ресурса.

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

3.3. Выводы по главе

Утилизация отработанного растительного масла путем синтеза из него бескислородного жидкого топлива методом медленного пиролиза под давлением позволяет снизить негативное воздействие на объекты окружающей среды вследствие переработки отхода в востребованный продукт и синтезировать из возобновляемого сырья аналог жидкого топлива минерального происхождения.

Возможность замещения топлива минерального происхождения на аналогичное по свойствам топливо, но синтезированное из растительного сырья, несомненно можно считать перспективным направлением по причине соответствия концепции устойчивого развития и вследствие экологической безопасности процесса производства. Однако существующие биотопливо на основе кислородсодержащих соединений, преимущественно триглицеридов имеет неотъемлемые эксплуатационные недостатки, связанные с наличием в химической структуре атомов кислорода и выражающихся в пониженной теплоте сгорания и повышенной вязкости при сопоставлении с топливом минерального происхождения. Предлагается при синтезе биотоплива из масел растительного происхождения, включая отработанные растительные масла, применять не переэтерификацию сложных эфиров, а заменить процесс на деоксигенез для удаления связанных атомов кислорода из состава топлива и соответствующего повышения его теплоты сгорания, а также связанных с этим улучшением его технических и потребительских свойств. Выявлено, что в процессе медленного пиролиза под давлением происходит требуемое снижение содержания связанного кислорода в синтезируемом продукте, что

сопровождается ростом удельной теплоты сгорания и падением вязкости жидкого продукта. Предложенное техническое решение представляется перспективным с точки зрения утилизации отработанных растительных масел, концепции устойчивого развития, использования возобновляемых ресурсов и повышения экологической безопасности автомобильного транспорта.

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.

ГЛАВА 4. ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ ДРЕВЕСИНЫ

Введение в сырьевую смесь растительного масла отходов древесины можно рассматривать, как расширение возобновляемой сырьевой базы синтеза жидкого топлива и одновременно снижение нагрузки на окружающую среду от утилизируемых древесных отходов.

Получаемое в этом процессе топливо удовлетворяет требованиям концепции устойчивого развития [92] и одновременно углеродно-нейтральным источником экологически чистой энергии, вследствие синтеза из растительного сырья. Дополнительная выгода от вовлечения промышленных и сельскохозяйственных отходов в формате сырья для синтеза жидкого топлива возникает вследствие экономической целесообразности применения дешевого сырья. В соответствии с вышеизложенным, синтез биотоплива на основе древесных отходов можно считать перспективным путем инновационной деятельности для ускорения нескольких направлений хозяйствования с повышением экономической выгоды, сопровождающейся позитивным экологическим эффектом защиты окружающей среды от сельскохозяйственных отходов [93].

Известно [94], что в России ежегодно образуется не менее 35,5 миллионов кубометров отходов деревообработки. Эти отходы включают в себя такие составляющие, как отходы, образующиеся на лесоразработках и лесозаготовках и состоящие из сучьев, ветвей и вершинок, а также отходы при переработке древесины, включающие щепу, рейку, обрезь, горбыль, шпон, кору и опил. В условиях России доля порубочных отходов от общего объема заготовленной древесины составляет 16-22%, а в мире ежегодно образуется при заготовке древесины не менее 140 Гт отходов [95].

В большинстве случаев основную долю отходов производства и переработки древесины считают отходом, относящимся к пятому классу опасности. Однако длительное нахождение этих отходов на полигонах приводит к биохимическому разложению, сопровождающемуся выделением многих и

разнообразных загрязняющих веществ и ростом рисков возникновения пожаров. Например, короотвал целлюлозно-бумажного комбината в Краснокамске Пермского края не используется с 90-х годов, но, тем не менее, в нем периодически происходят возгорания, сопровождающиеся экологически опасным задымлением окружающих территорий, в том числе и жилых [96].

Несмотря на существенное количество образующихся древесных отходов, их использование в качестве сырья остается на весьма незначительном уровне. Например, опил не более, чем 30% применяется для производства вторичных продуктов, а преимущественно он складывается в отвалах предприятий или сжигается в котельных.

Тем не менее, именно опил можно считать первым сырьевым материалом древесины, который начал использоваться для синтеза такого жидкого топлива, как этиловый спирт, из растительных отходов. Однако выше уже отмечалось, что в связи с наличием связанного кислорода в молекуле этанола, он имеет существенно более низкую удельную теплоту сгорания в сравнении с топливом ископаемого происхождения.

Однако широко известен с 30-х годов прошлого века и нашел широкое применение в промышленности синтез жидкого Фишера-Тропша, позволяющий превратить в жидкое топливо практически любые вещества, содержащие углерод. Для этого такие вещества сначала необходимо парциально окислить до смеси водорода и монооксида углерода, то есть до синтез-газа, а далее преобразовать эту смесь в синтетическое жидкое топливо. В этом варианте преобразования биомассы в топливо возможно два варианта получения топлива. В первом случае после двухступенчатой термической конверсии древесины получается синтез-газ, который сам по себе может быть использован, как топливо [97]. Во втором случае синтез-газ дополнительно перерабатывается в жидкое углеводородное топливо [98]. Однако в обоих случаях получаются топлива, имеющие сравнительно низкую удельную теплоту сгорания вследствие наличия значительного количества гетероатомов кислорода в структуре полученных соединений.

Низкое значение удельной теплоты сгорания получаемых топлив является прямым следствием наличия в их молекулах гетероатомов кислорода. Выше было показано, что обязательным условием для синтеза энергоэффективного жидкого топлива с высокой удельной теплотой сгорания является частичное или полное исключение из его химической структуры атомов кислорода, что может быть реализовано в процессе деоксигенеза. На практике деоксигенез может быть осуществлен в виде трех процессов: гидродеоксигенирования, декарбонилирования, а также декарбоксилирования.

Наиболее универсальным методом дезоксигенирования веществ является гидродеоксигенирование, вследствие применимости к многообразным типам химических веществ и его можно описывать, как частный процесс гидрирования. В таком виде гидродеоксигенирование широко используется в разнообразных синтезах химической и нефтехимической промышленности. В случае использования гидродеоксигенирование для синтеза биотоплива процесс имеет ряд преимуществ, обусловленных возможностями метода по отношению к разнообразным кислородсодержащим веществам, экономическими преимуществами использования дешевого сырья, а также незначительной экологической опасностью по отношению к окружающей среде [99].

Водород обычно образуется в различных пиролизических процессах и далее может принимать участие в процессах гидрирования различных соединений, поэтому гидрокрекинг обычно можно рассматривать, как одну из стадий процесса пиролиза [100].

Выше было показано, что деоксигенирование и крекинг обычно являются сопутствующими реакциями при проведении под давлением пиролиза растительного масла и, в результате этих процессов, кислород удаляется из структуры молекул топлива в виде диоксида углерода, а содержание связанного кислорода в полученной жидкости снижается. Снижению средней молекулярной массы исходных полимеров и синтезу углеводородов, находящихся в жидком состоянии при нормальных условиях, способствует повышение давления в реакторе [101].

Выше показано, что деоксигенез растительных масел пиролизом под давлением приводит к образованию смеси преимущественно линейных алканов. Полученный продукт, несомненно, в сравнении с биотопливом на основе сложных метиловых эфиров имеет лучшие характеристики по вязкости и удельной теплоте сгорания, но проигрывает произведенным из минерального сырья жидким топливам вследствие невысокого содержания разветвленных и циклических изомеров. Теоретически имеется два пути увеличения концентрации изомеров в получаемом топливе. Это направленная изомеризация полученного продукта и добавление в сырье для пиролиза источников изомеров.

Первый вариант несет повышенные операционные расходы и связанные с этим рыночные риски получения неконкурентной продукции. Вторым вариантом представляется более целесообразным, особенно при вовлечении в пиролиз других отходов. Например, добавление в исходную массу отходов, имеющих растительное происхождение [102], сопровождается формированием в пиролизной жидкости изоуглеводородов, в частности, 2-алкенов.

Поэтому исследование совместного пиролиза растительного масла и древесного опила предполагает решение двух задач: расширения сырьевой базы возобновляемого ресурса за счет вовлечения в переработку дополнительного сырья в виде древесных отходов, а также для получения более качественного топлива вследствие синтеза изоалканов.

Применение известного биодизеля на основе сложных эфиров и получаемого переэтерификацией триглицеридов растительных масел с метиловым спиртом не в состоянии справиться с проблемой низкой удельной теплоты сгорания такого топлива и высокой вязкости [103], вследствие того, что не затрагивает причину неудовлетворительных его характеристик, обусловленных наличием в таком топливе связанного кислорода. В попытках решить эту проблему изменением конструкции двигателя или разбавлением биотоплива минеральным топливом без устранения причины, указанная проблема принципиально не может быть решена и только выходит на новый уровень. Поэтому возможным техническим решением расширения сырьевой

базы синтеза топлива растительного происхождения может быть смена технического решения по созданию жидкого топлива на основе растительного сырья с переэтерификации на деоксигенирование с вовлечением в процесс отходов растительного происхождения в виде опила, в дополнение к растительному маслу.

4.1. Пиролиз растительного масла в присутствии древесины

С целью увеличения выхода полезного продукта, а также для образования более ценных для жидкого топлива разветвленных изомеров алканов исследовали совместный пиролиз растительного масла с древесным опилом.

Для проведения экспериментов опил деревьев хвойных пород с размером частиц $0,1 \div 0,5$ мм для удаления свободной влаги выдерживали в течение 24 часов при 120°C . Полученный сухой опил смешивали с льняным маслом в массовом отношении 50:50. Сырьевую смесь массой 100 г помещали в стальной замкнутый реактор и при 590°C подвергали термообработке с продолжительностью 30 минут. В процессе пиролиза давление внутри реактора росло до 9,0 МПа. По окончании процесса реактор извлекали из печи, охлаждали естественным путем на воздухе до комнатной температуры после чего давление внутри реактора выравнивали с атмосферным путем сброса избытка образовавшихся газов через запорный кран. Полученный жидкий продукт по внешнему виду представлял собой маслянистую однородную жидкость черного цвета.

Термограммы исходных материалов и продукта реакции в токе аргона представлены на рисунке 4.1.

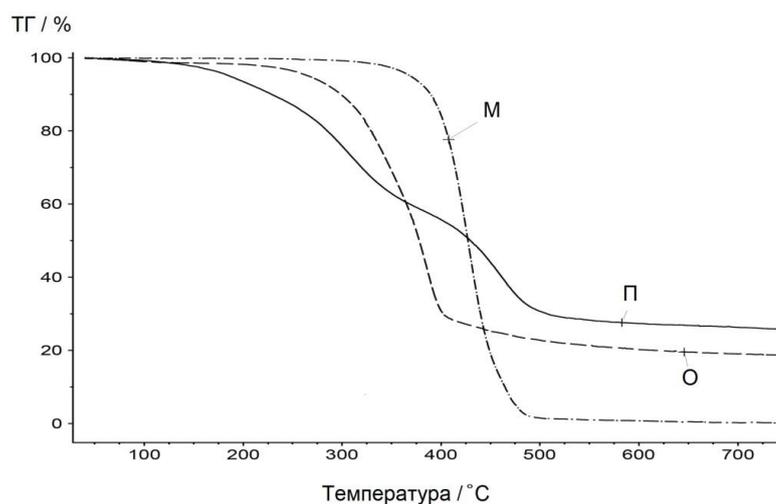


Рисунок 4.1 - Результаты термогравиметрического анализа в токе аргона для продукта совместного пиролиза (П), сухого опила (О) и исходного льняного масла (М)

Результаты термогравиметрии 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. Наиболее очевиден синтез таких низкокипящих летучих углеводородов в продукте совместного пиролиза при сопоставлении его кривой термогравиметрии с соответствующими кривыми исходных материалов — льняного масла и сухого опила.

Полученный при совместном пиролизе растительного масла и опила продукт характеризуется не только хорошей летучестью, но и высокой удельной теплотой сгорания. Интегрирование кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в атмосфере воздуха продукта совместного пиролиза льняного масла и опила позволяет рассчитать удельную низшую теплоту сгорания, равную 18,2 МДж/кг, как показано на рисунке 4.2.

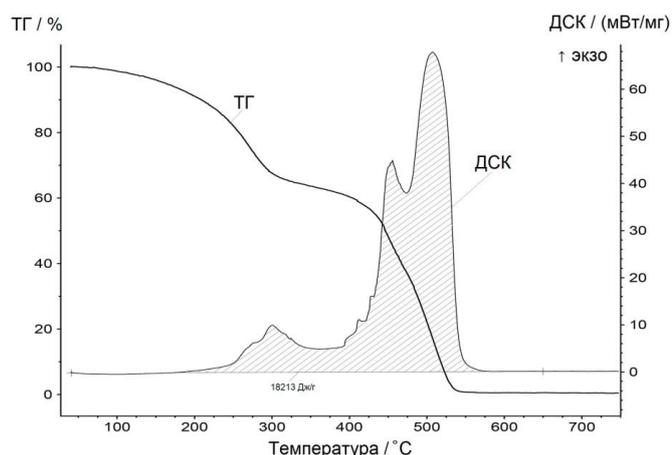


Рисунок 4.2 - Результаты термогравиметрического анализа в токе воздуха для жидкого продукта пиролиза: кривые ТГ и ДСК

Хромато-масс-спектрометрическим анализом исследовали химический состав жидкого продукта пиролиза. Обработку полученных данных осуществляли с использованием программного обеспечения соответствующего приборному комплексу. Конкретные вещества идентифицировали в соответствии с прилагаемой к комплексу библиотеке NIST 2017 путем сравнения характеристик индивидуальных соединений библиотеки с характеристиками, полученными в ходе анализа. Результаты хроматографического анализа образовавшегося продукта пиролиза приведены на рисунке 4.3.

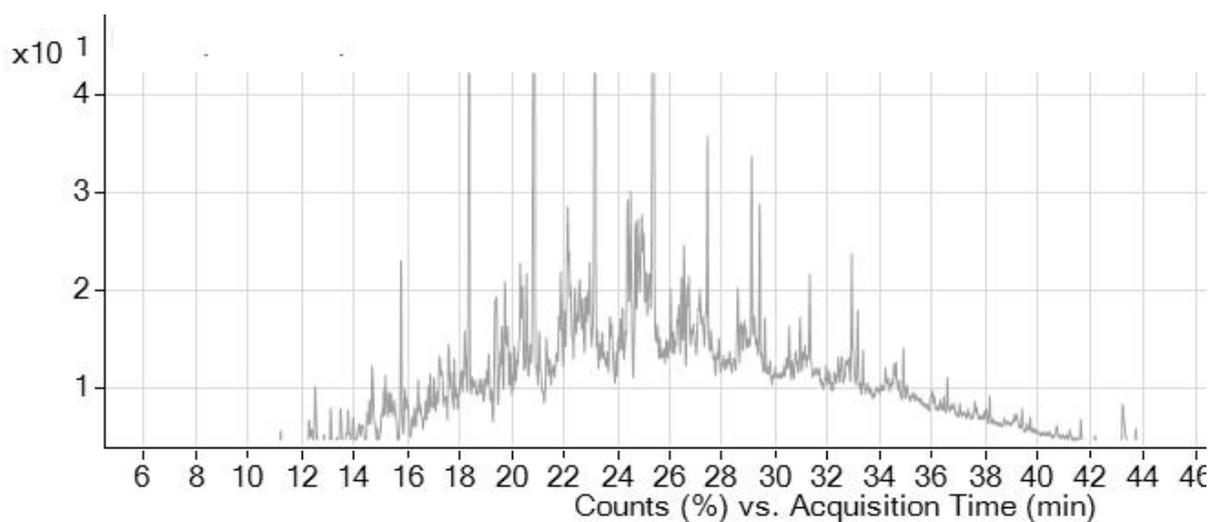


Рис. 4.3 - Хроматограмма продукта пиролиза

По результатам хроматографического анализа в исследованном образце обнаружено более ста индивидуальных химических соединений. Результаты масс-спектрометрии идентифицированных в продуктах мажорных веществ, имеющих долю более 1%, представлены в таблице 4.1. Остальные обнаруженные вещества имеют доли значительно меньше.

Таблица 4.1 - Данные хромато-масс-спектрометрии

Соединение	мол. %	Соединение	мол. %
Пентадекан	9,50	Нонадекан-2-он	1,33
Гептадекан	9,27	1,2,3,4-тетрагидро-2,5,8-триметил-нафтол	1,24
Гексадекан	5,12	Циклопентадекан	1,23
Тетрадекан	3,18	Нонадекан	1,23
(Z)-гептадец-3-ен	2,23	1-этил-2-(2-этилфенил)бензол	1,18
Октадекан	2,15	2-метилгексан-1-ол	1,12
1-метил-2H-аценафтилен-1-ол	1,86	1-(1-циклопента-2,4-диен-1-илиденэтил)-4-метилсульфанилбензол	1,11
Гептадекан-2-он	1,75	1,2,3,4-тетрагидро-2,5,8-триметил-нафталин	1,04
2,6,10-триметилтетрадекан	1,64	Эйкозан	0,99
Тридекан	1,45	2-метилгептадекан	0,89

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. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии продукта совместного пиролиза в тока воздуха демонстрируют повышенную в сравнении с исходными материалами низшую теплоту сгорания,

что подтверждает невысокое содержание кислородсодержащих веществ в продукте совместного пиролиза. В этом процесс оказывается сходным с описанным выше пиролизом чистого растительного масла. Однако существенные отличия обнаруживаются в содержании изомеров алканов.

В продукте пиролиза растительного масла помимо линейных алканов было обнаружено незначительное количество циклических алканов (таблица 3.3): гексилциклопентан, ундецилциклогексан, гептилциклогексан, октилциклогексан, нонилциклогексан, децилциклогексан. В жидкости, полученной при совместном пиролизе растительного масла и опила, обнаружены помимо линейных алканов и циклопентадекана, 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.

4.2. Материально-энергетический баланс процесса

Выше, методом синхронной термогравиметрии для полученного пиролизного продукта совместного пиролиза опила и растительного масла была определена низшая удельная теплота сгорания, соответствующая 18,2 МДж/кг. Для сырьевых материалов также методом термогравиметрии в воздухе были определены низшие удельные теплоты сгорания, оказавшиеся равными для растительного масла 11,5 МДж/кг и для опила 12,9 МДж/кг.

Воспользовавшись законом Гесса, являющегося частным случаем закона сохранения энергии, можно составить энергетический баланс исследуемого процесса совместного пиролиза растительного масла и опила, сопровождающегося получением жидкого бескислородного продукта. При сгорании, то есть при глубоком окислении одного килограмма сырьевой смеси, то есть 500 г сухого опила и 500 г растительного масла, может быть получено 12,2 МДж энергии без учета теплоты конденсации паров воды, что соответствует низшей теплоте сгорания смеси. В результате синтеза получили жидкий продукт

в количестве 453 г и низшей удельной теплотой сгорания 18,2 МДж/кг. Поэтому глубокое окисление полученного продукта пиролиза позволит получить 8,2 МДж тепла. В том случае оставшаяся доля энергии и массы приходится на образовавшиеся в ходе термообработки газообразные продукты массой 547 г и обладающих теплотой сгорания 4,0 МДж. В этом случае удельная низшая теплота сгорания полученных газов составляет 7,31 МДж/кг. Сравнительно низкая для углеводородов удельная теплота сгорания смеси газов объясняется высоким содержанием в смеси углекислого газа, обладающего нулевой теплотой сгорания, в смеси с низкомолекулярными углеводородами. Тем не менее, энергетический потенциал такой смеси представляется достаточным для обеспечения в перспективе энергией технологического процесса пиролиза без дополнительного привлечения внешних источников энергии.

Для построения схемы материального и энергетического балансов рассматриваемого процесса медленного пиролиза растительного масла и опила введем ряд допущений. Для этого элементный состав используемого льняного масла в соответствии с известными данными авторов [104] принимаем равным углерод 72 масс. %, кислород 18 масс.% и водород 10 масс.%. Считаем, что элементный состав опила соответствует элементному составу целлюлозы, как полимерной $(C_6H_{10}O_5)_n$, в этом случае элементное содержание опила составляет: углерод 44,4 масс.%, водород 6,2 масс.% и кислород 49,4 масс.%.

Медленный пиролиз в условиях повышенного давления может быть рассмотрен, как процесс гидрокрекинга, когда свободный водород образуется в ходе паровой конверсии присутствующих в зоне реакции углеводородов. В промышленных условиях такой синтез водорода, согласно [105], в ходе паровой конверсии углеводородов может быть описан уравнением:



Описываемый технологический процесс носит эндотермический характер и, вследствие этого, рост температуры ведет к увеличению выхода водорода. Образовавшийся в ходе паровой конверсии свободный водород взаимодействует с сырьевой биомассой в ходе гидрокрекинга, снижая в ней О/С [106], причем

увеличение давления способствует увеличению скорости процесса. В результате уменьшения доли связанного кислорода в биотопливе растет удельная теплота сгорания, а также потребительские свойства получаемого топлива улучшаются, приближаясь к свойствам топлива, получаемого из минерального сырья.

В качестве еще одного допущения предполагаем переход всего кислорода, находящегося в исходном сырье в химически связанном виде, в углекислый газ, а не в воду, что соответствует результатам опубликованных анализов газообразных продуктов реакции [107]. Принятие всех вышеописанных допущений позволяет составить материальный баланс, описанный в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Материальный баланс процесса медленного пиролиза под давлением

Сырье		Продукт	
Компонент	Масса, кг	Компонент	Масса, кг
C*	0,582	C**	0,456
H*	0,081	H**	0,081
O*	0,337	CO ₂	0,463
Итого:	1,000	Итого:	1,000

C, H* и O** - элементы в составе органических соединений сырья

*C** и H*** - элементы входящие в продукт

В этом случае для сохранения материального баланса масса образовавшихся низкомолекулярных газообразных углеводородов на килограмм сырьевой смеси может быть рассчитана, как $547-463=84$ г. Тогда удельная низшая теплота сгорания полученных в ходе пиролиза газообразных низкомолекулярных углеводородов равна 47,6 МДж/кг. В соответствии с вышеупомянутыми данными о составе газообразных продуктов медленного пиролиза следует предположить, что, помимо оксида углерода (IV), газовая смесь содержит низкомолекулярные алканы от метана до бутана и пентана. Табличная величина

низшей удельной теплоты сгорания для этих алканов составляет в среднем 46-50 МДж/кг, что соответствует рассчитанной выше величине и подтверждает корректность использованных допущений.

Описанные выше материальный и энергетический балансы процесса медленного пиролиза под давлением смеси растительного масла и опила для одного килограмма сырья представлены на рисунке 4.4. в виде схемы.

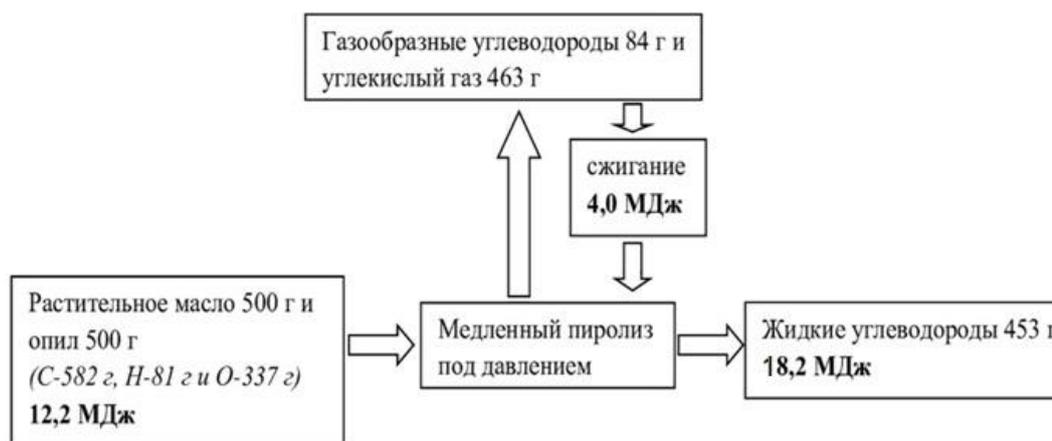


Рисунок 4.4 - Энергетический и материальный балансы процесса медленного пиролиза

В результате медленного пиролиза в соответствии с предлагаемой схемой растительное сырьё в количестве одного килограмма и содержащее связанный углерод в количестве 582 г в ходе медленного пиролиза под давлением переходит в три формы связанного углерода: жидкие углеводороды, не содержащие кислород и являющиеся целевым продуктом, газообразные низкомолекулярные углеводороды и углекислый газ. Предлагаемая модель предполагает сжигание газообразных продуктов, содержащих низкомолекулярные углеводороды, как основу для глубокого окисления и получения энергии, обеспечивающей протекание технологического процесса. Полученный при сгорании углекислый газ выбрасывается в атмосферу совместно с тем углекислым газом, который уже присутствовал в смеси и образовался в результате деоксигенеза из атомов кислорода, содержавшихся в сырье. Полученное в результате процесса жидкое топливо содержит оставшийся углерод в форме углеводородов, не содержащих

в своем составе атомов кислорода, то есть полученное топливо является высокоэнергетичным, в отличие от исходного сырья. В результате медленного пиролиза под давлением один килограмм сырья растительного происхождения и 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 удастся получить жидкое топливо с высокой удельной теплотой сгорания, но соответственно, меньшее его количество в сравнении с количеством исходного сырья.

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

4.2. Выводы по главе

Предлагаемый совместный медленный пиролиз в изотермических условиях под давлением древесного опила с растительным маслом приводит к деоксигенезу сырья и удалению кислорода в форме углекислого газа, в результате чего содержание в получаемом жидком продукте гетероатомов кислорода падает до следовых количеств. На практике предложенное техническое позволит расширить ресурсную базу возобновляемого сырья. 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 минерального происхождения, используемому в настоящее время для автомобильных двигателей. Причем имеющиеся сегодня двигатели автомобилей оптимизированы под аналогичное синтезированному совместным пиролизом

растительного сырья бескислородное топливо, поэтому при использовании последнего исключается потребность в модернизации топливной и силовой систем существующих автомобильных двигателей. В перспективе открывается возможность вытеснения и дальнейшей замены жидких топлив, получаемых в настоящее время из минерального невозобновляемого сырья на топливо, синтезированное из растительного возобновляемого сырья.

ГЛАВА 5. ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ РЕЗИНЫ ОТРАБОТАННЫХ ПОКРЫШЕК

Растительное масло, в том числе и 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, аналогичным по составу бензину и дизельному топливу. Однако спектр углеводородов, производимых из минеральной нефти, включает тяжелые продукты, которые пользуются высоким спросом на рынке и производство которых из возобновляемого сырья тоже представляет собой экологическую задачу.

Выше было показано, что совместный пиролиз растительного масла и древесного опила, представляющего собой смесь растительных полимеров, приводит к крекингу структуры биополимеров и образованию сравнительно низкомолекулярных углеводородов. Поэтому представляет интерес рассмотреть совместный пиролиз растительного масла и резиновой крошки, что по аналогии с описанным совместным пиролизом растительного масла и древесины, может привести к крекингу резины с образованием олигомеров, совместимых с битумом.

Одним из путей сектора дорожного строительства к более экологичному и устойчивому производству, считается использование альтернативных материалов, таких как отходы или вторичное сырье, в асфальтобетонных смесях [108, 109]. Кроме того, предлагается использование биоматериалов с целью сокращения или полной замены использования минерального битумного вяжущего [110, 111]. Поэтому предлагается произвести модификатор битума совместным пиролизом растительного масла и гранул резины, полученных из отработанных автомобильных покрышек.

Возможность растворяться или набухать в однородной дисперсионной среде битума является обязательным условием для модификаторов битума [112]. Соотношение в битуме масел, асфальтенов и масел, происходящих из нефтяного

сырья и сторонних модификаторов, добавляемых в процессе подготовки, определяют микрогетерогенную структуру битума и его потребительские характеристики [113].

Отработанные автомобильные покрышки являются крупнотоннажным и трудноутилизируемым отходом, однако их синтез из нефтехимического сырья и химическая структура, представляющая собой композиционный материал на основе трехмерного полимера позволяют предположить потенциальные технические решения по переработке в материалы, близкие по строению с исходными нефтехимическими продуктами. В мире ежегодно для удовлетворения спроса потребностей автомобильного парка выпускается примерно 1,5 миллиарда новых автомобильных покрышек, что составляет более 17 миллионов тонн [114]. Основным компонентом автомобильных покрышек является резина, которая обладает высокой устойчивостью к термическому и химическому воздействию и почти не подвержена естественному биохимическому разложению в окружающей среде. Тем не менее, исследования и практика последних лет в отношении переработки отработанных автомобильных покрышек позволяют констатировать достижение определенного прогресса, и отработанные покрышки начинают рассматриваться не как отход, а как потенциальное ценное сырье с высоким ресурсным потенциалом [115]. Различные исследования в области поиска экологически безопасных и экономически целесообразных методов утилизации отработанных автомобильных покрышек активно и успешно развиваются, что приводит к появлению промышленных технологий их утилизации [116].

Обычно при утилизации отработанных автомобильных покрышек после извлечения корда производят резиновые гранулы, которые являются весьма химически инертным материалом, причиной чего служит химическая структура, представляющая собой трехмерную полимерную сетку и включающую частицы наполнителей, которая создается направленно в процессе производства покрышки. Высокую химическую устойчивость резина приобретает вследствие дополнительной сшивки молекул полимеров межмолекулярными связями за

счет введения соединений серы и наполнителей в виде высокодисперсных углерода и оксидов кремния и цинка. По завершению процесса вулканизации, в готовой резине отсутствуют свободные химические группы, способные вступать в реакции, что делает резину крайне инертным материалом. В результате у поверхности резины наблюдается либо крайне невысокая, либо совсем отсутствует адгезия к битуму и создание композиционного материала из дисперсной резины и битума оказывается нереализуемым на практике.

Тем не менее, высокодисперсные гранулы резины отработанных покрышек могут быть введены в качестве модификатора в состав асфальтобетона, что предполагает определенный экологический эффект от утилизации отработанных покрышек, а продукт применяется на практике, как прорезиненный асфальт [117]. Материал действительно считается экологически чистым и располагает рядом технических преимуществ, но его существенным недостатком является невысокая совместимость с другими компонентами асфальтобетонной композиции, причем именно низкая совместимость с битумом, как дисперсионной средой, критично осложняет применение резинового наполнителя. Указанная проблема низкой совместимости битума и резины основана на несоответствии химических свойств поверхности этих материалов, например, полярности молекул, а также отличиях физических свойств, таких, как размер молекул, плотность среды и взаимная растворимость. Поэтому резиновая крошка из отработанных автомобильных покрышек из отработанных автомобильных покрышек может быть ресурсом, используемым в технологии получения слоев дорожной одежды преимущественно после дополнительной обработки [118].

Наиболее простым и очевидным решением для совместимости резиновых гранул и битума является диспергирование резины до возможно более мелких частиц. Исследование [119] демонстрирует, что введение резиновых гранул в битум при формировании асфальтобетона способствует улучшению характеристик получаемого материала только при высокой дисперсности резины, размер гранул которой не должен превышать 100 мкм и только в

ограниченных случаях возможно применение гранул большего размера – до 100÷200 мкм. Применение для поставленной задачи гранул резины большей дисперсности ведет к снижению положительных характеристик полученного продукта.

Активация поверхности резиновых гранул является технически достаточно сложно осуществимым процессом. Например, предложено решение [120], согласно которому смесь из гранул бутадиен-стирольного каучука и резины подвергают совместному измельчению при высоких сдвиговых нагрузках и нагревании. В результате поверхность резиновых гранул интенсивно активируется. Девулканизация резины может быть осуществлена в экструдере при дополнительной ультразвуковой обработке [121], в результате чего получается продукт, хорошо зарекомендовавший себя в асфальтобетонной смеси.

Известно практическое решение [122] по производству модификатора, совместимого с битумом, путем термохимического измельчения резиновых гранул в коллоидной мельнице, предложенное компаниями Татнефть и MOL Group (Венгрия). Анонсировано производство модифицированного резиной битума на строящейся установке в рамках проекта ТАНЕКО. Коллектив ученых Веспремского университета совместно с представителями нефтяной компании MOL Group предложили данное техническое решение и запатентовали его (патент HU226481).

Описанные выше методы активации резиновых гранул осуществляются механическим воздействием, например, в коллоидной или шаровой мельнице или в экструдере. Однако механические методы воздействия нуждаются в существенных затратах энергии и для их осуществления требуется продолжительное воздействие. Исходя из этих проблем, химическое воздействие на резину с целью повышения ее сродства к битуму и асфальтобетону может оказаться более эффективным и снизить затраты времени и энергии.

В этом смысле термохимическое воздействие для активации резиновых гранул выглядит более перспективным по сравнению с механическим

воздействием. Для решения этой задачи применяется реакционная экструзия, совмещенная с химическим воздействием [123]. Поверхность гранул резины может быть осуществлена под воздействием самого битума при осуществлении методом микроволновой обработки эффективную теплопередачу в зону [124]. Девулканизированная резина в описанном случае интенсивно взаимодействует на поверхности гранул с материалом битума, что в дальнейшем способствует получению материала с улучшенными адгезионными свойствами.

Высокоэнергетическая обработка гранул резины в присутствии компатибилизаторов и других специальных добавок используются для улучшения адгезионных характеристик резины по отношению к битуму. Увеличение доли компонентов с высокой удельной поверхностью способствует получению качественных смесей битума и дисперсной резины [125], поэтому введение в композицию различных нанодисперсных частиц с комбинацией других методов обработки приводит к созданию конкурентоспособных материалов.

Химическая модификация поверхности может быть осуществлена введением реакционных компонентов, например, композиционный материал из резиновых гранул и полиэтилена высокой плотности может быть получен при активации поверхности исходных материалов олефин-малеиновым ангидридом [126].

Термообработка резины сопровождается частичной девулканизацией, при этом поверхностные слои приобретают химическую активность и могут вступать во взаимодействие с различными химическими добавками, улучшающими адгезию. Например, обработка резиновой крошки в печи СВЧ потоком микроволновой энергии способствует девулканизации, образованию новых связей и получению композита с комплексом новых характеристик, в том числе высокой адгезией поверхности [127]. В этом случае воздействие электромагнитной энергией разрушает связи сера-сера и углерод-сера.

Вообще именно разрушение атомарных связей между атомами серы и между атомами серы и углерода составляет химическую сущность

девулканизации, но полимерная структура при этом не должна разрушаться, как и должен разрушаться основной материал. В результате полученный девулканизированный продукт обладает химической активностью и для ее проявления возможно его смешение с различными видами полимерных материалов, как и первичным бутадиеновым каучуком, для создания новых сополимеров, обладающих требуемыми физико-механическими характеристиками. Процесс девулканизации может быть обеспечен различными физическими воздействиями: микроволновым излучением, термомеханической обработкой, интенсивным ультразвуком, а также химическими реагентами.

Экструзия резиновой крошки совместно с реагентами при повышенных температурах представляет существенный интерес, поскольку сочетает в себе термомеханическое воздействие одновременно с химическим. Применение для этого процесса в качестве химического реагента сверхкритичного оксида углерода (IV) дополнительно к химической активности добавки, позволяет использовать газ для формирования экологически чистой среды для протекания процесса, в результате чего свойства синтезируемого продукта значительно улучшаются [128]. В процессе термомеханического воздействия молекулы оксида углерода (IV) находясь в сверхкритичном состоянии, диффундируют вглубь полимерной матрицы и эффективно воздействуют на сульфидные связи, разрушая их.

На основании вышеизложенного можно высказать предположение об активном воздействии на полимерные молекулы любых соединений, содержащих связанный кислород, а не только оксида углерода (IV). Объяснить наблюдаемый эффект можно переходом механизма химических реакций в область свободнорадикальных процессов при температурах, превышающих $450\div 500^{\circ}\text{C}$, когда атомы кислорода различных молекул более эффективно способны формировать свободные радикалы по сравнению с другими атомами. Образующиеся из кислородсодержащих молекул свободные радикалы активно реагируют с окружающими молекулами, что способствует крекингу и девулканизации полимерных молекул резины.

Исходя из изложенного, было предложено термохимически активировать резиновые гранулы в присутствии растительного масла, как кислородсодержащего соединения. Предлагаемый процесс позволит эффективно утилизировать два отхода – резину отработанных автомобильных покрышек и отработанное растительное масло, и получить продукт на основе олигомеров, совместимый с битумной матрицей.

5.1. Растительное масло в совместном пиролизе с резиной

Для проведения экспериментов применяли резиновую крошку фракции 1÷3 мм, произведенную из отработанных автомобильных покрышек в ООО «Буматика» и нерафинированное подсолнечное масло торговой марки «Благо». Совместный пиролиз осуществляли со смесью компонентов при массовом соотношении резина: масло 76:24.

Процесс проводили в реакторе, представляющем собой стальную реторту, при 530 °С в течение 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. Внешний вид продукта уже свидетельствует о частичной девулканизации исходной резины и образовании значительного количества олигомеров, что было подтверждено методом термогравиметрии, результаты которой представлены на рисунке 5.1.

На графиках представлены термогравиметрические кривые, полученные в инертной атмосфере аргона. Исследована исходная резина (образец 1), подвергнутая пиролизу под давлением резина (образец 2), а также продукт совместного под давлением растительного масла и резины в массовом отношении 24:76 (образец 3). Очевидно, что давление оказывает существенное влияние на глубину протекания деструкции и в продукте 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.

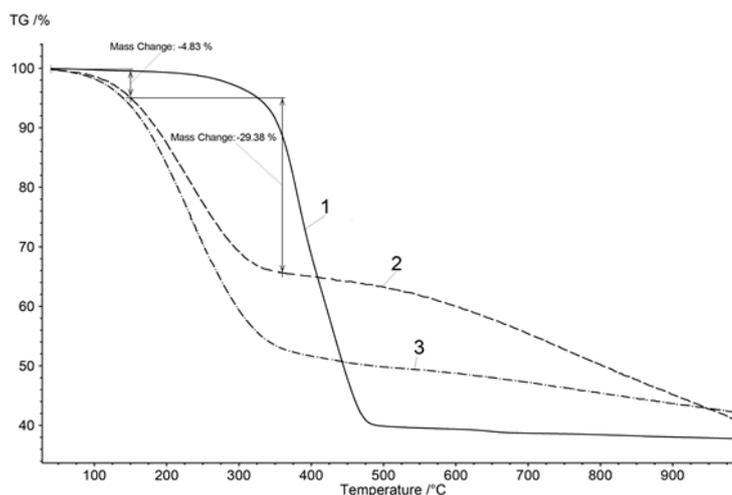


Рисунок 5.1 - Зависимости термогравиметрии в инертной атмосфере для гранул резины (1), продукта пиролиза резины под давлением (2) и продукта совместного пиролиза под давлением резины и масла (3)

На основании полученных термогравиметрических кривых можно провести количественную оценку фракционного состава исследуемой смеси по аналогии с прямой перегонкой нефти. Такой вариант для кривой термогравиметрии образца 2 продемонстрирован на рисунке. Для прямогонного бензина для минеральной нефти фракция должна выкипать до температуры 150 °С, дизельное топливо и керосин перегоняются при атмосферном давлении в температурном интервале 150÷360°С. Доля фракции, соответствующая прямогонному бензину для исследованного образца 2 составляет 4,83 масс. %, а доля фракции, соответствующая дизельному топливу и керосину, составляет для того же второго образца 29,38 масс. %.

Доли легкокипящей (до 150 °С) и среднекипящей (150÷360 °С) фракций углеводородов в составе резины и продуктов пиролиза на основании термогравиметрии в инертном газе представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Доли легкокипящей (до 150 °С) и среднекипящей (150÷360 °С) фракций углеводородов в составе резины и продуктов пиролиза на основании термогравиметрии в инертном газе

Образец	Доля фракции (менее 150 °С), масс.%	Доля фракции (150÷360 °С), масс.%
1 (резина)	0,47	10,89
2 (продукт пиролиза резины под давлением)	4,83	29,38
3 (продукт совместного пиролиза под давлением резины и масла)	6,10	40,79

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.

5.2. Совместимость битума и продукта совместного пиролиза масла и резины

Ключевой задачей использования отработанной резины автомобильных покрышек в асфальтобетонной композиции является химическая и физическая совместимость продуктов утилизации отработанной резины с битумом. Этот параметр может быть проконтролирован инструментально. Растворимость

полученных продуктов переработки отработанных покрышек в толуоле можно рассматривать, как критерий химической совместимости получаемых продуктов деполимеризации резины [129]. В соответствии с вышеизложенным, химическая совместимость полученных продуктов пиролиза и резиновых гранул с битумом была определена на основании растворимости в толуоле. Полученные результаты представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Растворимость продуктов пиролиза в толуоле

Материал	Выход конденсированного полученного продукта, масс. %	Доля нерастворимой в толуоле фазы полученного продукта, масс. %
Исходная резина	100	100
Продукт пиролиза резины под давлением	74,2	58,6
Продукт совместного пиролиза под давлением масла и резины	72,1	40,6

Доля образовавшейся конденсированной фазы в случае совместного пиролиза под давлением масла и резины оказалась почти одинаковой с 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 были подтверждены результатами анализа ЯМР, приведенными в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - Результаты ЯМР анализов

Материал	Интегральный C ₁₃	
	Доля ароматических атомов углерода, мол. %	Доля алифатических атомов углерода, мол. %
Продукт пиролиза резины под давлением	43,78	56,22
Продукт совместного пиролиза под давлением масла и резины	28,76	71,24

Результаты анализа ЯМР демонстрируют ускоренный рост в 1,3 раза доли алифатических атомов углерода при одновременном снижении 1,5 раза доли атомов ароматического углерода. В исследованной исходной смеси количество резины было больше, чем растительного масла в 3,2 раза. Поэтому в результате совместного пиролиза под давлением доля атомов алифатического углерода не может быть обусловлена разложением жирных кислот триглицеридов, а их происхождение связано с деструкцией и частичной деароматизацией полимеров резины. В процессе совместного пиролиза под давлением происходит деструкция трехмерной структуры резины, крекинг образовавшихся продуктов и 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 подтверждают высказанные выше предположения. Хроматограммы данных продуктов приведены на рисунке 5.2.

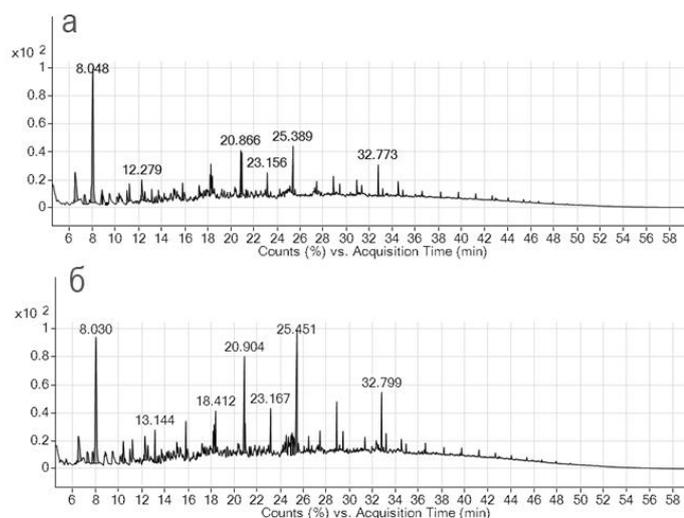


Рисунок 5.2. Хроматограммы образцов продукта пиролиза резины под давлением (а) и продукта совместного пиролиза под давлением резины и масла (б)

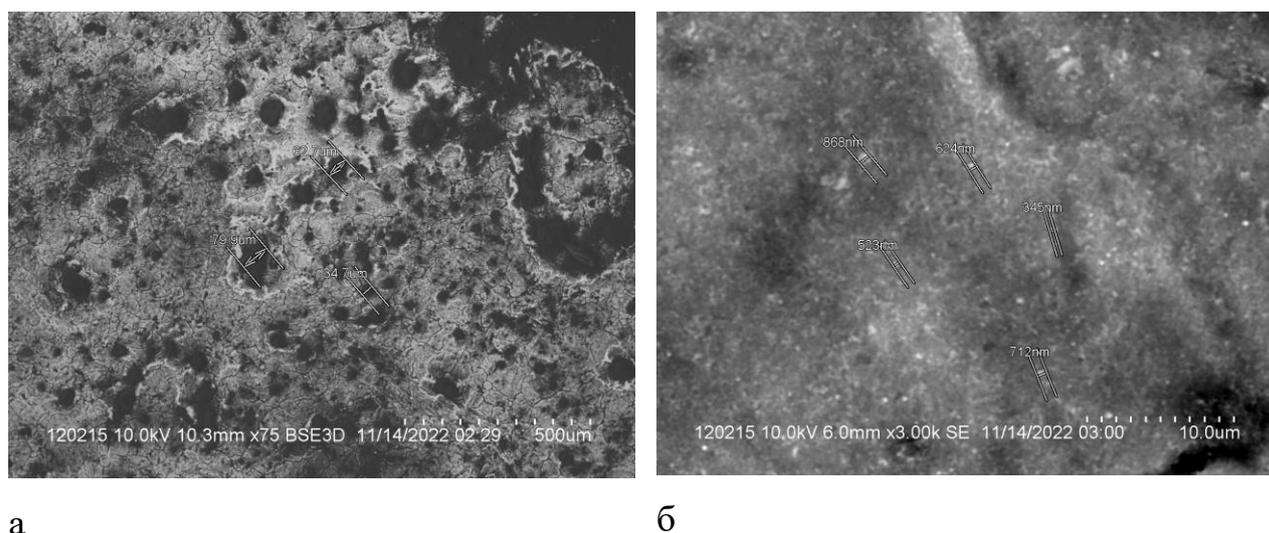
На хроматограммах обоих изученных образцов можно выявить более ста индивидуальных химических веществ. Преобладающие мажорные вещества, определенные методом масс-спектрометрии показаны в таблице 5.4.

В случае продукта совместного пиролиза под давлением резины и масла по сравнению с образцом, полученным пиролизом под давлением чистой резины отмечено снижение доли ароматических соединений и увеличение разнообразия, а также доли алифатических углеводородов. В результате таких отличий в химическом составе продукт совместного пиролиза под давлением масла и резины является по своему химическому составу совместимым с битумом.

Таблица 5.4 - Мажорные соединения по результатам хромато-масс-спектрометрии

Продукт совместного пиролиза под давлением масла и резины		Продукт пиролиза резины под давлением	
Вещество	мол. %	Вещество	мол. %
1-метил-4-пропан-2-илбензол	14,5	1-метил-4-проп-2-илбензол	23,2
Гептадекан	8,8	3-метил-1-этилбензол	6,6
Пентадекан	6,0	Гептадекан	3,3
1-метил-3-этилбензол	3,8	2,6,10-триметилтетрадекан	3,2
Октадеканнитрил	2,8	2,3,6-триметилнафталин	2,7
1-бут-3-ен-2-ил-3-метилбензол	2,2	Оксадеканнитрил	2,1
Ундекан	1,8		
Тридекан	1,8		
2,6,10-триметилтетрадекан	1,7		
2,6-диметилнафталин	1,4		

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. Так результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии пленки продукта совместного пиролиза растительного масла и резины после растворения в толуоле, нанесения на керамическую пластину и удаления растворителя представлены на рисунке 5.3.



а

б

Рисунок 5.3 - Фото сканирующей электронной микроскопии (а) пленки полученного продукта совместного пиролиза с нерастворенными полимерными включениями и (б) пленки продукта совместного пиролиза с вкраплениями частиц неорганических заполнителей

Очевидно, что совместный пиролиз растительного масла и резины помимо девулканизации и синтеза разнообразных химических веществ ведет к диспергированию наиболее термохимически устойчивой части полимерной матрицы до частиц линейных размеров менее $79 \div 80$ мкм, что можно заключить по Рис. 5.3а. Одновременно методом сканирующей электронной микроскопии были обнаружены неорганические заполнители исходной резины, которые находятся в продукте пиролиза в виде частиц от 0,9 мкм и менее и представляют собой оксиды кремния и цинка. В то же время известно, что такие наноразмерные неорганические частицы, как заполнители асфальтобетона, улучшают его [130].

В результате можно утверждать, что совместный пиролиз растительного масла и резины под давлением приводит к получению наноструктурированного продукта, имеющего свойство совместимости с битумом. В ходе термохимической обработки смеси растительного масла и резины происходит образование кислородсодержащих радикалов, активно воздействующих на полимерную структуру резины и приводящих к девулканизации и крекингу. В результате происходит синтез разнообразных органических соединений, а также

высвобождения и перехода в жидкую фазу в форме суспензии высокодисперсных фрагментов полимеров и неорганических соединений. Результаты проведенных исследований согласуются с результатами других авторов. Так в работе [131] установлено, что стебли кукурузы, как кислородсодержащий компонент, при 550 °С способствует росту скорости совместного пиролиза отработанной резины и полиолефинов, полученных из отходов упаковки. При этом удельная теплота сгорания полученного жидкого продукта составляла 39,93 МДж/кг. Авторы отмечают, что в случае добавления к сырьевой смеси стеблей кукурузы происходит рост в продукте доли связанного водорода, то есть отношения Н/С 1,43 до 1,50 в результате чего улучшается стабильность топлива и повышается доля насыщенных углеводородных соединений. В синтезированном топливе несколько возросло количество связанного кислорода, но резко упала доля химически связанных гетероатомов азота и серы. Этот эффект авторы связывают с участием кислорода, присутствующего в исходных целлюлозе и лигнине, с атомами азота и серы резины и дальнейшим образованием газообразных соединений из этих гетероатомов.

Описаны и другие растительные материалы, содержащие связанный кислород, приводящие при совместном пиролизе с резиной к ускорению девулканизации и деструкции. Например, авторы [132] исследовали совместный пиролиз при 300÷500 °С листьев ивы и резины. Полученный в ходе такого синтеза продукт содержал преимущественно соединения ароматического типа и алканы, а также имел невысокое содержанием связанного кислорода в 1,79 масс%. Продукт также характеризовался высокой теплотой сгорания, что по совокупности свойств приближало его к минеральному дизельному топливу. Дополнительным преимуществом описанного процесса является удаление из продукта гетероатомов серы в виде оксида серы (IV).

Известно применение других целлюлозосодержащих продуктов в качестве кислородсодержащего компонента растительного происхождения. Например, в исследовании [133] совместный пиролиз бамбуковых опилок с отработанными

автомобильными покрышками при 550 °С позволяет увеличить содержание ароматических соединений в продукте, причем их максимальное количество наблюдалось при соотношении резины и опилок 1:1. Можно утверждать, что донором свободных радикалов, активирующих процесс деструкции в процессе пиролиза резины, выступают любые кислородсодержащие соединения, поставляющие кислородсодержащие радикалы в смесь при повышенных температурах. В этом отношении автоклавные процессы с участием любых материалов растительного происхождения и поэтому содержащих много связанного кислорода, приближаются к описываемому процессу синтеза битумоподобных материалов. Так, описанная авторами [134] гидротермальная автоклавная обработка при 260 °С остатков водорослей *Spirulina* приводит к синтезу гидрофобной фазы, которой свойственны реологические свойства близкие к реологии биосвязующего эластомера. Удаление из полученной композиции твердых включений остатков сырьевого материала позволяет получить чистый битумоподобный материал.

В ряде случаев некоторое снижение температуры компенсируется ростом давления. Например, описан [135] процесс ожижения каучука натурального происхождения, который близок по химическому строению к отработанной бутадиеновой резине, автоклавной обработкой в течение 15÷75 минут при температуре 250÷375 °С. Полученный в ходе такой обработки конденсированный жидкий продукт состоит из широкого спектра веществ, основу которых составляют изопрен и относящийся к терпеновым соединениям D-лимонен, а также ароматические соединения и непредельные вещества алкиловых и алкеновых рядов. Теплота сгорания синтезированного жидкого продукта составляет 46 МДж/кг, что сопоставимо с теплотой сгорания дизельного топлива и объясняется невысокой долей в его составе связанного кислорода, содержание которого не превышает 1,02 масс. %. Следует особо отметить, что донором кислорода в процессе совместного пиролиза в описанном случае выступают спирты, изначально имеющие высокое содержанием связанного кислорода. Высокое значение удельной теплоты сгорания

синтезированного продукта допускает его применять в качестве альтернативы стандартного жидкого топлива, производимого из минерального невозобновляемого сырья.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов и литературных данных можно утверждать, что совместный пиролиз кислородсодержащих растительных материалов, в том числе и растительного масла, с резиной ведет к ее девулканизации и крекингу полимерной матрицы до углеводородных веществ, представляющих собой жидкости при нормальных условиях, и низким количеством связанных атомов кислорода. При этом в процессе пиролиза кислород в форме низкомолекулярных соединений, в основном в виде углекислого газа, удаляется из системы.

Описанное техническое решение обладает преимуществом перед известным прямым пиролизом автомобильных покрышек

Найденное в настоящей работе техническое решение обладает несколькими преимуществами перед применяемым в настоящее время прямым пиролизом отработанных автомобильных покрышек, основанными на том, что наполнители резины, присутствующие в ней изначально в виде оксидов цинка и кремния, а также технического углерода, попадают после переработки в асфальтобетонную смесь и в дальнейшем не представляют экологической опасности для окружающей среды. Кроме того, известная технология прямого пиролиза резины автомобильных покрышек сопровождается обильными выбросами газов, содержащими гетероатомы азота и серы, часто в виде токсичных соединений [136].

Таким образом, 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.

5.3. Выводы по главе

Термохимическая совместная обработка резиновых гранул и растительного масла при 530 °С в течение 90 минут и давлении до 2,3÷2,5 МПа приводит к синтезу совместимого с битумом наноструктурированного продукта, который может быть в дальнейшем использован, как модификатор при гидроизоляции строительных сооружений и в производстве асфальтобетона. Предлагаемый метод утилизации отработанных автомобильных покрышек и отходов растительных масел совместным пиролизом под давлением приводит к снижению экологической нагрузки от размещения этих отходов на полигонах и по причине отсутствия выбросов в процессе синтеза, а также получения в результате востребованного продукта, аналогичного известному нефтехимическому.

Исследованное техническое решение по сравнению с известным пиролизом при атмосферном давлении автомобильных покрышек до конденсированного жидкого топлива обладает значительным преимуществом, заключающемся в том, что при известном способе переработки отработанных покрышек образуется до трети отходов от исходной массы, представляющих собой смесь пироуглерода и оксидов – заполнителей исходной резины, но данная смесь не востребована и складировается на полигонах. В отличие от известного метода, предлагаемое техническое решение преобразует заполнители исходной резины в заполнители битума и асфальтобетона и таким образом эти компоненты исходной резины не представляют в дальнейшем опасности для окружающей среды.

Кроме того, синтез медленным пиролизом под давлением из отходов растительного масла и отработанных покрышек битумоподобного материала можно рассматривать как вариант частичной замены тяжелых нефтепродуктов в виде битумов, производимых в настоящее время из невозобновляемого нефтяного сырья.

ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ АПРОБАЦИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОСТРЕБОВАННЫХ ПРОДУКТОВ

Найденные технические решения переработки растительного масла в востребованные нефтехимические продукты были реализованы на практике (Приложение 1) при утилизации отработанного растительного масла с получением опытных партий печного топлива и модификатора битума.

6.1. Испытания утилизации отработанного растительного масла в жидкое топливо

На основе полученных экспериментальных данных о возможности переработки отработанного растительного масла в углеводородное топливо был спроектирован, изготовлен и испытан пилотный реактор периодического действия, объемом 160 литров. Фотография реактора показана на рисунке 6.1.



Рисунок 6.1 - Реактор для пиролиза под давлением растительного масла: 1 - реторта реактора, 2 - крышка реактора, 3 - корпус печи, 4 – термопара, 5 – клапан регулировки давления, 6 – манометр, 7 – трубопровод выхода продуктов пиролиза

В реторту-реактор 1 заливали 100 ± 2 литров отработанного растительного масла, поступавшего на утилизацию, имеющего код ФККО 73611001314 (масла растительные отработанные при приготовлении пищи), массой 92 ± 2 кг. Реактор закрывали крышкой 2 и фиксировали крышку прижимными болтами.

Реактор нагревали электропечью 3 до требуемой температуры, которую контролировали термопарой 4. Пиролизные газы выходили из реактора через клапан 5, контрольное давление устанавливали на котором по манометру 6. По трубопроводу 7 пиролизные газы попадали в холодильник (на фото не показан), в котором охлаждались до температуры $5-15$ °С. Часть газов конденсировалась в целевой продукт – жидкое топливо, а несконденсированная часть легких газов сбрасывалась в атмосферу.

Процесс проводили при 450 ± 10 °С при постоянном давлении в реакторе $3,5\pm 0,2$ МПа. Процесс прекращали после начала снижения давления, что наблюдалось 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 реакторе 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 (Приложение 2).

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.

6.2. Испытания утилизации отработанного растительного масла в модификатор битума

На основе полученных экспериментальных данных о возможности совместной переработки отработанного растительного масла с резиновой крошкой отработанных автомобильных покрышек была выпущена опытная

партия модификатора. Процесс проводили в пилотном реакторе непрерывного действия, представляющего собой двухшнековый экструдер с электрообогревом реакционной зоны. Фотография реактора показана экструдера в процессе работы представлена на рисунке 6.2.



Рисунок 6.2. Двухшнековый экструдер с обогревом шнеков в процессе работы

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 $360\pm 10^{\circ}\text{C}$, время пребывания составляло 18 ± 1 минут.

Была 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 было изготовлено 156 кг битумной мастики. Готовили битумную мастику в составе: модифицированный битумный продукт — 50%; глина - 7%; известь - 7%; вода — 36 %.

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

По результатам испытаний составлен акт (Приложение 3) 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 углеводородов 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cvensgros J., Cvensgrosova Z. Used Frying Oils and Fats and their Utilization in the Production of Methyl Esters of Higher Fatty Acids // Biomass Bioenergy. – 2004. – 27. - 173-181. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.11.006>
2. Mittelbach M., Enzelsberger H. Transesterification of Heated Rapeseed Oil for Extending Diesel Fuel // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1999. - 76(5). - 545-550. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0002-x>
3. Nawar W. W. Chemical Changes in Lipids Produced by Thermal Processing // J. Chem. Ed. – 1984. - 61(4). - 299-302. <https://doi.org/10.1021/ed061p299>
4. Cuesta C., Sánchez-Muniz F. J., Garrido-Polonio C., López-Varela S., Arroyo R. Thermoxidative and Hydrolytic Changes in Sunflower Oil Used in Frying with a Fast Turnover of Fresh Oil // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1993. - 70(11). - 1069-1073. <https://doi.org/10.1007/BF02632144>
5. Головников А.В., Филиппова О.П., Яманина Н.С., Копылов А.Б. Исследование структуры, свойств и физико-химических характеристик отработанных масел // Известия ТулГУ. Технические науки. - 2012. - Вып. 1. - 120-126.
6. Meng X., Chen G., Wang Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test // Fuel Processing Technology. - 2008. – V.89. – I. 9. – 851-857. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.02.006>
7. Supple B., Howard-Hildige R., Esther Gonzalez-Gomez, Leahy J. J. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 2002. - 79(2). - 175-178. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0454-1>
8. Wiltsee G. Waste Grease Resource in 30 US Metropolitan Areas // The Proceedings of Bioenergy '98 Conference, Madison, WI. – 1998. - 956-963.
9. Zhang Y., Dube M. A., McLean D.D., Kates M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment // Bioresour. Technol. – 2003. – 89. - 1-16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3)

10. Foo W.H., Koay S.S.N., Chia S.R., Chia W.Y., Tang D.Y.Y., Nomanbhay S., Chew K.W. Recent advances in the conversion of waste cooking oil into value-added products: A review // Fuel. - 324. - А. - 2022. - 124539. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124539>
11. О внесении изменений в приказ Министерства природных ресурсов и экологии Омской области от 26 мая 2020 года N 39 / Ресурс Интернет <https://docs.cntd.ru/document/578071862/titles/6L4O36> (дата обращения 22.03.24).
12. Численность населения городских и сельских населенных пунктов Омской области / Ресурс Интернет https://55.rosstat.gov.ru/storage/mediabank/chisl_vpn.htm (дата обращения 22.03.24).
13. Интернет-журнал «Поле.РФ» / Ресурс Интернет <https://xn--e1alid.xn--p1ai/journal/publication/4335#:~:text=%D0%92%20%D1%87%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B8%2C%20%D0%B1%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%B5%20%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D1%8B%20%D0%BC%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B3%D0%BE,%D0%B2%D1%8B%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B8%20%D0%B4%D0%BE%2016%2C06%20%D0%BA%D0%B8%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%BC> (дата обращения 07.06.24)
14. Китай. Производство и потребление растительного масла, шрота, соевых бобов, рапса – прогнозы / Ресурс Интернет <https://www.oilworld.ru/analytics/forecast/325971> (дата обращения 07.06.24)
15. Агроинвестор / Ресурс Интернет <https://www.agroinvestor.ru/markets/news/42333-v-pervom-kvartale-eksport-rastitelnykh-masel-v-kitay-dostig-rekorda/> (дата обращения 07.06.24)

16. Layton B. E. A Comparison of Energy Densities of Prevalent Energy Sources in Units of Joules Per Cubic Meter // *International Journal of Green Energy*. – 2008. - 5(6). - 438–455. doi:10.1080/15435070802498036
17. Berger A.L. Long-term variations of daily insolation and quaternary climate change // *Journal of the Atmospheric Sciences*. - 1978. – 35. - 2362–2367.
18. Yu X., Sandhu N. S., Yang Z., Zheng M. Suitability of energy sources for automotive application – A review // *Applied Energy*. - 2020. – 271. - 115169. doi:10.1016/j.apenergy.2020.115169
19. Haider W. H. Estimates of Total Oil & Gas Reserves in The World, Future of Oil and Gas Companies and SMART Investments by E & P Companies in Renewable Energy Sources for Future Energy Needs // *International Petroleum Technology Conference*. - 2020. doi:10.2523/iptc-19729-ms
20. Кучеров В.Г., Бессель В.В. Оценка глобальных геологических ресурсов и запасов нефти: миф и реальность // *Нефтяное хозяйство*. - 2021. - 10. - С.14-18. DOI: 10.24887/0028-2448-2021-10-14-18
21. Owen N. A., Inderwildi O. R., King D. A. The status of conventional world oil reserves—Hype or cause for concern? // *Energy Policy*. - 2010. - 38(8). – 4743-4749. doi:10.1016/j.enpol.2010.02.026
22. Ilari A., Duca D., Boakye-Yiadom K.A., Gasperini T., Toscano G. Carbon Footprint and Feedstock Quality of a Real Biomass Power Plant Fed with Forestry and Agricultural Residues // *Resources*. – 2022. – 11. - 7. <http://doi.org/10.3390/resources11020007>
23. Hoeft F. Internal combustion engine to electric vehicle retrofitting: Potential customer’s needs, public perception and business model implications // *Transp. Res. Interdiscip. Perspect.* – 2021. – 9. - 100330. <http://doi.org/10.1016/j.trip.2021.100330>

24. Towoju O.A., Ishola F.A. A case for the internal combustion engine powered vehicle // *Energy Rep.* – 2020. – 6. - 315–321. <http://doi.org/10.1016/j.egy.2019.11.082>
25. Adnan A.I., Ong M.Y., Nomanbhay S., Chew K.W., Show P.L. Technologies for Biogas Upgrading to Biomethane: A Review // *Bioengineering.* - 2019. - 6(4). - 92. doi:10.3390/bioengineering6040092
26. Khan M. U., Lee J. T. E., Bashir M. A., Dissanayake P. D., Ok Y. S., Tong Y. W., Shariati M.A., Wu S., Ahring B.K. Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* - 2021. – 149. - 111343. doi:10.1016/j.rser.2021.111343
27. Cucchiella F.; D’Adamo I.; Gastaldi M. Biomethane: A Renewable Resource as Vehicle Fuel // *Resources.* – 2017. – 6. - 58. <http://doi.org/10.3390/resources6040058>
28. Chai X., Tonjes D. J., Mahajan D. Methane emissions as energy reservoir: Context, scope, causes and mitigation strategies // *Progress in Energy and Combustion Science.* - 2016. – 56. - 33–70. doi:10.1016/j.pecs.2016.05.001
29. Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2012. – 16. - 1462–1476. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>
30. Rosillo-Calle F., Cortez L.A.B. Towards Proalcool II—a review of the Brazilian bioethanol programme // *Biomass and Bioenergy.* – 1998. - 14(2). - 115–124.
31. Renewable Fuels Association (6 March 2012). *Acelerating Industry Innovation – 2012 Ethanol Industry Outlook (PDF)*. Renewable Fuels Association. Archived from the original (PDF) on 14 May 2012. Retrieved 18 March 2012. Pp. 3, 8,10, 22.
32. De Freitas L. C., Kaneko S. Ethanol demand under the flex-fuel technology regime in Brazil // *Energy Economics.* - 2011. - 33(6). - 1146–1154. doi:10.1016/j.eneco.2011.03.011

33. Goldemberg J., Coelho S. T., Nastari P. M., Lucon O. Ethanol learning curve—the Brazilian experience // *Biomass and Bioenergy*. - 2004. - 26(3). - 301–304. doi:10.1016/s0961-9534(03)00125-9
34. Stepien Z., Zak G., Markowski J., Wojtasik M. Investigation into the Impact of the Composition of Ethanol Fuel Deposit Control Additives on Their Effectiveness // *Energies*. – 2021. - 14(3). – 604. <https://doi.org/10.3390/en14030604>
35. Sarkar N., Ghosh S. K., Bannerjee S., Aikat, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview // *Renewable Energy*. - 2012. - 37(1). - 19–27. doi:10.1016/j.renene.2011.06.045
36. Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш. Биологически активные вещества отходов спиртового производства // *Фармация и фармакология*. 2014. - № 4, С. 3-22. [https://doi.org/10.19163/2307-9266-2014-2-4\(5\)-3-22](https://doi.org/10.19163/2307-9266-2014-2-4(5)-3-22)
37. Altın R., Çetinkaya S., Yücesu H. S. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines // *Energy Conversion and Management*. - 2001. - 42(5). - 529–538. doi:10.1016/s0196-8904(00)00080-7
38. Singh S. P., Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2010. - 14(1). - 200–216. doi:10.1016/j.rser.2009.07.017
39. Corsini A., Marchegiani A., Rispoli F., Sciulli F., Venturini P. Vegetable Oils as Fuels in Diesel Engine. Engine Performance and Emissions // *Energy Procedia*. - 2015. – 81. - 942–949. doi:10.1016/j.egypro.2015.12.151
40. Goering C. E., Schwab A. W., Daugherty M. J., Pryde E. H., Heakin A. J. Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils // *Transactions of the ASAE*. - 1982. - 25(6). - 1472–1477. doi:10.13031/2013.33748
41. Ali Y., Hanna M. A., Cuppett S. L. Fuel properties of tallow and soybean oil esters // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. - 1995. - 72(12). - 1557–1564. doi:10.1007/bf02577854

42. Марков В.А., Чайнов Н.Д., Лобода С.С. Физико-химические свойства нефтяных моторных топлив с добавками растительных масел и их влияние на показатели дизеля // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. - 2018. - № 5. - С. 108–122. - DOI:10.18698/0236-3941-2018-5-108-122
43. Farouk S.M., Tayeb A.M., Abdel-Hamid S.M.S., Osman R.M.. Recent advances in transesterification for sustainable biodiesel production, challenges, and prospects: a comprehensive review // Environmental Science and Pollution Research. – 2024. – 31. - 12722–12747. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32027-4>
44. Chozhavendhan S., Vijay Pradhap Singh M., Fransila B., Praveen Kumar R., Karthiga Devi G. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. - 2020. - 1-2. - 1–6. doi:10.1016/j.crgsc.2020.04.002
45. Long F., Liu W., Jiang X., Zhai Q., Cao X., Jiang J., Xu J. State-of-the-art technologies for biofuel production from triglycerides: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2021. - 148. - 111269.
46. Пермякова И.А., Вольхин В.В., Леонтьева Г.В. Переработка жиросодержащих отходов разного состава с использованием технологии гибкого типа // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 61. – 3. - 66-78. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-61-3-66
47. Kalligeros S., Zannikos F., Stournas S., Lois E., Anastopoulos G., Teas C., Sakellaropoulos F. An investigation of using biodiesel/marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine // Biomass and Bioenergy. - 2003. - 24(2). - 141–149. doi:10.1016/s0961-9534(02)00092-2
48. Graboski M. S., McCormick R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. // Progress in Energy and Combustion Science. - 1998. - 24(2). - 125–164. doi:10.1016/s0360-1285(97)00034-8

49. Abed K. A., Gad M. S., El Morsi A. K., Sayed M. M., Elyazeed S. A. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions // *Egyptian Journal of Petroleum*. - 2019. - 28(2). - 183–188. doi:10.1016/j.ejpe.2019.03.001
50. Lapuerta M., Armas O., Rodriguez-Fernandez J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2008. - 34(2). - 198–223. doi:10.1016/j.pecs.2007.07.001
51. Owen N.A., Inderwildi O.R., King D.A. The status of conventional world oil reserves - Hype or cause for concern? // *Energy Policy*. - 2010. - 38(8). - 4743–4749. - DOI:10.1016/j.enpol.2010.02.026
52. Арасланов И.Р. Татур В.Г. Спиркин А.С. Богданова Р.Р. Применение смазочных материалов на основе растительных масел // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. - 2021. - №3 (300). - 32-37. - DOI: 10.33285/2411-7013-2021-3(300)-32-37
53. Mannu A., Garroni S. Recycling of Waste Oils: Technology and Application // *Processes*. - 2021. - 9. - 2145. <https://doi.org/10.3390/pr9122145>
54. Nigam P.S., Singh A. Production of liquid biofuels from renewable resources // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2011. - 37(1). - 52–68. DOI:10.1016/j.pecs.2010.01.003
55. Go A.W., Sutanto S., Ong L.K., Tran-Nguyen P.L., Ismadj S., Ju Y.-H. Developments in in-situ (trans) esterification for biodiesel production: A critical review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2016. - 60. - 284–305. - DOI:10.1016/j.rser.2016.01.070
56. Suris A.L. Heat of combustion of liquid halogen-organic compounds // *Chem. Pet. Eng.* - 2007. - 43. - 20–22. <http://doi.org/10.1007/s10556-007-0004-1>
57. Языков Н.А., Симонов А.Д., Яковлев В.А. Расчетный метод оценки низшей теплоты сгорания твердых топлив на основе данных технического анализа // *Журнал СФУ. Химия*. - 2018. - №1. - С. 93-109.

58. Atabani A., Mahlia T., Badruddin I.A., Masjuki H., Chong W., Lee K.T. Investigation of physical and chemical properties of potential edible and non-edible feedstocks for biodiesel production, a comparative analysis // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2013. – 21. - 749–755. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.027>
59. Sivaramakrishnan K., Ravikumar P. Determination of Higher heating value of biodiesels // *Int. J. Eng. Sci. Technol.* – 2011. – 3. - 11.- 7981–7987.
60. Hoekman S. K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* - 2012. - 16(1). - 143–169. [doi:10.1016/j.rser.2011.07.143](https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143)
61. Bi Y., Ding D., Wang D. Low-melting-point biodiesel derived from corn oil via urea complexation // *Bioresource Technology.* - 2010. - 101(4). - 1220–1226. [doi:10.1016/j.biortech.2009.09.036](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.036)
62. Hazrat M. A., Rasul M. G., Mofijur M., Khan M. M. K., Djavanroodi F., Azad A. K., Bhuiya M. M. K., Silitonga A. S. A Mini Review on the Cold Flow Properties of Biodiesel and its Blends // *Frontiers in Energy Research.* - 2020. - 8. – 598651. [doi:10.3389/fenrg.2020.598651](https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.598651)
63. Дворецкий С.И., Нагорнов С.А., Романцова С.В., Рязанцева И.А., Таров В.П. Исследование фракционного состава биотоплив, полученных биоконверсией возобновляемого растительного сырья // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского.* – 2009. – № 6(20). – С. 83 – 94.
64. Марков В.А., Чайнов Н.Д., Лобода С.С. Физико-химические свойства смесевых дизельных биотоплив с добавками растительных масел и их воспламеняемость // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки.* - 2018. - № 4. - 115–128. - DOI:10.18698/1812-3368-2018-4-115-128
65. Вершинин Н.Н., Шумилин А.Д., Волкова А.С., Авдоница Л.А. Исследование влияния перехода автомобильного транспорта на экологический стандарт «Евро-5» на воздушный бассейн города // *Надежность и качество сложных систем.* - 2017. - № 2(18). - 83–89. - DOI:10.21685/2307-4205-2017-2-12

66. Syafiuddin A., Chong J. H., Yuniarto A., Hadibarata T. The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review // *Bioresource Technology Reports*. - 2020. – 12. - 100608. doi:10.1016/j.biteb.2020.100608
67. Tait J. The ethics of biofuels // *GCB Bioenergy*. – 2011. – 3. - 271–275. doi:10.1111/j.1757-1707.2011.01107.x
68. Ghosh N., Rhithuparna D., Lalthazuala Rokhum S., Halder G. Ethical issues pertaining to sustainable biodiesel synthesis over transesterification process // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*.- 2023. – V. 33, 101123. doi:10.1016/j.scp.2023.101123
69. Loizides M., Loizidou X., Orthodoxou D., Petsa D. Circular Bioeconomy in Action: Collection and Recycling of Domestic Used Cooking Oil through a Social, Reverse Logistics System // *Recycling*. - 2019. - 4(2). - 16. doi:10.3390/recycling4020016
70. Sorokin L., Balashova S., Gomonov K., Belyaeva K. Exploring the Relationship between Crude Oil Prices and Renewable Energy Production: Evidence from the USA // *Energies*. – 2023. – 16. - 4306. doi:10.3390/en16114306
71. Orthoefer F. T., List G. R. Evaluation of Used Frying Oil // *Deep Frying*. - 2007. – 18. - 329–342. doi:10.1016/b978-1-893997-92-9.50024-4
72. Kozliak E., Mota R., Rodriguez D., Overby P., Kubátová A., Stahl D., Niri V., Ogden G., Seames W. Non-catalytic cracking of jojoba oil to produce fuel and chemical by-products // *Industrial Crops and Products*. - 2013. – 43. - 386–392. doi:10.1016/j.indcrop.2012.07.042
73. Palanisamy S., Gevert B. S. Study of non-catalytic thermal decomposition of triglyceride at hydroprocessing condition // *Applied Thermal Engineering*. - 2016. – 107. - 301–310. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.06.167
74. Junming X., Jianchun J., Yanju L., Jie C. Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils // *Bioresource Technology*. - 2009. - 100(20). - 4867–4870. doi:10.1016/j.biortech.2009.04.055

75. Li F., Jiang J., Liu P., Zhai Q., Wang F., Hse C., Xu J. Catalytic cracking of triglycerides with a base catalyst and modification of pyrolytic oils for production of aviation fuels // *Sustainable Energy & Fuels*. - 2018. - 2(6). - 1206–1215. doi:10.1039/c7se00505a
76. Choudhary T.V., Phillips C.B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis A: General*. - 2011. - 397. - 1–12. - doi:10.1016/j.apcata.2011.02.025
77. Nesterov N.S., Smirnov A.A., Pakharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. Advanced green approaches for the synthesis of NiCu-containing catalysts for the hydrodeoxygenation of anisole // *Catalysis Today*. - 2021. - 379. - 262-271. doi:10.1016/j.cattod.2020.09.006
78. Yeletsky P.M., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A., Chen B.H. Recent advances in one-stage conversion of lipid-based biomass-derived oils into fuel components – aromatics and isomerized alkanes // *Fuel*. - 2020. - 278. - 118255. doi:10.1016/j.fuel.2020.118255
79. Khot S. N., Lascala J. J., Can E., Morye S. S., Williams G. I., Palmese G. R., Kusefoglu S.H., Wool R. P. Development and application of triglyceride-based polymers and composites // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2001. - 82(3). - 703–723. doi:10.1002/app.1897
80. Seniha Güner F., Yağcı Y., Tuncer Erciyes A. Polymers from triglyceride oils // *Progress in Polymer Science*. - 2006. - 31(7). - 633–670. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001
81. Uppar R., Dinesha P., Kumar S. A critical review on vegetable oil-based bio-lubricants: preparation, characterization, and challenges // *Environment, Development and Sustainability*. – 2023. – 25. - 9011–9046. doi:10.1007/s10668-022-02669-w

82. Owuna F. J. Stability of vegetable based oils used in the formulation of ecofriendly lubricants – a review // *Egyptian Journal of Petroleum*. - 2020. - 29(3) – 251-256. doi:10.1016/j.ejpe.2020.09.003
83. Fan L., Ruan R., Li J., Ma L., Wang C., Zhou W. Aromatics production from fast co-pyrolysis of lignin and waste cooking oil catalyzed by HZSM-5 zeolite // *Applied Energy*. - 2020. – 263. - 114629. doi:10.1016/j.apenergy.2020.114629
84. Dong R., Zhao M., Xia W., Yi X., Dai P., Tang N. Chemical and microscopic investigation of co-pyrolysis of crumb tire rubber with waste cooking oil at mild temperature // *Waste Management*. - 2018. – 79. - 516–525. doi:10.1016/j.wasman.2018.08.024
85. Naima K., Liazid A. Waste oils as alternative fuel for diesel engine: A review // *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*. – 2013. - V. 4(3), 30-43, doi:10.5897/JPTAF12.026
86. Kulkarni M.G., Dalai A.K. Waste Cooking Oil - An Economical Source for Biodiesel: A Review // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – 45. – 9. - 2901–2913. doi:10.1021/ie0510526
87. Сусану И.А. Регулирование рынка жидкого биотоплива в России и мире // *Торговая политика. Trade policy*.- 2019. № 1(17). - 60-88. doi:10.17323/2499-9415-2019-1-17-60-88
88. Гончаров С.В., В.В. Карпачев. Перспективы развития биодизеля в России // *Масличные культуры*. - 2021.- 3(187). - 71-77. doi:10.25230/2412-608X-2021-3-187-71-77
89. Новак рассказал о себестоимости добычи нефти в России / РИА Новости. Ресурс Интернет <https://ria.ru/20171025/1507529919.html> (обращение 22.03.2024)
90. Akkaya M.R. Prediction of fatty acid composition of sunflower seeds by near-infrared reflectance spectroscopy // *Journal of Food Science and Technology*. - 2018. - 55(6). - 2318–2325. - doi:10.1007/s13197-018-3150-x

91. Li X., Luo X., Jin Y., Li J., Zhang H., Zhang A., Xie J. Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2018. - 82. – 3762–3797. doi:10.1016/j.rser.2017.10.091
92. Renzaho A. M. N., Kamara J. K., Toole M. Biofuel production and its impact on food security in low and middle income countries: Implications for the post-2015 sustainable development goals // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2017. - 78. - P. 503–516.
93. Бондарчук Н.В., Титова Е.С. Производство биотоплива как инновационный путь к защите окружающей среды: экономические риски и некоторые перспективы // *Экология и промышленность России*. - 2017. - № 6. - 48-53.
94. Мохирев А.П., Безруких Ю.А., Медведев С.О. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования // *Инженерный вестник Дона*. - 2015. - №2. - ч.2. – 83-88.
95. Володин В. В., Шубаков А. А., Володина С. О., Шергина Н. Н., Василов Р. Г. Тенденции в развитии методов утилизации коры и кородревесных отходов длительного хранения (обзор) // *Аграрная наука Евро-Северо-Востока*. – 2022. - 23(5). - 611-632. doi:10.30766/2072-9081.2022.23.5.611-632
96. Блинов С.М., Меньшикова Е.А. Использование отходов предприятий Пермского края // *Вестник Пермского университета. Геология*. - 2019.- 18(2). - 179-191. doi:10.17072/psu.geol.18.2.179
97. Зайченко В.М., Качалов В.В., Лавренов В.А., Лицинер И.И., Малова О.В. Получение синтез-газа из древесных отходов // *Экология и промышленность России*. - 2016. - 11. - 4-9.
98. Ершов М.А., Зайченко В.М., Качалов В.В., Климов Н.А., Лавренов В.А., Лицинер И.И., Малова О.В., Тарасов А.Л. Синтез базового компонента

- авиабензина из синтез-газа, полученного из биомассы // Экология и промышленность России. - 2016. - 12. - 25-29.
99. Azizan M. T., Jais K. A., Sa'aid M. H., Ameen M., Shahudin A. F., Yasir M., Ramli A. Thermodynamic Equilibrium Analysis of Triolein Hydrodeoxygenation for Green Diesel Production // *Procedia Engineering*. - 2016. - 148. - 1369–1376. doi:10.1016/j.proeng.2016.06.603
100. Chang S. H. Bio-oil derived from palm empty fruit bunches: Fast pyrolysis, liquefaction and future prospects // *Biomass and Bioenergy*. - 2018. - 119. - 263–276. doi:10.1016/j.biombioe.2018.09.033
101. Murata K., Sato K., Sakata Y. Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2004. - 71. - 569–589. doi:10.1016/j.jaap.2003.08.010
102. Sharypov V., Beregovtsova N., Kuznetsov B., Membrado L., Cebolla V., Marin N., Weber J. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part III: Characterisation of heavy products // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2003. - 67(2). - 325–340. doi:10.1016/s0165-2370(02)00071-2
103. Семенов В.Г. Определение цетанового числа и теплоты сгорания биодизельного топлива // *Транспорт на альтернативном топливе*. - 2011. - № 4 - 48-49.
104. Tamošiūnas, Gimžauskaitė, Aikas, Uscila, Praspaliauskas, Eimontas. Gasification of Waste Cooking Oil to Syngas by Thermal Arc Plasma // *Energies*. - 2019. - 12(13). - 2612. doi:10.3390/en12132612
105. García L. Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks // *Compendium of Hydrogen Energy*. - 2015. -83–107. doi:10.1016/b978-1-78242-361-4.00004-2
106. Kim S.W., Koo B.S., Ryu J.W., Lee J.S., Kim C.J., Lee D.H., Choi S. Bio-oil from the pyrolysis of palm and Jatropha wastes in a fluidized bed // *Fuel Processing Technology*. – 2013 – 108. - 118–124. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.002

- 107 Ketov A., Korotaev V., Sliusar N., Bosnic V., Krasnovskikh M., Gorbunov A. Baseline Data of Low-Density Polyethylene Continuous // Recycling. - 2022. - 7. - 2. doi:10.3390/recycling7010002
108. Moura C., Nascimento L., Loureiro C., Rodrigues M., Oliveira J., Silva H. Viability of Using High Amounts of Steel Slag Aggregates to Improve the Circularity and Performance of Asphalt Mixtures // Appl. Sci. – 2022. – 12. - 490. doi:10.3390/app12010490
109. Joohari I.B., Giustozzi F. Waste Tyres Crumb Rubber as a Sustainability Enhancer for Polymer-Modified and Hybrid Polymer-Modified Bitumen // Int. J. Pavement Eng. – 2022. – 23. - 4357–4371. doi:10.1080/10298436.2021.1943745
110. Peralta J., Silva H.M.R.D., Williams R.C., Rover M., Machado A.V.A. Development of an Innovative Bio-Binder Using Asphalt-Rubber Technology // Int. J. Pavement Res. Technol. – 2013. - 6. doi:10.6135/ijprt.org.tw/2013.6(4).447
111. Makoundou C., Sangiorgi C., Johansson K., Wallqvist V. Development of Functional Rubber-Based Impact-Absorbing Pavements for Cyclist and Pedestrian Injury Reduction. Sustainability. – 2021. – 13. - 11283. doi:10.3390/su132011283
112. Евдокимова Н.Г., Лунева Н.Н., Егорова Н.А., Махмутова А.Р., Байгузина Ю.А., Имангулова Э.А. К выбору технологии производства полимерно-битумных вяжущих как инновационных наносвязующих для устройства асфальтобетонных покрытий // Нанотехнологии в строительстве. - 2018. - Т. 10. - № 5. - 20–37. –doi:10.15828/2075-8545-2018-10-5-20-37
113. Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. Получение закрепителя для гидроизоляционных дорожных битумов // Нанотехнологии в строительстве. - 2021. - Т. 13. - № 5. - 319–327. doi:10.15828/2075-8545-2021-13-5-319-327
114. Czajczyńska D., Krzyżyńska R., Jouhara H., Spencer N. Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review // Energy. – 2017. – 134. - 1121–1131. doi:10.1016/j.energy.2017.05.042

115. Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A. Progress in used tyres management in the European Union: A review // *Waste Management*. – 2012. - 32(10). - 1742–1751. doi:10.1016/j.wasman.2012.05.010
116. Hejna A., Korol J., Przybysz-Romatowska M., Zedler Ł., Chmielnicki B., Formela K. Waste tire rubber as low-cost and environmentally-friendly modifier in thermoset polymers – A review // *Waste Management*. – 2020. – 108. - 106–118. doi:10.1016/j.wasman.2020.04.032
117. Li J., Chen Z., Xiao F., Amirkhanian S. N. Surface activation of scrap tire crumb rubber to improve compatibility of rubberized asphalt // *Resources. - Conservation and Recycling*. – 2021. – 169. - 105518. doi:10.1016/j.resconrec.2021.105518
118. Bressi S., Fiorentini N., Huang J., Losa M. Crumb Rubber Modifier in Road Asphalt Pavements: State of the Art and Statistics // *Coatings*. – 2019. - 9(6). - 384. doi:10.3390/coatings9060384
119. López-Moro F. J., Moro M. C., Hernández-Olivares F., Witoszek-Schultz B., Alonso-Fernández M. Microscopic analysis of the interaction between crumb rubber and bitumen in asphalt mixtures using the dry process // *Construction and Building Materials*. – 2013. – 48. - 691–699. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.07.041
120. Гордеева И.В., Наумова Ю.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г. Композиционный модификатор асфальтобетонов, получаемый методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения шинной резины и СБС-термоэластомера // *Тонкие химические технологии*. 2018. - Т. 13. - № 5. 38-48. doi:10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48
121. Соколов М.В., Николюкин М.М, Полянский С.Н. Повышение степени экологической безопасности предприятий резиновой промышленности // *Записки Горного института*. - 2013. - Т.203. - 233-236.
122. Татнефть и MOL начали строительство установки по производству резиномодифицированного битума на ТАНЕКО - <https://neftegaz.ru/news/neftechim/687779-tatneft-i-mol-nachali-stroitelstvo->

ustanovki-po-proizvodstvu-rezinomodifitsirovannogo-bituma-na-tane/ (дата обращения 23.03.2024).

123. Phiri M.M., Phiri M.J., Formela K., Wang S., Hlangothi S.P. Grafting and reactive extrusion technologies for compatibilization of ground tyre rubber composites: Compounding, properties, and applications // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – 369. - 133084. doi:10.1016/j.jclepro.2022.133084
124. Zedler Ł., Klein M., Saeb M. R., Colom X., Cañavate J., Formela K. Synergistic Effects of Bitumen Plasticization and Microwave Treatment on Short-Term Devulcanization of Ground Tire Rubber // *Polymers*. – 2018. - 10(11). - 1265. doi:10.3390/polym10111265
125. Archibong F. N., Sanusi O. M., Médéric P., Aït Hocine N. An overview on the recycling of waste ground tyre rubbers in thermoplastic matrices: Effect of added fillers // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2021. – 175. - 105894. doi:10.1016/j.resconrec.2021.105894
126. Simon-Stöger L., Varga C. PE-contaminated industrial waste ground tire rubber: How to transform a handicapped resource to a valuable one // *Waste Management*. – 2021. – 119. - 111–121. doi:10.1016/j.wasman.2020.09.037
127. Aoudia K., Azem S., Aït Hocine N., Gratton M., Pettarin V., Seghar S. Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin // *Waste Management*. – 2017. – 60. - 471–481. doi:10.1016/j.wasman.2016.10.051
128. Asaro L., Gratton M., Seghar S., Aït Hocine N. Recycling of rubber wastes by devulcanization // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2018. – 133. -250–262. doi:10.1016/j.resconrec.2018.02.016
129. Мурузина Е.В. Оценка совместимости нефтяных битумов с термоэластомерами // *Вестник МГСУ*. - 2010. - № 3. - 63-68.

130. Helal E., Sherif El-Badawy, Alaa G., Zaki S.I. Evaluation of asphalt enhanced with locally made nanomaterials // *Nanotechnologies in Construction*. – 2016. - 8(4). - 42–67. doi:10.15828/2075-8545-2016-8-4-42-67
131. Li H., Jiang X., Cui H., Wang F., Zhang X., Yang L., Wang C. Investigation on the co-pyrolysis of waste rubber/plastics blended with a stalk additive // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2015. – 115. - 37–42. doi:10.1016/j.jaap.2015.07.004
132. Lu W., Guo Y., Zhang B. Co-deoxy-liquefaction of willow leaves and waste tires for high-caloric fuel production // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2018. – 35. - 327-339. doi:10.1016/j.jaap.2018.08.020
133. Wang Y., Dai L., Fan L., Duan D., Liu Y., Ruan R., Yu Z., Liu Y., Jiang, L. Microwave-assisted catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste tire for bio-oil production // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – 123. - 224–228. doi:10.1016/j.jaap.2016.11.025
134. Rolland A., Sarda A., Colomines G., Madec Y., Queffelec C., Farcas F., Chailleux E., Leroy E. Biobased bitumen analogue formation during hydrothermal treatment of microalgae residues, part 2: Influence of residence time on reaction products // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2020. – 152. - 104940. doi:10.1016/j.jaap.2020.104940
135. Ahmad N., Abnisa F., Wan Daud W. M. A. Synthesis of valuable intermediate products from natural rubber under supercritical alcohol conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019; 139: 196-204. doi:10.1016/j.jaap.2019.02.004
136. Glushankova I., Ketov A, Krasnovskikh M., Rudakova L., Vaisman I. End of Life Tires as a Possible Source of Toxic Substances Emission in the Process of Combustion // *Resources* 2019, 8, 113; doi:10.3390/resources8020113

БУМАТИКА
УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ

г. Пермь, ул. Братская, 139
тел. +7 (342) 2700-008
эл. почта: office@bumatika.ru



ООО «Буматика»
614065, г. Пермь, ул.
110, офис 203
«Утверждаю»
Ю «Буматика»
Буряк А.А.
29 мая 2024 год

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

технических решений процессов утилизации отработанных растительных масел

Настоящий акт подтверждает внедрение научной разработки и технических решений, предложенных Чудиновым Сергеем Юрьевичем, в ООО «Буматика» при проектировании, изготовлении и испытании пилотного реактора периодического действия для получения биотоплива и пилотного реактора непрерывного действия для получения модификатора битума.

В ходе испытаний пилотного реактора периодического действия, объемом 160 литров, для утилизации отработанного растительного масла в жидкое топливо было переработано 92 ± 2 кг отработанного растительного масла, поступившего на утилизацию (код ФККО 73611001314 - масла растительные отработанные при приготовлении пищи), массой 92 ± 2 кг. Процесс утилизации проводили при 450 ± 10 °С при постоянном давлении в реакторе $3,5 \pm 0,2$ МПа, время процесса – два часа. Количество циклов переработки отработанного растительного масла – пять. Утилизировано 464 кг отработанного растительного масла. В результате получено 292 кг биотоплива, при средней конверсии процесса 63%. За время испытаний в реакторе образовалось 3,8 кг коксового остатка, что составляет 0,82% от исходной массы сырья.

В ходе испытаний пилотного реактора непрерывного действия, представляющего собой двухшнековый экструдер, получен модификатор битума в количестве 15,6 кг из резиновых гранул фракции $1 \div 3$ мм и отработанного растительного масла (код ФККО 73611001314) при соотношении 76 : 24 масс, температура в реакционной зоны 360 ± 10 °С, время пребывания 18 ± 1 минут.

Полученные продукты в виде жидкого топлива и модификатора битума переданы для испытаний в АО «Верхнекамстройкомплект».

Главный технолог ООО «Буматика»

5
/Минин С.М.
инсь ФИО



Акционерное общество
ВЕРХНЕКАМСТРОЙКОМПЛЕКТ

Юридический адрес: 614089, г. Пермь, ул. Братская, д. 139
ИНН 5905014305 ОГРН 1025901218232
Расчетный счет 40702810349770042 881 ВОЛГО-ВЯТСКИЙ БАНК ПАО СБЕРБАНК

№ ВКСК-24-06-05\1 от 05.06.2024

Акт внедрения результатов
диссертационной работы на соискание степени кандидата
технических наук Чудинова Сергея Юрьевича

Диссертационная работа Чудинова С.Ю. посвящена использованию ресурсного потенциала отходов растительных масел для получения жидкого топлива. Актуальным достижением диссертационной работы является установление оптимальных режимов переработки отработанных растительных масел в жидкое печное топливо и соответствие его имеющимся ТУ 0251-002-78891477-2016.

Исследованный образец топлива соответствует характеристикам:

Наименование показателей	
Внешний вид	жидкость
Вязкость кинематическая при t=59°C, не выше, мм ² /с	3,43
Температура вспышки в закрытом тигле, °C, не ниже	-15
Температура застывания, °C, не выше	-66
Плотность при t=20°C, кг/м ³ , не выше	887
Массовая доля серы, %, не выше	0,8
Массовая доля механических примесей, %, не выше	0,002

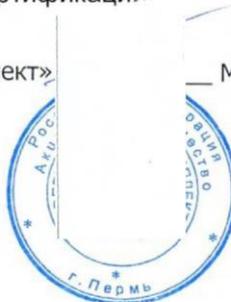
Предоставленный образец топлива соответствует требованиям к печному топливу по ТУ 0251-002-78891477-2016, был передан для испытаний от ООО «Буматика» в объеме 292 литров и использован в качестве печного бытового топлива.

По состоянию на 05.06.2024 оптовая цена печного топлива, соответствующего ТУ 0251-002-78891477-2016 составляет 48,0 руб/кг (42,6 руб/л).

Возможность применения топлива в качестве замены дизельного топлива требует дополнительных испытаний и сертификации

Гл.инженер АО «Верхнекамстройкомплект»

Миронов Алексей



Акционерное общество
ВЕРХНЕКАМСТРОЙКОМПЛЕКТ

Юридический адрес: 614089, г. Пермь, ул. Братская, д. 139
ИНН 5905014305 ОГРН 1025901218232

Расчетный счет 40702810349770042 881 ВОЛГО-ВЯТСКИЙ БАНК ПАО СБЕРБАНК

№ ВКСК-24-06-05\2 от 05.06.2024

АКТ

о внедрении результатов
диссертационной работы на соискание степени кандидата технических наук
Чудинова Сергея Юрьевича

Настоящий акт составлен о том, что новая технология получения модификатора битума (МБ) для использования в составе битумной мастики, изложенная в диссертационной работе Чудинова Сергея Юрьевича и реализованная на пилотной установке ООО «Буматика», рассмотрена, одобрена для использования в технологических схемах получения битумной мастики для гидроизоляции подземных сооружений смесей различного назначения на ООО «ВЕРХНЕКАМСТРОЙКОМПЛЕКТ» и опробована в количестве 15,6 кг для гидроизоляции собственного строительного объекта.

Для приготовления модифицированной битумной мастики применяли битум нефтяной дорожный БНД, в который в количестве 20 масс. % добавляли модификатор битума, в результате чего изготовили 78 кг модифицированного битумного продукта. Из полученного модифицированного битумного продукта была изготовлена битумная мастика в количестве 156 кг.

Полученная битумная мастика была использована для гидроизоляции подземного резервуара. Полученная мастика показала и показал высокую адгезию к металлической поверхности и хорошие гидроизоляционные свойства. Покрытие соответствует характеристикам, предъявляемым к битумным покрытиям, изготавливаемым из мастик, в соответствии с П 13-73 ВНИИГ Руководство по устройству холодной асфальтовой гидроизоляции и безрулонных кровель. - 1973. - Энергия. - 76 с.

Применение МБ в составе мастики позволяет увеличить адгезию покрытия к гидроизолируемой поверхности, упростить и ускорить синтез мастики без потери качества и снизить стоимость мастики.

Изготовленная с применением модификатора битума мастика может быть рекомендована для гидроизоляции подземных частей зданий, сооружений и коммуникаций, а также для герметизации деформационных швов в подземных частях. Перспективным видится использование получаемых с применением МБ мастик в составах асфальтовых мастик, которые можно наносить в один или несколько слоев в виде механизированного или ручного намета на бетонные (железобетонные) или кирпичные основания, формируя пластичное штукатурное покрытие. По состоянию на 05.06.2024 оптовая цена аналогичного модификатора битума составляет в среднем 310 руб/кг.

Гл. инженер АО «Верхнекамстройкомплект»

Миронов Алексей

