

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»  
Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и  
нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на тему **Разработка способа переработки отходов карбоцепных  
термопластов**

Студент

Е.И. Чугунова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

Ю.Н. Орлов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

программы

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019г.

**Допустить к защите**

Заведующий

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

кафедрой

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019г.

Тольятти 2019

## **Сокращения, используемые в тексте документа**

ПЭ – полиэтилен

ПП – полипропилен

ПГ – парогазовая смесь

УВ – углеводороды

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ   | 5  |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНО-ПАТЕНТНЫЙ ОБЗОР   | 9  |
| 1.1 Направления утилизации твердых отходов пластмасс                                     | 9  |
| 1.2 Ликвидация отходов   | 11 |
| 1.1.1 Сжигание   | 11 |
| 1.1.2 Саморазлагающиеся полимеры   | 12 |
| 1.3 Рециклинг  | 18 |
| 1.3.1 Механическая переработка   | 18 |
| 1.3.2. Химическая модификация  | 21 |
| 1.3.3. Деструктивная утилизация  | 21 |
| 1.4 Обзор патентов   | 24 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ   | 38 |
| 2.1 Описание лабораторной установки  | 38 |
| 2.2 Режим работы хроматографа  | 38 |
| 2.3 Режим хроматографического разделения   | 38 |
| 2.4 Режим пиролитической приставки   | 39 |
| ГЛАВА 3. РАСЧЕТ И ОБСУЖДЕНИЯ   | 40 |
| 3.1 Фракционный состав продуктов пиролиза и пирограммы                                   | 40 |
| 3.2 Описание принципиальной технологической схемы  | 45 |
| 3.3 Расчет абсорбционной колонны   | 49 |
| 3.3.1 Расчет насадочного абсорбера для смеси<br>полиэтилена, полипропилена, полистирола  | 49 |
| 3.3.2 Расчет тарельчатого абсорбера для смеси<br>полиэтилена, полипропилена, полистирола | 63 |
| 3.3.3 Сравнение насадочного и тарельчатого абсорбера                                     | 66 |
| 3.3.4 Расчет насадочного абсорбера при<br>использовании полиэтиленовой фракции           | 67 |
| 3.4 Обоснование выбора насадки «Инталокс»  | 77 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ                       | 81 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 83 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность:** Одной из важнейших проблем, с которой столкнулось мировое сообщество в настоящее время, является проблема загрязнения окружающей среды отходами полимерных материалов, в частности пластмасс на основе полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП). Из всех типов существующих отходов именно пластиковые отходы становятся основным загрязняющим фактором благодаря их естественному разнообразию и довольно быстрому накоплению.

До недавнего времени основными методами утилизации таких отходов было их складирование на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО) или простое сжигание без изначальной сортировки и отдельной обработки в зависимости от типов утилизируемых отходов. Традиционная утилизация пластиковых отходов бесспорно приводит к загрязнению окружающей среды, так как в случае захоронения отходов на полигонах для большинства полимерных материалов просто не существует микроорганизмов, способных превращать (перерабатывать) их в безопасные для окружающей среды вещества. А при сжигании образуется значительное количество газообразных и твердых отходов, которые, в свою очередь, также необходимо утилизировать.

Существует ряд методов вторичного использования ПЭ и ПП. В большинстве этих способов используются различные методы и устройства вторичного формования изделий из отходов пластмасс. Основным недостатком этих методов является то, что механические свойства изделий из вторичных пластмасс ухудшаются на 15-20% по сравнению с исходными изделиями [1].

Среди известных технологий переработки отходов следует особо выделить пиролиз - метод контролируемого термического разложения исходного сырья без доступа кислорода. В результате пиролизной

переработки сырья получается кондиционная продукция: котельное (печное) топливо (используется по прямому назначению и для получения компонентов дизельной (бензиновой) фракции при наличии ректификационной колонны); пиролизный газ (используется в качестве топлива для работы установки); сухой углеродный остаток 4-го класса опасности (используется на местные, строительные и рекультивационные нужды, а также вводится как наполнитель в бетонные смеси); тепло, выделяемое в процессе переработки (используется для обогрева помещений).

Пиролиз представляет собой совокупность элементарных реакций разложения (деструкции) органического вещества на продукты с меньшей молекулярной массой. Реакции протекают как последовательно, так и параллельно и при этом неразрывно связаны между собой.

На сегодняшний день существует ряд классификаций пиролиза, а именно:

- сухой пиролиз (без доступа кислорода) и окислительный пиролиз (при частичном сжигании отходов или в результате прямой обработки отходов горячими дымовыми газами);

- низкотемпературный пиролиз (300-550°C), направленный преимущественно на получение продуктов жидкой фракции; среднетемпературный пиролиз (550-800°C), направленный на получение продуктов всех фракций;

- высокотемпературный пиролиз (свыше 900°C), направленный на получение газообразных продуктов процесса;

- пиролиз, реализуемый в установках циклического (периодического) и непрерывного действия.

Однако в странах СНГ, включая Россию и Украину, процесс переработки отходов методом пиролиза пока не получил большого распространения. Причиной этого является, во-первых, сложность в эксплуатации представленных на рынке стран СНГ технологий и оборудования, во-вторых, отсутствие опыта у местных производителей, не

дающих гарантии функционирования установок, и, в-третьих, отсутствие эффективных технологий пиролиза и устройств, реализующих эти технологии. Как следствие - высокая стоимость зарубежных аналогов.

**Цель работы** – исследование утилизации твердых полимерных отходов методом пиролиза, выбор наиболее перспективного направления и научно обоснованная разработка способа переработки отходов карбоцепных термопластов.

Для достижения поставленной цели решения требуют следующие **задачи**:

1. Обосновать актуальность и необходимость выбранной темы для выпускной квалификационной работы.
2. Собрать статистические данные образования отходов полимеров.
3. Исследовать имеющиеся на данный момент технологии утилизации отходов полимеров и произвести их сравнительный анализ.
4. Рассмотреть малоизвестные, но перспективные методы, не нашедшие широкого применения на сегодняшний день, для утилизации отходов.
5. Провести патентный поиск и на его основе предложить способ переработки отходов.

**Объект исследования**: способы, направления переработки, готовые патентные решения (изобретения).

**Предмет исследования**: возможность переработки отходов карбоцепных термопластов методом пиролиза, определение состава продуктов пиролиза термопластичных полимеров.

***Научная новизна:***

Предложен способ, который относится к переработке и утилизации синтетических полимерных материалов и может быть применено для переработки отходов карбоцепных термопластов в смесь низкомолекулярных углеводородов с последующим выделением из полученной смеси мономеров – исходных соединений для производства полимеров. Способ переработки отходов карбоцепных термопластов включает стадию термоожижения сырья,

стадию его термического разложения, стадии выделения продуктов разложения и их фракционирования. При этом стадию термического разложения проводят методом пиролиза при температуре 500-600°C и атмосферном или небольшом избыточном давлении в токе газа-разбавителя. Переработка отходов карбоцепных термопластов данным способом может быть совмещена с пиролизом нефтяного сырья в производстве этилена.

***Практическая значимость работы:***

Разработана принципиальная схема переработки отходов термопластов, которая в дальнейшем может внедряться на производства, например, этилена. Полученные пирограммы отдельных фракций могут использоваться для дальнейшего изучения структуры термопластов и фракционного состава по компонентно. Расчет колонны для абсорбции показал, возможность использования описанного метода на практике.

***Положения, выносимые на защиту:***

***Научная обоснованность и достоверность***

***Апробация работы и публикации:***

Работа опубликована на научной конференции ТГУ от 19.04.19 и подана заявка на патент № 2018141306/05

***Структура и объем диссертации:***

***Диссертация состоит*** из трех глав, введения, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 91 листе, 6 рисунков и 10 таблиц.



## **ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНО-ПАТЕНТНЫЙ ОБЗОР**

### **1.1 Направления утилизации твердых отходов пластмасс**

В современном мире значительно возросло использование пластмассовых изделий, вызванное резким ростом уровня жизни, этот факт оказал существенное влияние на окружающую среду. Они стали незаменимыми материалами, и спрос на них постоянно растет из-за разнообразного применения в быту и промышленности. В большинстве стран мира предложены и уссовершенствуются комплексные программы, которые содержат мероприятия для охраны и разумного использования земли, водных ресурсов. Одной и не единственной основной задачей является снижение количества полимерных отходов. [2]

В последнее время на планете наблюдается неуклонный рост производства полимеров. Непрерывные инновации объясняются тем, что с 1950 года производство пластмасс ежегодно в среднем увеличивается почти на 10% в глобальном масштабе. Общее мировое производство выросло с 1,3 млн тонн в 1950 до 245 млн тонн в 2006 году. [3], например, в 2007 году производство пластмассовых материалов достигло максимальных мощностей на уровне 260 млн. тонн, тогда как в 1990 году производственная мощность оценивалась в 80 млн. тонн. [2] Отходы пластмасс являются неотъемлемой частью коммунально-бытовых отходов; кроме того, огромное количество отходов пластмасс возникает как побочный или дефектный продукт в промышленности и сельском хозяйстве. От общего объема пластиковых отходов более 78% масс соответствует термопластам, а оставшееся реактопластам. Термопласты состоят из полиолефинов, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол и поливинилхлорид и могут быть переработаны; с другой стороны, терморреактивные материалы в основном включают эпоксидные смолы и полиуретаны и не могут перерабатываться. [3] На сегодняшний день проблема по утилизации и повторному применению или использования отходов полимеров обострена.

Промышленные (синтетические) полимеры - весьма устойчивые химические соединения. Например, полиэтилен способен выдерживать воздействие солнечных лучей и кислорода воздуха в совокупности с воздействием тепла и влажности в течение десятков лет без видимой химической деструкции. Другой полимер, полипропилен, подвергается разрушению, однако фрагменты полимера из полноценного изделия также сохраняются в окружающей среде и загрязняют ее. [4]

Твердые отходы полимеров обычно разделим на отходы производства и отходы потребления.

Использование технологических отходов первоначально на предприятиях, их обрабатывающих, вследствие того, что они обычно не требуют дополнительной очистки и специального оборудования для переработки в готовое изделие. Отходы такого типа перерабатываются преимущественно по двум направлениям:

- 1) при производстве продукта, в процессе получения которого образовался имеющийся вид отходов, или продукта с аналогичной рецептурой;
- 2) для изготовления изделий, качество полимера в которых не является приоритетом.

Основная проблема - использование после переработки отходов полимеров для массового потребления, объемы образования которых продолжают увеличиваться в течение многих лет. [5] Так, если в 80-х годах 20 века в основном их утилизировали на полигонах и сжигали вместе с твердыми бытовыми отходами (ТБО) и другими отходами, то в последние годы увеличилась доля рециклинга.

Мощными катализаторами для развития рециклинга пластмасс стали законодательные акты и экономические составляющие, которые были приняты в развитых странах. Во многом росту интереса к этой сфере способствовали научные исследования, показавшие, что при сжигании пластмасс в окружающую среду выделяются высокотоксичные соединения, такие как тяжелые металлы. При захоронении отходов полимеров на

полигонах ТБО (свалках) также нельзя исключить выщелачивание из их компонентов токсичных веществ в водные среды. [6]

Ниже представлены сведения о существующих методах переработки твердых отходов пластмасс по данным научно-технической литературы, их преимущества и недостатки.

## **1.2 Ликвидация отходов**

### **1.1.1 Сжигание**

Достаточно простым способом устранения отходов служит сжигание. Совершенствуются и разрабатываются конструкции печей для рассматриваемого процесса. [5]

Получение энергии в процессе сжигания полимерных отработанных материалов из-за экономичности, общедоступности и отсутствия необходимости в сортировке отработанных масс привлекает большое внимание инвесторов. [7]

Необходимо обратить внимание, что возможно получить половину энергии, которую имеют пластмассы как исходное сырье и не понести потерь на первичную переработку, исходя из описанного, в год можно сэкономить до 5 млн т жидкого топлива. [8].

Однако стоит уделить особое внимание виду полимеров, так как некоторые способны образовывать токсичные газы (аммиак, цианистые соединения, хлороводород, оксиды азота) [5] и бензапирен. Бензапирен – это полициклический ароматический углеводород (ПАУ), в структуре которого присутствуют пять сочлененных ароматических колец [9].

Следует отметить, что бензапирен может внедряться в комплекс ДНК и вызывать необратимые мутации в следующем поколении или злокачественные опухоли, также он легко способен участвовать в круговороте веществ, поэтому опасен как загрязнение среды (фоновое), так и

по пищевой цепочки поступая в организм. [10] Поэтому при использовании данного метода стоит тщательно следить за содержанием бензапирена в окружающей среде используя для этого, например, жидкостную хроматографию. [9]

Несмотря на это, простота организации процесса определяет его широкое использование на практике.

### **1.1.2 Саморазложение полимеров.**

Вопросам, связанным с экологической безопасностью (ЭБ), уделяют особое внимание - это происходит из-за неутешительного состояния природы и встревоженности ученых за развитие планеты в целом, и за состояние животного и растительного мира как отдельных звеньев в дальнейшем. По этой причине не прекращается поиск улучшенных способов ликвидации полимеров. Например, разработка пластика, способного саморазлагаться в результате следующих процессов: гидродеградации (под действием воды); фотодegradации (УФ-излучения); биодegradации (микроорганизмов), рассмотренный пример является одним из таких усовершенствованных решений. [11-13] Эти способы более подробно рассмотрены ниже.

#### ***А) Биодegradация***

Для решения проблемы полимерных отходов этот способ экологичен и радикален. При его использовании становится возможным применение и в дальнейшем производство множества различных материалов, сохраняющих характеристики, необходимые для эксплуатации продукта, в последствии полимерные материалы изменяют свои физические, биологические и химические свойства при воздействии окружающей среды и вовлекаются в процессы биосистемы, происходит биоразложение полимерного материала. [13]

Биоразложение – это химическое разрушение, протекающее в результате биохимической реакции, катализируемой ускорителями в виде ферментов, продуцируемых микроорганизмами. [4] Способность полимеров к нарушению исходного строения, а также усваивание микроорганизмами прежде всего зависит от характеристик, влияющих на их структуру. К ним стоит отнести молекулярную массу, разветвленность, химическую природу полимера, надмолекулярную структуру. Полимеры природного и синтетического происхождения, содержащие связи, подверженные гидролизу, способны быстро разлагаться.

Присутствие в полимерной цепи заместителей благоприятно влияет на биоразложение. Деградационные реакции, которые были рассмотрены ранее, позволяют снизить молекулярную массу полимера. В результате появляются низкомолекулярные биоассимилируемые части, имеющие гидроксильные, карбонильные или карбоксильные концевые группы. Сегодня существуют разнообразные технологические способы для производства пластмасс, способных биоразлагаться. Оригинальность 87% Одним из направлений является селекция разных штаммов микроорганизмов, которые способны совершать деструкцию полимеров.

В Японии ученые выделили почвенные бактерии «Псейдомонас СП», способные к выработке ферментов, которые могут разлагать поливиниловый спирт. Когда макроцепь разрушается, ее отдельные части в полном объеме усваиваются бактериями. Применение этим бактериям нашли в сооружениях для водоочистки. Бактерии смешивают с илом, и они очищают от поливинилового спирта сточные воды. [13] Также имеется информация о почвенных бактериях, способных расщеплять значительную долю бытовых отходов, которые состоят в основном из полиэтилена, полипропилена, полистирола. При смешении полистирола с другой субстанцией в малом количестве, стирольные звенья образуют «крючки», а частицы сахарозы или глюкозы цепляются за них. Первые частицы «висят» на полистирольных цепях, составляя около 3% общего веса получаемого полимера. Однако такие

виды как Псейдомонас и Бакилус разрушают существующие цепи полимера, обнаруживая наличие сахаров и через несколько дней пластики постепенно разлагаются, но не полностью. [14].

Проведены исследования и получены псевдотермальные данные о равновесии системы жидкость-жидкость для трех систем (этанола, воды и этиленового биодизеля) из целлюлозных масел при  $T = 298,2 \text{ C}$ , однако этанол, который распределял в обеих фазах, имел большое сродство к обогащённой водой фазе, а биодизель и вода почти полную не смешиваемость, эти знания помогают оптимизировать стадию очистки и уменьшить содержание воды в используемом процессе в большом количестве. [15].

Следующий подход - синтез полимеров, способных биологически разлагаться при использовании биотехнологических методов. Открыт вид бактерий, который синтезирует полимерные материалы в виде запасного вещества внутри клетки, а местом их обитания является почва. Штаммы микроорганизмов могут запасать и накапливать полимерные вещества в неблагоприятных условиях, ставящих под угрозу их жизнь. Однако в благоприятной атмосфере они используют разнообразные вещества органического происхождения, перерабатывая их в необходимую энергию для существования и продуцируя «строительные» вещества для клеток. Следовательно, у бактерий будет отсутствовать потребность в запасе веществ. Искусственно помещая микроорганизмы в угнетающие условия и не обеспечивая питательными веществами, можно заставить бактерии поглощать полимерные вещества, затем накапливать их в полости своих клеток. [16] Известны полученные биосинтезом (в частности, путем ферментации сахара за счет бактерий «Алкалигенесентрофис») и имеющие возможность биологически естественно разрушаться, другими словами биополы - термопластичные полимеры от фирмы «ИКИ» (США/Великобритания). Этот вид пластмасс является высококристаллическим алифатическим полиэфиром полигидроксibuтиратного типа. [11] Поли-3-гидроксibuтират представляет

собой термопласт, аналогичный полипропилену по физическим свойствам. Однако рассматриваемый полимер не имеет устойчивости к растворителям и обладает низкой теплостойкостью. Крупномасштабное производство таких полимеров и изделий на их основе довольно перспективно в будущем как минимум по двум основным причинам. Во-первых, потому что для их производства в промышленных масштабах имеются возобновляемые ресурсы, во-вторых, благодаря способности этих полимеров полностью биоразлагаться в условиях окружающей среды при отсутствии выделения вредных веществ. [4]

Процесс компаундирования полимеров с выбранными биоразлагающимися веществами является распространенным способом для деградации синтетических пластмасс и соответствующих изделий, широко применяемых в настоящее время. Для ускорения биоразложения полимеров, состоящих из полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата, необходимо добавлять к ним пульпу из алкилкетонов, целлюлозы или фрагменты с карбонильными группами. В ходе вышеописанного процесса получают полимеры, способные сохранять свои свойства 8–12 недель, затем биоразлагаться. Известным примером служит сельскохозяйственная отрасль, где остатки пленок из полимерного материала разлагаются при запахивании и бороновании, и служат разрыхлителем для почвы, в итоге эти полимерные вещества деструктируют полностью. Полимерные материалы из возобновляемого растительного сырья, имеющие в основе синтетические примеси, вызывают неутихающий интерес предприятий, которые занимаются производством биоразлагаемых пластмасс в промышленных масштабах. К настоящему времени существуют разработки, которые нашли практическое применение, например, крахмалонаполненные полимеры из полиэтилена и полиамидов. Данные изделия находят использование в упаковочной индустрии [12-17].

## **Б) Фотодегradация и гидродеградация**

Ко второй условной группе саморазлагающихся полимерных материалов можно отнести фотодеструктивные. Необходимо отметить, что под действием ультрафиолетовых лучей солнечного света фотодеградация присуща большинству полимеров, но осуществляется разложение с очень медленной скоростью. [11,18,19]. С целью ускорения фотодеградации к главным цепям полимеров во время синтеза присоединяют фотоактивные группы в количествах, не влияющих на физико-химические свойства изделий. Эти группы при поглощении ультрафиолетовых лучей используют их энергию для разрушения полимерных цепей. Как следствие, полимерные материалы становятся хрупкими и распадаются под действием внешних факторов. Но при этом изделиям необходимо обеспечить определенный необходимый срок службы. Именно для того, чтобы продлить срок службы, вместе с активаторами распада в состав полимерных материалов добавляют стабилизаторы. Необходимый срок службы полимерного изделия определяется следующими критериями: химической природой активаторов и стабилизаторов фотодеградации, их соотношением. В качестве стабилизаторов и активаторов процесса фотодеградации применяются различного рода органические соединения, которые должны отвечать жестким требованиям технологии производства пластмассовых изделий и их эксплуатации. Реакции деструкции полимеров, которые содержат отдельные виды фотоактиваторов, продолжаются даже после прекращения воздействия на них ультрафиолетового света. [5] К числу светочувствительных полимерных материалов относятся, например, сополимеры этилена с окисью углерода, стирола с винилкетонами, полиолефиновые пленки с акриловыми покрытиями. Необходимо заметить, что в процесс саморазрушения полимеров включаются и микроорганизмы, это происходит на определенной стадии фотодеструкции [11].

Пленки, применяемые для мульчирования, получают из полиолефинов, путем введения в состав светочувствительных добавок, а именно



дитиокарбаматов железа и никеля или соответствующих пероксидов. [12] Предложено использовать различные металлоорганические соединения в качестве фотосенсибилизирующих добавок. [20] Так, полимерная пленка, изготовленная на основе полиэтилена высокого давления и содержащая в качестве фотосенсибилизатора производное бисферроцена, разлагается при старении в течение 2 – 4 месяцев в условиях умеренно-холодного климата. Другим способом введения хромофорных групп является сополимеризация этилена с карбонилсодержащими мономерами. Известно, что сополимер этилена с 0.5–1.5% оксида углерода полностью теряет исходные физико-механические свойства при старении в естественных условиях в течение 0.5–1.5 месяцев [21-23]. Представляет интерес модифицирование вторичного полиэтилена побочными продуктами синтеза полиолефинов – атактическим полипропиленом и низкомолекулярным полиэтиленом для получения фоторазрушающейся пленки сельскохозяйственного назначения. Необходимо отметить, что применение фотодеградационных добавок на данный момент очень узкой номенклатурой полимерных изделий для одноразового применения и не исключает необходимости свалок. Данный факт связан с тем, что время разложения таких отходов в среднем такое же, как и время разложения бумаги или картона. К тому же продукты распада таких отходов также загрязняют окружающую среду. [5]

К условной третьей группе самоуничтожающихся полимеров относят композиционные либо сополимерные материалы, которые содержат компоненты (фрагменты молекулярной цепи), способные растворяться в воде или водных растворах кислот, щелочей, солей. [20] Когда отходы попадают на свалки, запускаются процессы их полного или частичного разложения. Почвенная влага запускает механизмы дальнейшей микробиологической деградации. Упаковки, изделия из полимеров, которые способны растворяться в воде, изготавливают на основе поливинилового спирта, поливинилпирролидона, смесей поливинилового спирта, полиоксиалкиленов с совместимыми с ними полимерами или из соответствующих сополимерных

продуктов. Важно заметить, что при растворении в воде изделия из полимерных материалов подвергаются полной биологической деструкции и при этом образуют безопасные для окружающей среды вещества, такие как вода и углекислый газ.

### ***1.3 Рециклинг***

Рециклинг полимеров - одно из имеющихся направлений утилизации отходов, полученных при производстве и применении различного рода материалов, а также их переработки. Однако перед переработкой пластмасс в новое изделие производится их сбор и бракераж, очистка (от примесей) и уплотнение, гранулирование. [24,25]

Выделяют несколько способов использования отходов полимеров в этом направлении [26]:

- недеструктивная утилизация - механическая переработка бывших в употреблении полимеров путем их очистки и последующего гранулирования;
- деструктивная утилизация - деструкция (деградация) макромолекул на фракции с молекулярной массой в несколько раз меньше или на мономеры.

#### ***1.3.1 Механическая переработка.***

Особенность этого метода - переработка без значительных модификаций химической структуры полимера. Целью переработки является получение гранул (измельчение до определенного размера частиц). [27,28] Гранулирование сопровождается введением добавок: пигментов и красителей, модификаторов, стабилизаторов. [6,29]

Перспективные процессы переработки вторичных полимерных материалов включают их переработку в поле механических напряжений, в расплаве и твердой фазе. Экструзионное (упруго-деформационное) измельчение полимерных материалов основано на воздействии сочетания

давления со сдвигом при пластическом течении полимеров в сложнапряженном состоянии. Технология измельчения вторсырья использует передачу упругой энергии материалу под действием высокого давления; при деформации сдвига эта энергия расходуется на образование новых поверхностей. Данный процесс реализуется в экструдерах, с их помощью получены резиновая мука, порошкообразные каучуки, целлюлоза, термопласты. Метод измельчения универсален, прост с технологической точки зрения, может использоваться для переработки сшитых материалов, имеет низкую энергоемкость. [30]

Для переработки использованной упаковки из полиэтилентерефталата (ПЭТ) применяются чаще всего распространенные механохимические способы, и в результате конечное изделие формируется из расплава полимера. Наиболее перспективный способ переработки - это получение гранулята, отвечающего установленным требованиям для контакта с пищевыми продуктами, т.е. получение материала для повторной отливки преформ. Материал с такими свойствами получают путем неоднократной перекристаллизации и экстракции, используя глубокий вакуум и высокотехнологичное оборудование. Сравнительно низкие инвестиции и эксплуатационные затраты делают эти способы чрезвычайно привлекательными. Продукт переработки бутылок из ПЭТ может использоваться в технических целях: во время переработки в изделия вторичный ПЭТ можно добавлять в материал первичного назначения, сплавлять с другими пластиками (в частности, поликарбонатом) и наполнять волокнами для производства деталей технического назначения, получать супер-концентраты (красители) для производства окрашенных пластиков. Также очищенные хлопья ПЭТ возможно непосредственно использовать при производстве широкого ассортимента товаров, таких как синтепон, текстильные волокна, покрытия для пола автомобилей, пленки, кровельные материалы, поддоны для замороженных и разогреваемых в микроволновой печи продуктов, бутылки и упаковки для технических жидкостей. [31,32]

Неразделенные по классам отходы пластмасс можно переработать в готовые изделия, например, в строительные (кровельные конструкции). В этом случае отходы подвергаются промывке, гранулированию, измельчению, прессованию для того, чтобы увеличить прочность изделия. Однако при производстве строительных блоков из неклассифицированных отходов с использованием методов плавления, экструзии и смешения перечисленные ранее подготовительные этапы не обязательны. Также отходы пластмасс используются в качестве добавок к другим материалам, сырью или другим отходам промышленности, с применением процессов плавления и прессования. Разработана технология изготовления плиты из сухих древесных отходов и термопластичных полимеров (ПЭ, ПП, ПС, ПВХ), позволяющая перерабатывать отходы в строительный материал. [33]

Рециклинг материалов, наиболее выгодный с технической и экономической стороны, часто оказывается невозможен практически из-за того, что отходы пластика содержат в себе примеси других полимеров и посторонние включения. Возникают к тому же дополнительные трудности, так как при каждой новой переработке полимеров происходит частичная деградация и небольшое изменение механических свойств полимера. Чаще всего гранулированные отходы употребляются в виде примесей к чистому полимеру. [25]

### **1.3.2 Химическая модификация**

Рассмотрим указанный метод относительно полипропилена. Его модификация реализуема во многих направлениях, например, разнообразные мономеры могут быть привиты к волокну, также может происходить сшивание модифицированного волокна, используя реакционную способность введенных функциональных групп, возможно получение сополимеров, которые в свою очередь содержат малое количество диеновых звеньев, и способных к дальнейшей вулканизации в местах с двойной связью, формирование межмолекулярных связей из-за воздействия радиационного излучения. Помимо положительных качеств волокнистых ионитов, производство ионообменных материалов, получаемых из отходов полипропилена, способно перерабатывать отходы ПП и соответственно повышать их экономическую эффективность, и значительно уменьшать уровень загрязненности, окружающей нас природы отходами органического происхождения в процессе жизнедеятельности. [34]

Метод утилизации полимерных материалов за счет их химической модификации, в том числе прививкой виниловых мономеров, на данный момент не нашел значимого применения. В основном данный метод используется для утилизации отходов полипропиленового волокна.

### **1.3.3 Деструктивная утилизация.**

Для некоторых видов полимерных отходов рациональными являются разные виды термической, а также химической переработки, заключающиеся в конверсии исходных полимеров в сырье для их производства или другие ценные продукты. В промышленных масштабах осуществлена деполимеризация капроновых отходов под действием фосфорной кислоты с перегретым паром. В соответствии с технологической схемой твердые отходы расщепляются вместе с концентратом экстракционных вод в аппаратах предварительной, затем окончательной деполимеризации. Выход

мономера достигает до 80%, возможно дальнейшее использование мономера в производстве капрона.

Пенополиуретановые отходы могут быть переработаны путем гидролиза различными способами с получением многоатомного спирта, диамина и диоксида углерода, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения пенополиуретана [5].

Деполимеризация отходов полиуретанового производства предусматривает обработку органическим растворителем с образованием растворов (дисперсий) и гликолиз. Получаемые продукты предназначены для дальнейшего использования в качестве реологических добавок к асфальтобетонным смесям, универсальным мастикам, клеевым композициям. Введение добавки улучшает комплекс показателей: водостойкость, морозо- и теплостойкость [35].

Производственные отходы полиимидов перерабатывают путем щелочного гидролиза до исходных мономеров – тетракарбоновых кислот и диаминов, что позволяет утилизировать отходы полиимидной пленки [7].

Полиэтилентерефталат можно деполимеризовать до исходных компонентов (терефталевой кислоты и этиленгликоля) при использовании «сверхкритической» воды, которая действует как кислотный катализатор. В критических условиях не требуется ввод сильных кислот или оснований, процесс идет довольно быстро и является вполне экономичным. Глубокая химическая переработка полиэтилентерефталата (вторичного) путем метанолиза с получением диметилтерефталата, терефталевой кислоты и этиленгликоля, наоборот, финансово затратная [36].

Термический рециклинг представляет собой один из видов переработки, которому могут быть подвергнуты в основном все пластмассы вне зависимости от состава использованного полимера, примесей, наполнителей. При этом отсутствует необходимость в предварительной сортировке, промывке, очистке отходов от других органических веществ. Проводя аналогию с химической переработкой тяжелых остатков до конца не

переработанных нефтяных продуктов (ископаемого угля), выделим основные составляющие процесса (пиролиз, гидрокрекинг, газификация), отличающиеся химизмом реакций, составом, свойствами конечного продукта. Пиролиз – процесс термической деградации внутримолекулярных связей, протекает без использования дополнительных добавок другого химического сырья. Гидрокрекинг - процесс, в основу которого заложен гидрогенолиз макромолекул в условиях повышенной температуры при равномерном увлажнении образующихся продуктов. Газификация – преобразование органических веществ в смесь водорода и окиси углерода вследствие воздействия водяного пара в смеси с кислородом.

Термическое разложение большого количества полимеров происходит в интервале температур 150 - 400 °С. Исключением являются термически стабильные смолы (мочевинные, фенольные, полистирольные), конечный этап распада которых находится в промежутке температур от 600 до 800 °С и сопровождается образованием кокса (тяжелых остатков). Такие полимеры, как полиметилметакрилат или полистирол, при нагревании демонстрируют склонность к деполимеризации с образованием мономера. Например, известны способы высокотемпературной переработки отходов из полистирола в соответствующий мономер в реакторе с псевдооживленным слоем. Но в большинстве случаев лишь часть связей в макромолекулах подвергается деструкции, сопровождающейся образованием летучих продуктов, имеющих незначительные молекулярные массы: алифатических и ароматических углеводородов с различной длиной цепи, воды, водорода, оксида углерода, хлористого водорода. [37]

Например, при нагревании смеси из поливинилхлорида с полистиролом в котле при высоких температурах (до 420 °С) получают жидкую смесь, имеющую в своем составе бензол, толуол, ксилол, нафталин. При разделении смеси из нее выделяют бензины с высоким октановым числом. Сухую перегонку пластмасс (термореактивных, термопластичных) проводят с получением метана, этана, водорода, соляной кислоты. [38]

Также стоит отметить, что при помощи термогравиметрии был исследован пиролиз ПП и ПЭ на различных катализаторах с псевдооживленным слоем для каталитического крекинга, все катализаторы описанного процесса увеличили пиролиз ПП и ПЭ. Скорость реакции увеличивалась с увеличением фракции содержащей катализатор и уменьшением его размера частиц. С другой стороны, такие катализаторы плохо работали при разложении полиэтилен-полипропиленовой фракции на 92 – 97 масс. %. [39] Другими исследователями был рассмотрен каталитический пиролиз пластмассовых отходов на катализаторе САПО-34, который использовался для каталитической и термической деструкции ПП и полистирола, ТГА и результаты ГХ показали, что САПО-34 был активен в ранее рассмотренных реакциях. [40]

Пиролиз – один из методов переработки крупнотоннажных полимерных отходов, в том числе вторичного полиэтилена низкой плотности. Как было показано [38], состав продуктов его пиролиза очень широк, включает насыщенные и ненасыщенные УВ с молекулярными массами от 16 до 1200. Основным продуктом, образующимся в результате пиролиза вторичного ПЭ в условиях эксперимента, является воскообразное вещество с молекулярной массой примерно 690. [41]

Переработка отходов полимеров пиролизическим методом в углеводородные фракции является предметом множества патентов на изобретения, некоторые из которых рассмотрены в следующем разделе ниже.

### **1.3 Обзор патентов**

Авторами [42] разработан способ переработки органических полимерных отходов для производства моторных топлив, а также органического и нефтехимического синтеза, в том числе химического сырья. Термический крекинг описанных ранее отходов включает их термооживление, нагрев и подачу ниже верхнего уровня жидкости в зону реактора для протекания



основной реакции, затем происходит пропуск активирующего неокислительного газа, предварительно нагретого, через жидкое полимерное сырье с получением легкой и тяжелой фракции соответственно на верхнем и нижнем выходе из реактора.

Активирующий газ нагревают до 320-350 С, температура в реакционной зоне 320-405 С для проведения термического крекинга, давление атмосферное, тяжелые УВ остатки через нижний выход из реактора поступают в блок термоожижения отходов полимерных материалов на рецикл.

Описанный способ дает возможность повысить выход целевых продуктов из жидкой и уменьшить из газообразной фракции, кроме этого стабилизирует процесс крекинга полимерных остатков.

Существует способ, аналогичный предыдущему, однако в этом случае сырье подогревают до температуры начала его кипения или выше этой температуры, а газ-активатор - до температуры не ниже 300 С. Для того, чтобы повысить степень превращения УВ из тяжелых в легкие предложены схемы активации с помощью рециркуляции тяжелого остатка и легких продуктов в реакционной зоне реактора. [43]

Результатом этого метода является более полное извлечение легких УВ при температурах кипения ниже 350С и газойлевых фракций, упрощение в спецификации процесса и снижение содержания серы.

Еще одним изобретением, на которое стоит обратить внимание, является устройство по переработки резиносодержащих отходов. [44] Это устройство состоит из шнекового реактора с обогревательным устройством, узла термического разложения, горелки, фильтра-циклона и конденсатора, устройства выгрузки и отвода. Реактор имеет две идентичные секции, расположенные горизонтально. Вышеуказанный узел имеет форму шнеков, а на оси каждого устанавливаются трубы для нагрева, размещенные в каждой секции реактора. К торцевой части трубы подведена цилиндрическая топка

снабженная испарителем и горелкой. Конденсатор присоединяется к сепаратору жидкой фракции (УВ и вода), а змеевик подключается к выходу испарителя. Вход испарителя подключен к выводу воды из сепаратора. Также змеевик соединен с реактором, а торцевая часть трубы нагрева с камерой обогрева, которая в свою очередь присоединяется к фильтру-циклону, имеющему рубашку один конец у которой связан с камерой обогрева, второй с калорифером и впоследствии система подключается к дымовой трубе.

При реализации установки наблюдается улучшение качества получаемых продуктов из резиносодержащих отходов и уменьшение энергозатрат.

Предшественником этого устройства является установка для реализации способа переработки отходов термопластов. [45] Установка включает в себя узел предварительной подготовки/обработки, узел термического разложения (парогазовая смесь и твердый остаток). Последний узел содержит наклоненный под определенным углом реактор, который находится в камере обогрева с горелками и содержит устройства выгрузки и отвода. Внутри реактора размещается шнек, его привод находится вне реактора. Устройство отвода имеет газоход, снабженный рубашкой с установленной запорной арматурой, а также соединено с системой фракционирования, содержащей два последовательных конденсатора воздушного охлаждения и фильтр-циклон соединенный с горелками камеры обогрева реактора.

Техническим результатом устройства является расширение базы получаемого УВ сырья, ускорение процесса переработки и энергосбережение.

Следующее изобретение – устройство термической деструкции отходов ПЭ и ПП. [46] Утилизируя промышленные и бытовые отходы, в которых содержится полиэтилен и полипропилен, устройство позволяет получать из них моторное и печное топливо. Схема установки представлена на Рисунке 1.

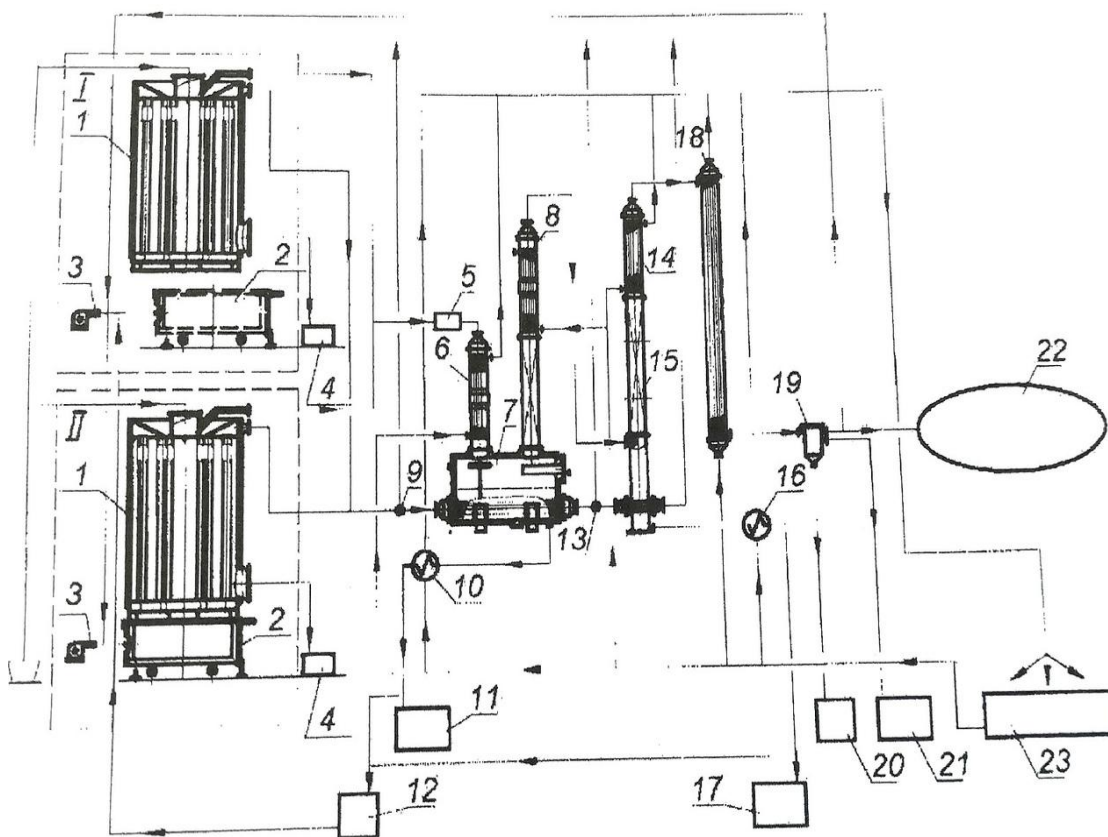


Рисунок 1

1-реактор термической деструкции; 2- съемная (мобильная) топка; 3- топливная горелка; 4,11,17,20,21,22 – сборник; 5- колонка катализатора; 6,10,16,18, –теплообменник; 7 –куб-сборник с кипятильником; 8 – депарафинизатор; 9,13 –шиберы; 12,23 – емкость; 14 – дефлегматор; 15 – ректификационная колонна; 17-сборник дизельного топлива; 19 – газоотделитель; 24- спиральная полоска, с вращением против часовой, стрелки из титана; 25 - 24- спиральная полоска, с вращением по часовой, стрелки из титана; 26 – кассета с дополнительными полосками из титана. I- блок работы реактора в режиме охлаждения; II - блок работы реактора в режиме нагрева.

Использование данной рабочей схемы позволяет повысить энергоэффективность при уничтожении сырья органического происхождения.

Следующий способ имеет более широкое применение, но похож на рассмотренные до этого. Авторами изобретения [47] описана утилизация

разных видов отходов, в том числе ПП и ПЭ, для получения печного и моторного топлива, УВ газа и кокса. Установка включает два поочередно работающих реактора термической деструкции, топку и горелку. После отсоединения топки от первого реактора проводят режим охлаждения последнего и одновременно производят обратные действия для второго. Для кипятильников: сборника кубовой жидкости и куба ректификационной колонны, при достижении 300-360 С перестают подавать топливный газ. Температура в кубе ректификационной колонны 160-220 С. Фракционирование / выделение компонентов в жидком состоянии из парогазовой (ПГ) смеси УВ осуществляют в четыре стадии:

- I – конденсация ПГ смеси в теплообменнике при 300-360 С, охлаждаемом водой;
- II – конденсация парафинов в колонне (депарафинизаторе) при 180-300 С, затем высококипящие парафины и УВ выдерживают в кубе – сборнике при 300-360 С;
- III – разделение фракции бензина и дизельного топлива в колонне для ректификации при температуре верха 35-1000 С и низа 160-220 С;
- IV – конденсация паров бензина и воды в теплообменнике при 20-35 С.

В качестве катализатора Наиболее близкими к двум последним работам, являются способы, предложенные авторами патента [48] .

Способ 1: в печь пиролиза загружают исходное сырье, затем происходит термическое разложение загруженного сырья без доступа воздуха, потом проводят ректификацию п-г смеси и получают две фракции (жидкое топливо и газовую смесь), стоит отметить что ПГ смесь из печи подвергают каталитическому риформингу, в роли катализатора используются высокопористые оксиднокобальтовые (вместо кобальта возможно использование молибдена) гранулы, они заполняют камеру колонки катализатора на девять из десяти частей объема, а риформинг п-г смеси ведут

при 420-510 С, давлении 0,03 МПа, объемной скорости в пределах от 1 до 6 и при наличии катализатора.

Способ 2: ПГ смесь поступает в колонку катализатора из пиролизной печи, впоследствии парогазовую смесь насыщают свежим водородом при давлении 0,05 МПа из расчета 6 масс. % в час на 1 тонну загружаемого в печь сырья.

Способы реализуются на установках, содержащих печь, камеру для проведения пиролиза с люком для загрузки сырья и выгрузки твердого остатка, газовую горелку, змеевик, конденсатор, колонку катализатора, ректификационную колонну с конденсатором и дополнительную аппаратуру. также, как и в предыдущем способе, используют титановые спиралеобразные полоски.

В конечном итоге изобретение позволяет улучшить качество и повысить выход у получаемой продукции.

Основным недостатком всех вышеописанных способов является применение в технологии утилизации токсичных растворителей, а также многостадийность процесса утилизации.

В таблице ниже представлены патенты, связанные с пиролизом полимерных отходов.

Таблица - 1- Патенты.

| Способ переработки                         | Номер патента | Краткое описание   |
|--|---------------|--|
| Переработка промышленных и бытовых отходов | 2276165       | Переработка осуществляется термодеструкцией отходов, содержащих резину и/или пластмассы в УВ растворителе, при наличии |

|  |                                 |  |
|--|---------------------------------|--|
|  |                                 | катализатора и высоких температурах и давлении   |
| Переработка вторичного полиэтилена   | 2106365                         | Измельчение ПЭ, за счет фракционирования в кипящем растворителе на золь-растворимую и гель-нерастворимую фракцию, затем разделяют и промывают получаемые продукты и для каждой фракции отдельно осуществляют пиролиз при низких температурах в вакууме |
| Переработка органических промышленных и бытовых полимерных отходов в моторное топливо/хим. сырье и использование различных катализаторов | 2110535,<br>2451696,<br>2216554 | Термоожижение отходов в алкилбензоле при повышенном Р и Т до 420С, в присутствии редкоземельных металлов (или интерметаллидов на их основе) взятых в 0,5-10% мас, а используя катализатор получают снижение температуры и увеличение выхода жидких УВ  |
| Термический крекинг получения УВ сырья из  | 2451696                         | Процесс осуществляется при выходе жидкого продукта более 85% и   |

|   |   |  |
|---|---|--|
| отходов полимеров   |   | используя катализаторы, представляющие собой цеолит алюмосиликат в мольном соотношении не более 450 или галосиликат и др., или алюмофосфаты с введением в их структуру на стадии синтеза катализаторы (Mg, Zn, Mn, Fe, Si, Co, Cd и др.) |
| Переработке отходов, содержащих резину                                    | 2460743,<br>2480491,<br>2402591,<br>2394852 | Способы позволяют улучшить экологическую безопасность, повысить качество получаемых продуктов пиролиза и выход целевых продуктов   |
| Термическая переработка органических материалов в бескислородной среде    | 2441053                                     | Пиролизная печь используется для получения газа или топлива, а также для переработки сельхоз отходов и обеспечения теплом и энергией для нужд ЖКХ  |
| Паротермическая переработки резиновых отходов, пиролиз использованных шин | 13279                                       | Отходы пиролизуются в реакторе в среде перегретого водяного пара и следующим разделением продуктов на твердые и газообразные, последние в  |

|  |           |  |
|--|-----------|--|
|  |           | свою очередь выделяют в виде 3х фракций при последовательном охлаждении  |
| Термическая деструкция отходов ПЭ и ПП   | 77844     | Установка состоит из реактора, блока для нагрева, теплообменного блока, колонны для ректификации и на ее базе реализуется одноименный способ                                   |
| Процессы и аппараты для восстановления энергии за счет сортировки и прокаливания отходов | 005998682 | Данный способ включает такие процессы как сортировка, выделение легких пластиков, их крекинг, систематическое охлаждение, отделение газообразных веществ и перегонка жидких УВ |
| Пиролиза отходов пластиковых материалов  | 22609     | Устройство включает в себя печь, реторту из метала, горелку – газовую, устройство загрузки сырья и выгрузки кокса, конденсатор для жидких УВ                                   |
| Непрерывная термическая утилизация отходов   | 50431     | Установка содержит реактор пиролиза и систему нагрева, устройство  |



|   |                         |   |
|---|-------------------------|---|
| органического происхождения с получением жидкого топлива                            |                         | загрузочно-разгрузочное, блок для проведения процесса конденсации с водяным охлаждением   |
| Получение в результате пиролиза ПЭ  | 2281316,<br>1657220     | Упрощение процесса за счет уменьшения колонн на стадии газоразделения, повышение выхода целевого продукта и производительности реактора благодаря непрерывному пиролизу |
| Получение низших олефинов и пиролиз легкого сырья                                   | 98104821,<br>2003130372 | Многостадийный процесс, рабочим телом в котором служит газообразное легкое сырье  |
| Переработка полимерных отходов и получение композиции                               | 2473572,<br>2286997     | Повышение степени дисперсности, качества продукта, уровня промышленной безопасности и улучшение физико-химических свойств полимерных композиций                         |
| Утилизация отходов, использование при приготовлении эмульсионных взрывчатых веществ | 2473573                 | Способствует утилизации полиэтиленовых отходов взрывным способом и является безопасным для полимерных композиций и эмульсионных взрывчатых                              |

|  |         |   |
|--|---------|---|
|  |         | веществ, облегчая процесс их приготовления  |
| Биологически разрушаемые термопластичные композиции  | 2451697 | Композит содержит полиэтилен, древесную муку и добавки, композитстабилизатор - сополимер этилена и винилацетата, наночастицы-сульфата кальция, преимущество способа состоит в том, что используются недорогие и доступные биоразлагаемые материалы и обеспечивается нормальная эксплуатация продукта в бытовых условиях |
| Утилизация отходов полимеров в низших спиртах-растворителях, находящихся в сверх-кристаллическом состоянии | 2430121 | Используя данный способ возможно деполимеризовать и превратить полимеры в жидкие гомогенные соединения с высокой конверсией при минимальном времени контакта  |
| Переработка пенополиэтилена в пористые   | 2421481 | Упрощение технологии переработки отходов (измельчение, нагрев,  |

|  |                     |   |
|--|---------------------|---|
| материалы для изготовления теплоизоляционных изделий                     |                     | вспенивание при пониженном давлении), снижение затрат за счет безотходного производства теплоизолирующего материала в блоки необходимой длины   |
| Плазматический пиролиз УВ и извлечение этилена из газообразных продуктов | 2202593,<br>2105036 | Электрокрекинг способствует повышению эффективности процесса, а обработка содержащих УВ газов, например, газов после крекинга и побочных газов (нефтеочистки), позволяет извлекать один или несколько компонентов |
| Получение этилена и пропилена пиролизом жидкого ув сырья                 | 2001103185          | Уникальность способа состоит в том, что подавление выделения углеродистых отложений на стенках змеевика в сырье происходит в результате введения никеля в виде ув растворимых соединений                          |
| Переработка термопластичных полимеров из вторичного полиэтилена          | 2005605             | Отходы ПЭ разогревают до температуры на 10-30С ниже плавления ПЭ, затем вальцуют с фрикцией 1,1-1,4 при Т валков на 20-50С  |

|   |         |  |
|---|---------|--|
|   |         | ниже плавления ПЭ  |
| Проведение пиролиза с рециркуляцией отработанного конденсата пара разбавления | 2261893 | Отработанный конденсат проходит несколько стадий: 3-х ступенчатую очистку(коагуляция), продувку, адсорбцию, доочистку от остаточных примесей, данное изобретение позволяет снизить материальные затраты, повышает степень очистки воды и предотвращения закоксовывания оборудования. |

[49-79]

Таким образом, очень распространённые и масштабные способы утилизации отходов полимеров основаны на их использовании вторично либо за счет термического воздействия и сжигания с образованием полезных продуктов, и энергии получаемой благодаря теплу.

Указанные способы являются традиционными. Из-за возникновения различного рода трудности во время процесса сборки, сортировки, очистки отходов полимеров объемы рециклинга не превышают 30–50%, а сжигание, как правило, в большинстве случаев приводит к загрязнению атмосферы. Деструктивная утилизация отходов полимеров с образованием жидких фракций углеводородов характеризуется высоким содержанием в продуктах переработки непредельных соединений, что затрудняет их использование в качестве моторных топлив без дополнительной обработки.

Поэтому целесообразным представляется создание способа переработки отходов карбоцепных термопластов в смеси низкомолекулярных углеводородов с последующим выделением из полученной смеси мономеров – исходных соединений для производства полимеров.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Описание лабораторной установки.

Лабораторная установка состоит из пиролизической приставки печного типа и газового хроматографа, оснащённого капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором.

### 2.2 Режим работы хроматографа.

Режим пиролиза

Таблица 2 - Параметры капиллярной колонки

| Параметр       |                     | Значение  |
|----------------|---------------------|-----------|
| Фаза           | фенил               | 5%        |
|                | диметилполисилоксан | 95%       |
| Длина          |                     | 30 м      |
| Диаметр        |                     | 0,25 мм   |
| Толщина пленки |                     | 0,25 мкм. |

### 2.3 Режим хроматографического разделения.

Таблица 3 - Параметры газового хроматографа

| Параметр                              | Значение |
|---------------------------------------|----------|
| Начальная температура колонки         | 40 °С    |
| Время начальной изотермы              | 20 мин   |
| Скорость программирования температуры | 5 °С/мин |
| Конечная температура колонки          | 230°С    |

|                         |             |
|-------------------------|-------------|
| Время конечной изотермы | 10 мин      |
| Температура испарителя  | 250 °С      |
| Температура детектора   | 270 °С      |
| Входное давление        | 13,3 кПа    |
| Общий поток             | 8,2 мл/мин  |
| Поток колонки           | 0,14 мл/мин |
| Деление потока          | 1:40        |
| Поток воздуха           | 400 мл/мин  |
| Поток водорода          | 40 мл/мин   |

## 2.4 Режим пиролитической приставки

Таблица 4 - Параметры пиролитической приставки

| Параметр               | Значение |
|------------------------|----------|
| Температура печи       | 550 °С   |
| Температура интерфейса | 250 °С   |

Экспериментальными образцами для проведения процесса пиролиза были образцы полиэтилена, полипропилена и полистирола. Процесс пиролиза проводили при температуре 550°С и давлении 0,107 МПа в токе азота.

### 3. РАСЧЕТ И ОБСУЖДЕНИЯ

#### 3.1 Фракционный состав продуктов пиролиза и пирограммы.

Состав продуктов пиролиза рассчитывался из пирограмм представленных ниже, а результаты расчета приведены в таблице.

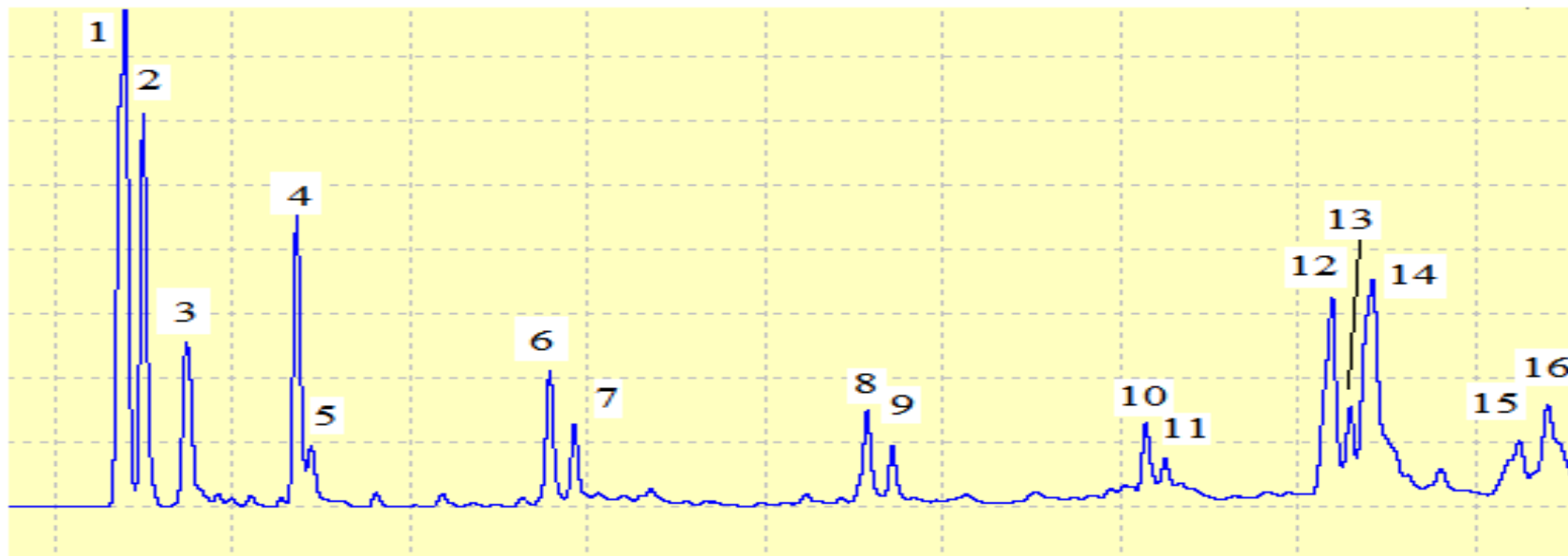
Таблица 5 Результаты проведения пиролиза ряда полимеров в лабораторных условиях

| Продукты пиролиза - фракции углеводородов         | Содержание фракции, % масс. |              |            |
|---|-----------------------------|--------------|------------|
|   | полиэтилен                  | полипропилен | полистирол |
| C <sub>2</sub> (включая этилен)                   | 15,89*                      | 5,18         | 0,18       |
| C <sub>3</sub> (включая пропилен)                 | 7,95                        | 10,36        | 0,13       |
| C <sub>4</sub> (включая изобутилен, бутадиен-1,3) | 7,15                        | 3,72         | 0,18       |
| C <sub>5</sub>                                    | 4,47                        | 4,73         | 0,24       |
| C <sub>6</sub>                                    | 8,46                        | 9,24         | 0,17       |
| C <sub>7</sub>                                    | 12,46                       | 4,73         | 1,14       |
| C <sub>8</sub> (включая стирол)                   | 31,55                       | 5,07         | 96,87      |
| C <sub>9</sub>                                    | 12,07                       | 53,59        | 1,09       |

Как видно из полученных результатов, продуктами пиролиза являются низкомолекулярные фракции углеводородов, содержащие такие мономеры, как этилен, пропилен, изобутилен, бутадиен-1,3, стирол. Большинство из этих мономеров получают в промышленности путем пиролиза углеводородных фракций нефти, в частности, бензина или газойля.

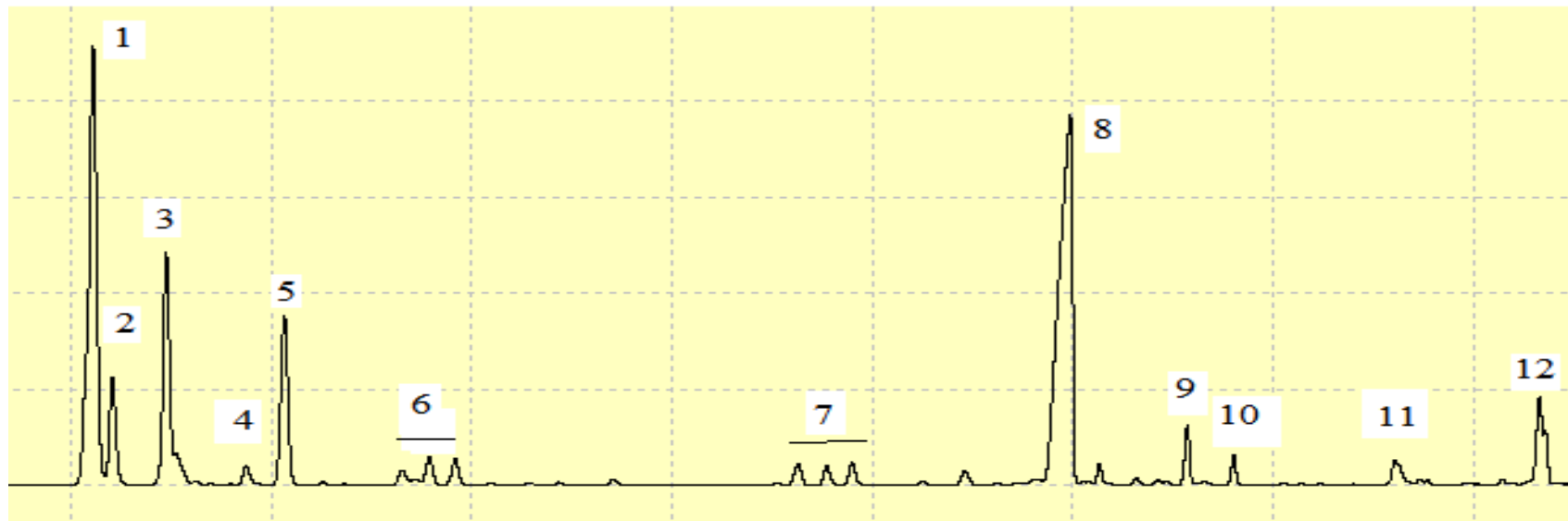


Рисунок 2 - Пирограмма полиэтилена



1-  $C_2 + C_3$ ; 2- $C_4$ ; 3- $C_5$ ; 4,5- $C_6$ ; 6,7-  $C_7$ ; 8,9-  $C_7$ ; 10, 11- $C_8$ ; 12,13,14- $C_8$ ; 15,16- $C_8$  и выше

Рисунок 3 - Пирограмма полипропилена



1-  $C_2 + C_3$ ; 2- $C_4$ ; 3- $C_5$ ; 4,5- $C_6$ ; 6 -  $C_7$ ; 7-  $C_8$ ; 8, 9, 10- $C_9$ ; 11,12- $C_{10}$  и выше

Рисунок 4 - Пирограмма полистирола

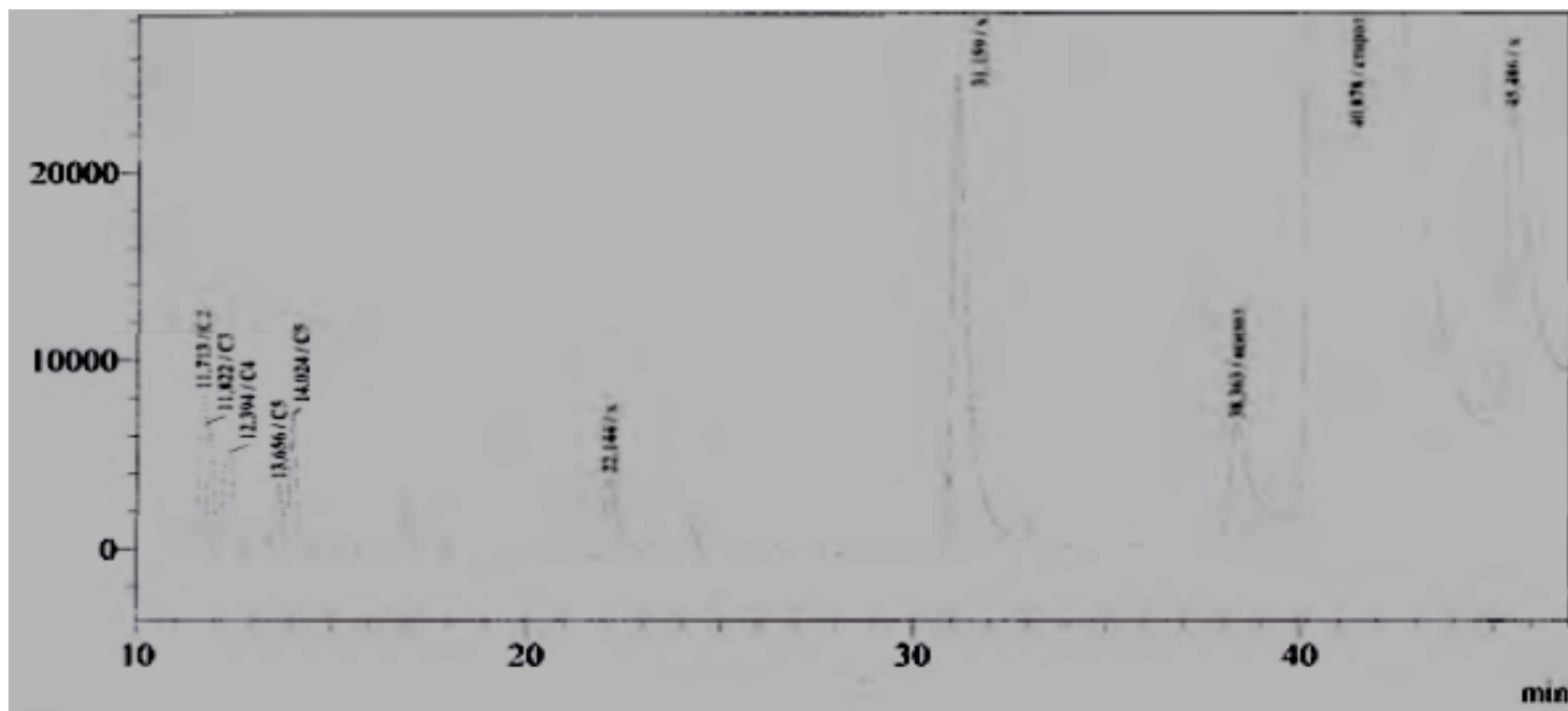
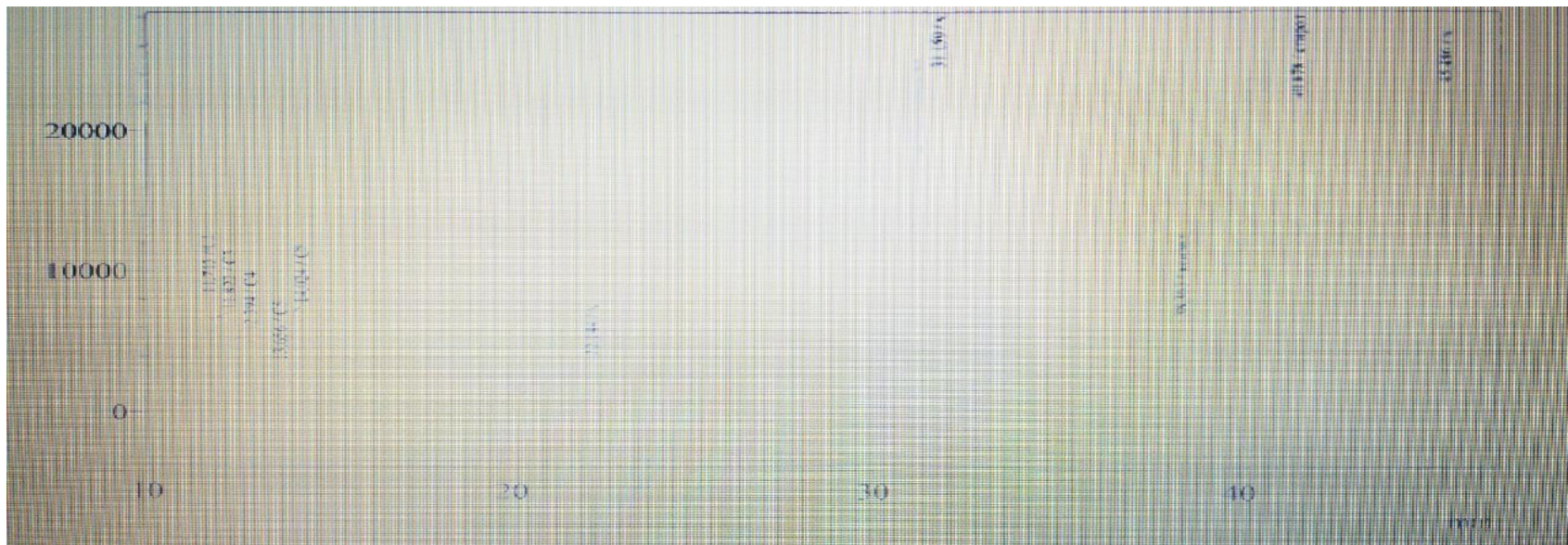


Рисунок 5 - Пирограмма смеси полиэтилена, полипропилена и полистирола



Переработка отходов карбоцепных термопластов путем пиролиза может быть совмещена с пиролизом нефтяного сырья, осуществляемого, например, в производстве этилена. В этом случае абсорбция продуктов пиролиза из их смеси с газом-разбавителем может производиться нефтяной фракцией. Абсорбент, поглотивший продукты пиролиза термопластов, в дальнейшем направляется на переработку пиролиза нефтяной фракции и выделение из них этилена и других мономеров по существующей схеме.

Ниже представлено описание принципиальной технологической схемы установки, предназначенной для переработки термопластов.

### **3.2 Описание принципиальной технологической схемы**

Из-за того, что отходы термопластов могут содержать, например, полиэтилен, полипропилен, полистирол и/или любые их смеси, а также сополимеры этилена, пропилена, стирола с другими углеводородными мономерами, способ их переработки затруднен, поэтому предложенная схема переработки отходов карбоцепных термопластов, включает: термоожижение отходов термопластов; их разложение в пиролизёре печного типа (трубчатой печи) при температуре 500-600°C и давлении не более 0,107 МПа с применением газа-разбавителя азота; охлаждение продуктов пиролиза до 250–400°C в закалочно-испарительных аппаратах с одновременным получением насыщенного водяного пара; дальнейшее охлаждение в теплообменнике с отдачей тепла газу-разбавителю, поступающему в трубчатую печь; абсорбцию продуктов пиролиза циркулирующим маслом; очистку насыщенного абсорбента от кокса фильтрованием; десорбцию газообразных продуктов пиролиза; разделение их на узкие фракции и выделение из них мономеров.

Переработка отходов карбоцепных термопластов путём пиролиза в токе газа-разбавителя может быть совмещена с пиролизом нефтяного сырья, осуществляемого, например, в производстве этилена. В этом случае абсорбция продуктов пиролиза из их смеси с газом-разбавителем может

производиться нефтяной фракцией. Абсорбент, поглотивший продукты пиролиза термопластов, в дальнейшем направляется на установку пиролиза нефтяной фракции с последующим разделением продуктов пиролиза на узкие фракции и выделением из них этилена, пропилена, стирола и других мономеров.

Технический результат от использования предложенного технического решения заключается в создании возможности переработки отходов карбоцепных термопластов в мономеры для их производства.

На рис. 2 представлена блок-схема установки переработки отходов термопластов путём низкотемпературного пиролиза в токе газа-разбавителя, в нашем случае азота.

В состав установки входят следующие узлы:

- узел термоожижения отходов термопластов;
- узел пиролиза отходов термопластов в токе газа-разбавителя;
- узел охлаждения газовой смеси;
- узел абсорбции продуктов пиролиза циркулирующим маслом;
- узел десорбции;
- узел компримирования;
- узел разделения продуктов пиролиза.

Термоожижение отходов карбоцепных термопластов осуществляют при температуре 120-150°C. Термоожиженное сырьё направляют в пиролизёр печного типа (трубчатую печь), куда также подаётся газ-разбавитель азот, для снижения парциального давления углеводородов и подавления вторичных реакций полимеризации. В трубчатой печи сырьё перемещается по трубам, обогреваемым теплом от сгорания жидкого или газообразного топлива, до температуры 500-600°C. При этом происходит его термическое разложение (пиролиз). Дымовые газы, образовавшиеся после сжигания топливного газа, после отдачи тепла сбрасываются в атмосферу.

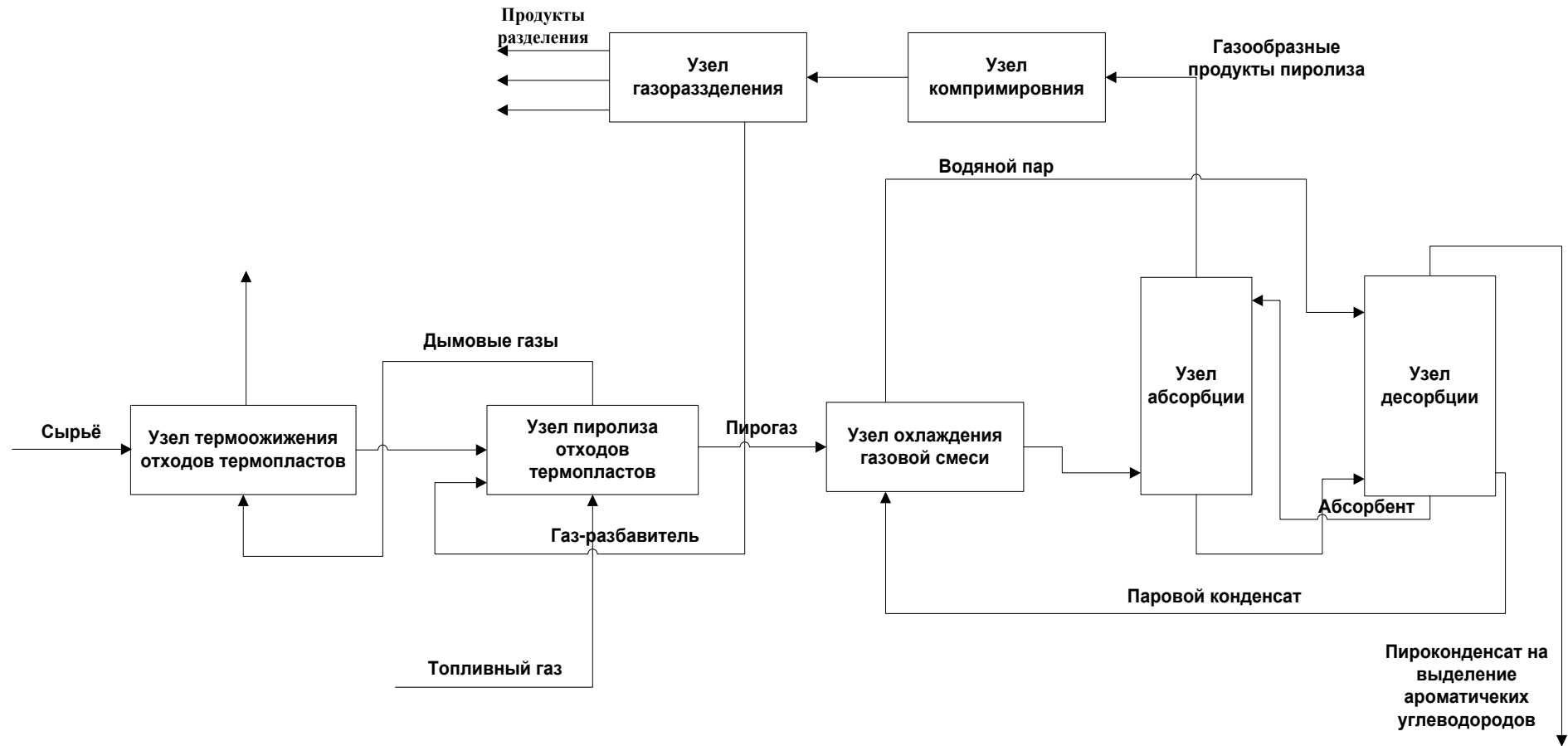
Продукты пиролиза подвергают «закалке» (быстрому охлаждению до 250–400°C в закалочно-испарительных аппаратах с одновременным

получением насыщенного водяного пара) для избежания полимеризации олефинов. Частично охлаждённые продукты пиролиза проходят теплообменник, где охлаждаются до 180°C, отдавая тепло газу-разбавителю, поступающему в трубчатую печь, и направляются на абсорбцию в колонну, орошаемую циркулирующим маслом (углеводороды C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>). В абсорбере углеводороды C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> поглощаются, а низшие уходят верхом и направляются на компримирование и разделение. Насыщенный абсорбент из куба абсорбционной колонны очищается от кокса (его отделяют от масла на фильтре), и направляется на десорбцию, где под вакуумом при нагревании его с использованием тепла конденсации насыщенного водяного пара происходит выделение пироконденсата (углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>) и парового конденсата на последующее охлаждение, при этом пироконденсат направляется на дальнейшее выделение ароматических углеводородов (бензола, толуола, стирола). Газообразные продукты пиролиза с верха абсорбера охлаждают и компримируют, выделяя жидкую фракцию после каждой ступени сжатия. В узле газоразделения производится низкотемпературная ректификация с выделением индивидуальных продуктов, таких как этилен, пропилен, изобутилен, бутадиен-1,3, стирол.

Таблица 6 Фракционный состав продуктов пиролиза смеси полиэтилена, полипропилена и полистирола.

| Компонент                      | Время удерживания | Площадь  | Концентрация |
|--------------------------------|-------------------|----------|--------------|
| C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> | 11.713            | 109672   | 0.18         |
| C <sub>3</sub>                 | 11.822            | 81678    | 0.134        |
| C <sub>4</sub>                 | 12.394            | 107530   | 0.177        |
| C <sub>5</sub>                 | 13.84             | 71551    | 0.118        |
| C <sub>6</sub>                 | 22.144            | 105437   | 0.173        |
| C <sub>7</sub>                 | 31.159            | 692108   | 1.138        |
| C <sub>8</sub>                 | 38.363            | 192064   | 0.316        |
| C <sub>9</sub>                 | 40.878            | 58749151 | 96.556       |
| C <sub>10</sub>                | 45.486            | 663684   | 1.091        |

Рисунок 6 - Блок-схема установки переработки отходов термопластов.





### 3.3 Расчет абсорбционной колонны.

#### 3.3.1 Расчёт насадочного абсорбера для смеси полиэтилена, полипропилена и полистирола.

Первоначально переведем т/ч в кг/с:

$$1 \text{ т/ч} = (1000 \text{ кг/ч} / 3600 \text{ с}) = 0,28 \text{ кг/с}$$

Таблица 7 - Фракционный состав продуктов пиролиза, рассчитанный на основе таблицы

| Компонент                      | Рассчитанное процентное содержание |
|--------------------------------|------------------------------------|
| C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> | 11.1                               |
| C <sub>3</sub>                 | 7.9                                |
| C <sub>4</sub>                 | 5.42,                              |
| C <sub>5</sub>                 | 5.14                               |
| C <sub>6</sub>                 | 7.87                               |
| C <sub>7</sub>                 | 9.01                               |
| C <sub>8</sub>                 | 30.14                              |
| C <sub>9</sub>                 | 21.33                              |
| C <sub>10</sub>                | 2.09                               |

Условно разделим на 2 фракции: пирогаз C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> (30%) и пироконденсат C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> (70% масс). Соответственно, 0,084 г/с и 0,196 г/с.

Поток азота (газа-разбавителя)

$$0,28 \cdot 40 = 11,2 \text{ кг/с.}$$

Концентрация пироконденсата в газе-разбавителе

$$\bar{Y}_n = 0,196 / (11,2 + 0,084) = 0,0174 \text{ кг ПК/кг Г}$$

Средняя молекулярная масса пироконденсата

$$M = (7,87 \cdot M_{C_6} + 9,01 \cdot M_{C_7} + 30,14 \cdot M_{C_8} + 21,33 \cdot M_{C_9} + 2,09 \cdot M_{C_{10}}) / 65,04$$

$M = (7,87 \cdot 78 + 9,01 \cdot 92 + 30,14 \cdot 106 + 21,33 \cdot 120 + 2,09 \cdot 134) / 65,04 = 106$  кг/кмоль. Мольными массами фракции являются мольные массы ароматических углеводородов.

Конечную концентрацию ( $Y_k$ ) пироконденсата в газовом потоке можно принять равной 0,0009 кг ПК/кг Г; начальную его концентрацию ( $Y_H$ ) в циркулирующем масле – 0,002 кг ПК/ кг М.

$X_H = 1,5\%$ , масс

$T = 20$  °C

$P = 1,07 \cdot 10^5$  Па

$V_0 = (0,28 / (0,36 \cdot 1000)) \cdot 10^4 = 7,78$  м/с

### Определение массы поглощаемого вещества и расхода поглотителя

$$\bar{Y}_k = \frac{0,084}{11,2} = 0,0075 \text{ кг ПК / кг М}$$

$$\dot{X}_H = \frac{X_H}{100 - X_H} \quad (2.1)$$

где  $X_H$  – содержание ув в поглощающем масле,  $\dot{X}_H$  – начальная конц ув в поглощающем масле

$$\dot{X}_H = \frac{0,15}{(100 - 0,15)} = 0,0015$$

$$\dot{X}(\bar{Y}_H) = \frac{\bar{Y}_H}{2} \quad (2.2)$$

где  $\dot{X}(\bar{Y}_H)$  – конц полиэтилена в жидкости

$$\dot{X}_{\bar{Y}_H} = \frac{0,019}{2} = 0,0087$$

$$\dot{X}_K = \frac{\dot{X}_{\bar{Y}_H} + 0,5\dot{X}_H}{1,5} \quad (2.3)$$

где  $\dot{X}_K$  - конечная конц ув в поглощающем масле

$$\dot{X}_K = \frac{0,0087 + (0,5 * 0,0015)}{1,5} = 0,0063 \text{ кг/кг}$$

$$Y_{об} = \frac{Y_H * v_0}{M} \quad (2.4)$$

где  $v_0$  – газовая постоянная = 22,4 л/моль,  $M$  молярная масса этилена

$$Y_{об} = \frac{0,002 * 22,4}{106} = 0,000423 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

$$G = V_0 * (1 - Y_{об}) * (\rho_{оу} - Y_H) \quad (2.5)$$

где  $G$  – расход ин. части,  $V_0$  – производительность по газу при н.у.

$$G = 7,78 * (1 - 0,000423) * (11,2 - 0,002) = 87,08 \text{ кг/с}$$

$$M = G * (\bar{Y}_H - \bar{Y}_K) \quad (2.6)$$

где  $M$  – производительность абсорбера

$$M = 87,08 * (0,0174 - 0,0075) = 0,862 \text{ кг/с}$$

$$L = \frac{M}{\dot{X}_K - \dot{X}_H} \quad (2.7)$$

где  $L$  – расход поглотителя

$$L = \frac{0,862}{(0,0063 - 0,0015)} = 179,6 \text{ кг/с}$$

$$\iota = \frac{L}{G} \quad (2.8)$$

где  $\iota$  - коэф. соотношения расходов фаз

$$\iota = \frac{179,6}{87,08} = 2,06$$

$$\bar{Y}_{\dot{X}_H} = 2 * \dot{X}_H \quad (2.9)$$

где  $\bar{Y}_{\dot{X}_H}$  – конц полиэтилена в газе, равновесные концу  $\dot{X}_H$  в ж.ф на входе в аппарат

$$\bar{Y}_{\dot{X}_H} = 2 * 0,0015 = 0,003$$

$$\bar{Y}_{\dot{X}_K} = 2 * \dot{X}_K \quad (2.10)$$

где  $\bar{Y}_{\dot{X}_K}$  - конц полиэтилена в газе, равновесные концу  $\dot{X}_K$  в ж.ф на выходе из аппарат

$$\bar{Y}_{\dot{X}_K} = 2 * 0,0063 = 0,0126$$

Уравнение равновесия:  $y^* = 2x$ , следовательно,  $m = 2$

**Расчет движущей силы**

$$\Delta \bar{Y}_6 = \bar{Y}_H - \bar{Y}_{\dot{X}_K} \quad (2.11)$$

где  $\Delta \bar{Y}_6$  – большая движ сила на входе/выходе потоков в абсорбер

$$\Delta \bar{Y}_6 = 0,0174 - 0,0126 = 0,0048$$

$$\Delta \bar{Y}_M = \bar{Y}_K - \bar{Y}_{\dot{X}_H} \quad (2.12)$$

где  $\Delta \bar{Y}_M$  – меньшая движ сила на входе/выходе потоков в абсорбер

$$\Delta \bar{Y}_M = 0,0075 - 0,003 = 0,0045$$

$$\Delta \bar{Y}_{cp} = \frac{\Delta \bar{Y}_6 - \Delta \bar{Y}_M}{2,3 \cdot \lg \frac{\Delta \bar{Y}_6}{\Delta \bar{Y}_M}} \quad (2.13)$$

$$\Delta \bar{Y}_{cp} = \frac{(0,0048 - 0,0045)}{2,3 \lg \frac{0,0048}{0,0045}} = 0,00465 \text{ кг/кг}$$

### Расчет скорости газа и диаметра абсорбера

$$P_y = P_{oy} \cdot \frac{T_o}{T_o + t} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2.14)$$

где  $P_y$  – давление газа

$$P_y = 11,2 \cdot \frac{273}{(273 + 20)} \cdot \frac{1,07}{1,013} = 11,02 \text{ кг/м}^3$$

$$P_x = 908 \text{ кг/м}^3$$

$$\lg \left[ \frac{W \cdot P_y}{g \cdot d_{\text{э}}^3 \cdot (\varepsilon^2) \cdot P_x} \cdot \left( \frac{\mu x}{\mu v} \right)^{0,16} \right] = (A - B) \cdot \left( \frac{L}{G} \right)^{0,25} \cdot \left( \frac{P_y}{P_x} \right)^{(1/8)} \quad (2.15)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения,  $d_{\text{э}}$  – эквивалентный диаметр,  $\varepsilon$  – свободный объем,  $a$  – удельная поверхность насадки,  $\rho_x$  – насыпная плотность,

$W^{\wedge}$  - предел. фиктивная скорость газа  $W^{\wedge}=(w_{np})^2$ ,  $\mu\text{X}$ ,  $\mu\text{B}$ - вязкость поглотителя и воды, А, В – коэффициенты

$$\text{Lg}\left[\frac{W^{\wedge} * 11,02}{9,8 * 0,027 * 0,79 * 0,79 * 908} * (1,81^{0,16})\right] = (-0,58 - 1,04) * (2,7^{0,25}) * \left(\frac{11,02}{908}\right)^{(1/8)}$$

$$W^{\wedge} = 7,89 \text{ м/с}$$

$$w = 0,2 * w_{np} \quad (2.16)$$

$$w = 1,58 \text{ м/с}$$

$$d = \frac{4 * V_0 * \frac{T_0 + t}{T_0} * \frac{P_0}{P}}{\pi * W} \quad (2.17)$$

где d – диаметр абсорбера

$$d = \frac{4 * 7,78 * \frac{273 + 20}{273} * \frac{1,013}{1,07}}{3,14 * 1,58} = 2,52 \text{ м}$$

Выбираем станд. диаметр обечайки (стр. 106)

$$d_{\text{CT}} = 2,6 \text{ м}$$

$$W_{\text{раб}} = W * \left(\frac{d}{d_{\text{CT}}}\right)^2 \quad (2.18)$$

где  $W_{\text{раб}}$  – рабочая скорость газа

$$W_{\text{раб}} = 1,58 * \left(\frac{2,52}{2,6}\right)^2 = 1,484 \text{ м/с}$$

## Определение плотности орошения и активной поверхности насадки

$$U = \frac{L}{P_x \cdot (d^2) \cdot 0,785} \quad (2.19)$$

где  $U$  – плотность орошения

$$U = \frac{179,6}{908 \cdot 2,6 \cdot 2,6 \cdot 0,785} = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

$$V_{\min} = 3,95 \cdot 10^{-8} \cdot (\sigma^{3,6}) \cdot (\mu_x^{0,49}) \quad (2.20)$$

где  $V_{\min}$  – минимальная линейная плотность

$$V_{\min} = 3,95 \cdot 10^{-8} \cdot 20^{3,6} \cdot 1,81^{0,49} = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с})$$

$$U_{\min} = \frac{a \cdot V_{\min}}{P_x} \quad (2.21)$$

где  $U_{\min}$  – минимальная эффективная плотность орошения

$$U_{\min} = \frac{118 \cdot 2,55 \cdot 10^{-3}}{908} = 3,314 \cdot 10^{-4}$$

Т.к.  $U > U_{\min}$ , следовательно,  $\psi = 1$

$$\psi_a = \frac{3600 \cdot U}{a \cdot (p + 3600 \cdot q \cdot U)} \quad (2.22)$$

где  $\psi_a$  – доля активной поверхности

$$\Psi_a = \frac{3600 * 0,0373}{118 * (0,0078 + 3600 * 0,0146 * 0,0373)} = 0,578$$

Следовательно, активной является не вся смоченная поверхность

### Расчет коэффициента массотдачи

Данные необходимые для дальнейшего расчета:

$$V_{\text{исх фр}} = 71,05 \text{ см}^3/\text{моль} \quad [80]$$

$$V_{\text{кокс газа}} = 21,6 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\mu_y = 1,6 * 10^{-3} \quad \text{исходная фракция} [81]$$

$$\mu_x = 16,5 * 10^{-3} \quad \text{каменноугольное масло} [82]$$

$$M_{\text{исх. фракции}} = 58,1 \text{ кг/моль}$$

$$M_{\text{кокс газа}} = 10,5 \text{ кг/моль}$$

$$M_{\text{каменноуг масл}} = 170 \text{ кг/моль}$$

$$l = 0,1 \quad \text{высота элемента}$$

$$D_y = \frac{4,3 * 10^{-8} * (T^{\frac{3}{2}})}{P * ((\nu_1^{\frac{1}{3}} + \nu_2^{\frac{1}{3}})^2)} * \frac{1}{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (2.23)$$

где  $D_y$  – коэф диффузии ув в г.ф.



$$D_y = \frac{4,3 \cdot 10^{-8} \cdot (293^{\frac{3}{2}})}{0,107 \cdot ((71,05^{\frac{1}{3}} + 21,6^{\frac{1}{3}})^2)} \cdot \frac{1}{106} + \frac{1}{10,5} = 1,359 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$Re_y = \frac{w \cdot d_{\text{э}} \cdot P_y}{\varepsilon \cdot \mu} \quad (2.24)$$

где  $Re_y$  – критерий Рейнольдса для г.ф.

$$Re_y = \frac{1,484 \cdot 0,027 \cdot 11,02}{0,79 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}} = 349,3$$

$$Pr_y = \frac{\mu_y}{P_y \cdot D_y} \quad (2.25)$$

где  $Pr_y$  – диффузионный критерий Прандтля

$$Pr_y = \frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{11,02 \cdot 1,359 \cdot 10^{-5}} = 10,684$$

$$\beta_y = 0,167 \cdot \frac{D_y}{d_{\text{э}}} \cdot (Re_y^{0,74}) \cdot (Pr_y^{0,33}) \cdot \frac{l}{d_{\text{э}}}^{-0,47} \quad (2.26)$$

где  $\beta_y$  – коэф массоотдачи

$$\beta_y = 0,167 \cdot \frac{1,359 \cdot 10^{-5}}{0,027} \cdot (349,3^{0,74}) \cdot (10,684^{0,33}) \cdot \frac{0,1}{0,027}^{-0,47} = 0,00346 \text{ м/с}$$

$$\beta_y = \beta_y \cdot P_y \quad (2.27)$$

$$\beta_y = 11,02 \cdot 0,00346 = 0,038 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

$$Nu_y = 0,407 \cdot (Re_y^{0,655}) \cdot (Pr_y^{0,33}) \quad (2.28)$$

где  $Nu_y$  – диффузионный критерий Нуссельта

$$Nu_y = 0,407 \cdot (349,3^{0,655}) \cdot (10,684^{0,33}) = 41,2$$

$$D_x = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{\beta M^{0,5} \cdot \Gamma}{\mu x \cdot (\nu^{0,6})} \quad (2.29)$$

где  $D_x$  – коэф диффузии ув в каменноугольном масле

$$D_x = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{1 \cdot 170^{0,5} \cdot 293}{16,5 \cdot (49,4^{0,6})} = 1,65 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$\delta_{пр} = \left( \frac{\mu x^2}{\rho x^2 \cdot g} \right)^{1/3} \quad (2.30)$$

где  $\delta_{пр}$  – приведенная толщина стекающей пленки жидкости

$$\delta_{пр} = \left( \frac{16,5^2 \cdot 10^{-6}}{908^2 \cdot 9,8} \right)^{1/3} = 14,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}$$

$$Re_x = \frac{4 \cdot U \cdot \rho x}{a \cdot \mu x} \quad (2.31)$$

где  $Re_x$  – критерий Рейнольдса для ж.ф.

$$Re_x = \frac{4 \cdot 0,0373 \cdot 908}{118 \cdot 16,5 \cdot 10^{-3}} = 69,58$$

$$Pr_x = \frac{\mu x}{\rho x \cdot D_x} \quad (2.32)$$

где  $Pr_x$  – критерий Прандля для ж.ф.

$$Pr_x = \frac{16,5 \cdot 10^{-3}}{908 \cdot 1,65 \cdot 10^{-10}} = 1,11 \cdot 10^5$$

$$\beta_x = 0,0021 * \frac{Dx}{\delta_{пр}} * (Re_x^{0,75}) * (Pr_x)^{0,5} \quad (2.33)$$

$$\beta_x = 0,0021 * \frac{1,65 * 10^{-10}}{14,8 * 10^{-4}} * (69,58^{0,75}) * (1,11 * 10^5)^{0,5} = 1,879 * 10^{-6} \text{ м/с}$$

Выразим в необходимой размерности

$$\beta_x = 908 * 1,879 * 10^{-6} = 0,00171 \text{ кг/(м}^2 * \text{с)}$$

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}} \quad (2.34)$$

где  $K_y$  – коэф массопередачи для ж.ф.

$$K_y = K_y = \frac{1}{\frac{1}{0,038} + \frac{2}{0,00171}} = 0,00084 \text{ кг/(м}^2 * \text{с)}$$

### Определение поверхности массопередачи и высоты абсорберов

$$F = \frac{M}{K_y * \Delta \bar{Y}_{ср}} \quad (2.35)$$

где  $F$  – поверхность массопередачи

$$F = \frac{0,862}{0,00084 * 0,00465} = 220,69 \text{ м}^2$$

$$H = \frac{F}{0,785 * a * (d^2) * \psi a} \quad (2.36)$$

где  $H$  – высота насадки

$$H = \frac{220,69}{0,785 * 118 * 2,6 * 2,6 * 0,578} = 609,7 \text{ м}$$

$$H_H = H + 0,3 * \left( \frac{H}{25 * l} - 1 \right) \quad (2.37)$$

где  $H_H$  – высота насадочной части аппарата

$$H_H = 609,7 + 0,3 * \left( \frac{609,7}{25 * 0,1} - 1 \right) = 683 \text{ м}$$

$$H_a = H_H + 1,05 * d + 2,4 \quad (2.38)$$

где  $H_a$  – общая высота одного аппарата

$$H_a = 683 + 1,05 * 2,6 + 2,4 = 688,13 \text{ м}$$

$$n = \frac{H}{H_a} \quad (2.39)$$

где  $n$  – количество абсорберов

$$n = \frac{609,7}{688,13} = 0,886, \text{ следовательно, } 1 \text{ штука.}$$

### Расчет гидравлического сопротивления абсорбера

$$\Delta P_c = \Lambda * \frac{H * (w_0)^2}{d_0} * P_y \quad (2.40)$$

где  $\Delta P_c$  – гидравлическое сопротивление сухой насадки

$$\Delta P_c = 2,72 * \frac{609,3}{0,027} * \frac{\left( \frac{1,878}{0,79} \right)^2}{2} * 11,02 = 19116 \text{ Па}$$

$$\Lambda = \frac{133}{\text{Re}_y} + 2,34 \quad (2.41)$$

где  $\Lambda$  – коэф сопротивления

$$\Lambda = \frac{133}{349,3} + 2,34 = 2,72$$

$$W_o = \frac{w}{\varepsilon} \quad (2.42)$$

где  $W_o$  – скорость газа в свободном сечении

$$W_o = \frac{1,484}{0,79} = 1,878 \text{ м/с}$$

$$\Delta P = \Delta P_c * 10^{b*U} \quad (2.43)$$

где  $\Delta P$  – гидравлическое сопротивление орошаемой насадки

$$\Delta P = 1911,6 * 10^{28 * 0,0373} = 21173 \text{ Па}$$

Таблица 8 Основные параметры для насадочного абсорбера

| Обозначение  | $W_{\text{раб}} = 1,484 \text{ м/с}$ |
|--|--------------------------------------|
| $U, \quad \text{м}^3/(\text{м}^2 * \text{с})$      | 0,0373                               |
| $\beta_y, \quad \text{кг}/(\text{м}^2 * \text{с})$ | 0,038                                |
| $\beta_x, \quad \text{кг}/(\text{м}^2 * \text{с})$ | 0,00171                              |
| $K_y, \quad \text{кг}/(\text{м}^2 * \text{с})$     | 0,000084                             |
| $F, \quad \text{м}^2$                              | 22069                                |
| $d, \quad \text{м}$                                | 2,6                                  |

|                 |       |
|-----------------|-------|
| H, м            | 609,7 |
| $\Delta P$ , Па | 21173 |
| n, шт           | 1     |

### 3.3.2 Расчёт тарельчатого абсорбера для смеси полиэтилена, полипропилена и полистирола.

Скорость газа и диаметр абсорберов

$$X = \frac{L}{G}^{0,25} * \left( \frac{Py}{Px} \right)^{\frac{1}{8}} \quad (2.44)$$

$$X = (2,06^{1/4}) * \left( \frac{11,02}{908} \right)^{1/8} = 0,69$$

$$Y = Be^{(-4X)} \quad (2.45)$$

$$Y = 8 * 2,72^{(-4 * 0,69)} = 0,51$$

$$d_3 = 2 * \delta \quad (2.46)$$

$$d_3 = 0,012 \text{ м}$$

$$Y = \frac{w^2}{g * d_3 * (Fc^2)} * \frac{Py}{Px} * \left( \frac{\mu_x}{\mu_B} \right)^{0,16} \quad (2.47)$$

$$0,51 = \frac{w^2}{9,8 * 0,012 * (0,2^2)} * \frac{11,02}{908} * (16,5^{0,16})$$

$$W = \sqrt{\frac{0,51}{4,04}} = 0,355 \text{ м/с}$$

Находим диаметр

$$d = \sqrt{\frac{4 * 7,78 * \frac{293 * 1,013}{273 * 1,07}}{3,14 * 0,355}} = 5,3 \text{ м}$$

$$d_{cr} = 5,5 \text{ м}$$

$$W_{pa6} = 0,355 * \left(\frac{5,3}{5,5}\right)^2 = 0,33 \text{ м/с}$$

### Высота светлого слоя в жидкости

$$U = \frac{L}{P\chi * 0,785 * (d^2)} \quad (2.48)$$

$$U = \frac{179,6}{908 * 0,785 * (5,5^2)} = 0,00833 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 * \text{с})$$

$$C = \frac{U^{0,6} * \mu\chi^{0,2} * P\chi^{0,067}}{g * \sigma^{0,3}} \quad (2.49)$$

$$C = \frac{0,00833^{0,6} * 16,5 * 10^{-3}^{0,2} * 908^{0,067}}{9,8 * 29 * 10^{-3}^{0,3}} = 0,232$$

$$B = 8 * \frac{w_{pa6}^2}{w} \quad (2.50)$$

$$B = 8 * \frac{0,33^2}{0,355} = 6,91$$

$$Fr = \frac{0,0011 * B * P\chi}{C * P\chi} \quad (2.51)$$

$$Fr = \frac{0,0011 * 6,91 * 908}{0,232 * 11,02} = 2,7$$

$$h_n = \frac{w_{pa6}^2}{F_c^{0,2} * g * Fr} \quad (2.52)$$

$$h_n = \frac{0,33^2}{0,2^{0,2} * 9,8 * 2,7} = 0,103 \text{ м}$$



$$e = 1 - \frac{0,21}{\overline{Fc} * Fr^{0,2}} \quad (2.53)$$

$$e = 1 - \frac{0,21}{0,2 * 2,7^{0,2}} = 0,605 \text{ м}^3 / \text{м}^3$$

$$h_0 = (1 - \varepsilon) * h_{\pi} \quad (2.54)$$

$$h_0 = (1 - 0,605) * 0,103 = 0,041 \text{ м}$$

### Коэф. массоотдачи

$$\beta_{xf} = 6,24 * (D_x)^{0,5} * \frac{U}{1 - \varepsilon}^{0,5} * h_0 * \frac{\mu_y}{\mu_y + \mu_x}^{0,5} \quad (2.55)$$

$$\beta_{xf} = 6,24 * (1,65)^{0,5} * \frac{0,00833}{1 - 0,605}^{0,5} * 0,041 * \frac{1,6}{1,6 + 1,65}^{0,5} = 0,0142 \text{ м/с}$$

$$\beta_{yf} = 6,24 * Fc * (D_y)^{0,5} * \frac{W}{\varepsilon} * h_0 * \frac{\mu_y}{\mu_y + \mu_x}^{0,5} \quad (2.56)$$

$$\beta_{yf} = 6,24 * 0,2 * ((1,359 * 10^{-5})^{0,5}) * \frac{0,33}{0,615} * 0,041 * \frac{1,6}{1,6 + 1,65}^{0,5} = 0,0000301$$

м/с

$$\beta_{xf} = \beta_{xf} * P_x \quad (2.57)$$

$$\beta_{xf} = 0,0142 * 908 = 1,289 \text{ кг}/(\text{м}^2 * \text{с})$$

$$\beta_{yf} = \beta_{yf} * P_y \quad (2.58)$$

$$\beta_{yf} = 0,0000301 * 11,02 = 0,000331 \text{ кг}/(\text{м}^2 * \text{с})$$

$$K_{yf} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{yf}} + \frac{m}{\beta_{xf}}} \quad (2.59)$$

$$K_{yf} = \frac{1}{\frac{1}{0,000331} + \frac{2}{1,289}} = 0,00033 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

### Число тарелок абсорбера

$$F = \frac{0,862}{0,00033 \cdot 0,00465} = 562 \text{ м}^2$$

$$f = \varphi \cdot 0,785 \cdot (d \wedge 2) \quad (2.60)$$

$$f = 1 \cdot 0,785 \cdot (5,5) \wedge 2 = 23,7 \text{ м}^2$$

$$n = \frac{F}{0,785 \cdot (d_{ст}) \wedge 2} \quad (2.61)$$

$$n = \frac{562}{0,785 \cdot (5,5) \wedge 2} = 24 \text{ шт}$$

### Расстояние между тарелками и высота аппарата

$$e = A \cdot f \cdot \frac{w_{раб} \wedge m}{hc \wedge n} \quad (2.62)$$

$$e = 1,4 \cdot 10 \wedge (-4) \cdot 3,76 \cdot \frac{0,33 \wedge 2,56}{Hc \wedge 2,56} = 0,1$$

$$f \wedge = 0,0565 \cdot \left(\frac{P_x}{\sigma}\right) \wedge 1,1 \quad (2.63)$$

$$f \wedge = 5,65 \cdot 10 \wedge (-2) \cdot \frac{908}{20} \wedge 1,1 = 3,76$$

$$H_c = 1,08$$

$$h = h_{\pi} + h_c \quad (2.64)$$

$$h = 0,103 + 3,82 = 1,183 \text{ м}$$

$$h_{cr} = 1,2 \text{ м}$$

$$H_T = (n-1) * h \quad (2.65)$$

$$H_T = (24-1) * 1,2 = 27,6 \text{ м}$$

$$H_a = H_T + 2,5 + 4,0 \quad (2.66)$$

$$H_a = 2,5 + 4,0 + 27,6 = 34,1 \text{ м}$$

### **Гидравлическое сопротивление тарелок**

$$\Delta P_c = \xi * \left( \frac{w^2}{2 * (F_c^2)} \right) * P_y \quad (2.67)$$

$$\Delta P_c = 1,5 * \frac{0,33^2}{2 * 0,2^2} * 11,02 = 22,5 \text{ Па}$$

$$\Delta P_{\pi} = g * P_x * h_0 \quad (2.68)$$

$$\Delta P_{\pi} = 9,8 * 908 * 0,041 = 364,8 \text{ Па}$$

$$\Delta P_{\sigma} = \frac{4 * \sigma}{d_{\sigma}} \quad (2.69)$$

$$\Delta P_6 = \frac{4 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{0,012} = 67 \text{ Па}$$

$$\Delta P = \Delta P_c + \Delta P_n + \Delta P_6 \quad (2.70)$$

$$\Delta P = 22,5 + 364,8 + 67 = 454,3 \text{ Па}$$

$$\Delta P_a = \Delta P \cdot n \quad (2.71)$$

$$\Delta P_a = 454,3 \cdot 24 = 10903,2 \text{ Па [1]}$$

### 3.3.3 Сравнение насадочного и тарельчатого абсорбера

Таблица 9 Основные параметры для сравнения

| Параметр                               | Единица измерения | Насадочный | Тарельчатый |
|--|-------------------|------------|-------------|
| Диаметр                                | м                 | 2,6        | 5,5         |
| Высота                                 | м                 | 688,13     | 34,1        |
| Объем                                  | м <sup>3</sup>    | 349,3      | 2,7         |
| Число абсорберов                       | шт                | 1          | 24          |
| Скорость газа                          | м/с               | 1,484      | 0,33        |
| Гидравлическое сопротивление элементов | Па                | 2117,3     | 10903       |

### 3.3.4. Расчет насадочного абсорбера при использовании полиэтиленовой фракции

Деление потока углеводородов и азота составляет 1:40.

Расчет производится на 1 т/ч

Первоначально переведем т/ч в кг/с:

$$1 \text{ т/ч} = (1000 \text{ кг/ч} / 3600 \text{ с}) = 0,28 \text{ кг/с}$$

$$V_{\square} = 2,9 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$Y_{\text{H}} = 0,016 \text{ кг/м}^3$$

$$Y_{\text{K}} = 0,002 \text{ кг/м}^3$$

$$X_{\text{H}} = 1,5\%, \text{ масс}$$

$$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P = 1,07 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$P_{\text{Oy}} = 0,44 \quad \text{плотность кокс газа при н.у.}$$

$$M_{\text{этилена}} = 28,05 \text{ кг/кмоль}$$

**Определение массы поглощаемого вещества и расхода поглотителя из формул с 2.3 по 2.14 [1]**

Расчёт:

$$\bar{Y}_{\text{H}} = \frac{0,016}{(0,44 - 0,016)} = 0,0377 \text{ кг/кг}$$

$$\bar{Y}_{\text{K}} = \frac{0,002}{(0,44 - 0,002)} = 0,0046 \text{ кг/кг}$$

$$\dot{X}_H = \frac{0,15}{(100-0,15)} = 0,0015$$

$$\dot{X}_{\bar{Y}_H} = 0,0377/2 = 0,019$$

$$\dot{X}_K = \frac{0,019 + (0,5 * 0,0015)}{1,5} = 0,013 \text{ кг/кг}$$

$$Y_{об} = \frac{0,016 * 22,4}{28,05} = 0,0128 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

$$G = 2,9 * (1 - 0,0128) * (0,44 - 0,016) = 1,214 \text{ кг/с}$$

$$M = 1,214 * (0,0377 - 0,0046) = 0,0402 \text{ кг/с}$$

$$L = \frac{0,0402}{(0,013 - 0,0015)} = 3,495 \text{ кг/с}$$

$$u = 3,496/1,214 = 2,88 \text{ кг/кг}$$

$$\bar{Y}_{\dot{X}_H} = 2 * 0,0015 = 0,003$$

$$\bar{Y}_{\dot{X}_K} = 2 * 0,013 = 0,026$$

Уравнение равновесия:  $y^* = 2x$ , следовательно,  $m = 2$

**Расчет движущей силы ведем при использовании формул 2.15-2.17**

$$\Delta \bar{Y}_6 = 0,0377 - 0,026 = 0,012$$

$$\Delta \bar{Y}_M = 0,0046 - 0,003 = 0,0016$$

$$\Delta \bar{Y}_{cp} = \frac{(0,012 - 0,0016)}{2,31 \lg\left(\frac{0,012}{0,0016}\right)} = 0,0052 \text{ кг/кг}$$

### Расчет коэф. массопередачи

Данные из таблиц

$$a = 118 \text{ м}^2/\text{м}^3; \varepsilon = 0,79 \text{ м}^3/\text{м}^3; d_e = 0,027 \text{ м}; \rho_{ox} = 530 \text{ кг/м}^3; A = -0,58; B = 1,04$$

### Расчет скорости газа и диаметра абсорбера пользуясь уравнениями с 2.18 по 2.23

$$P_y = 0,44 * \frac{273}{(273+20)} * \frac{1,07}{1,013} = 0,433 \text{ кг/м}^3$$

$$P_x = 522 \text{ кг/м}^3$$

$$\text{Lg}\left[\frac{W^* * 0,433}{9,8 * 0,027 * 0,79 * 0,79 * 522} * (0,0088 \quad 0,16)\right] = (-0,58 - 1,04) * (2,93^{0,25}) * \left(\frac{0,433}{522}\right)^{(1/8)}$$

$$\text{Где } W^* = (w_{np})^2$$

$$\text{Lg}[W^* * 0,0024] = -0,873$$

$$W^* = 7,4817 \text{ м/с}$$

$$w = 0,2 * 7,4817 = 1,496 \text{ м/с}$$

$$d = \frac{4 * 2,9 * \frac{273+20}{273} * \frac{1,013}{1,07}}{3,14 * 1,496} = 1,559 \text{ м}$$

Выбираем станд. диаметр

$$d_{ct}=1,6 \text{ м}$$

Действительная раб. скорость газа

$$W_{раб}=1,496 * \left(\frac{1,599}{1,6}\right)^2 = 1,42 \text{ м/с}$$

**Определение плотности орошения и активной поверхности насадки из формул (2.24-2.27)**

$$U = \frac{3,496}{522 * 1,6 * 1,6 * 0,785} = 33,33 * 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м}^2 * \text{с})$$

Минимальная лин. плотность орошения

$$V_{min} = 3,95 * 10^{-8} * 20^{3,6} * 0,0088^{0,49} = 0,188 * 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м} * \text{с})$$

$$U_{min} = \frac{118 * 0,188 * 10^{-3}}{522} = 0,425 * 10^{-4}$$

Т.к.  $U > U_{min}$ , следовательно,  $\psi = 1$

Для актив. поверхности насадки

$$\Psi_a = \frac{3600 * 0,003333}{118 * (0,0078 + 3600 * 0,0146 * 0,003333)} = 0,5557$$

Следовательно, активной является не вся смоченная поверхность



**Расчет коэффициента массотдачи используя формулы (2.28-2.39)  
получим**

Коэф. диффузии

$$D_y = \frac{4,3 \cdot 10^{-8} \cdot (293^{\frac{3}{2}})}{0,107 \cdot ((290,5^{\frac{1}{3}} + 21,6^{\frac{1}{3}})^2)} \cdot \frac{1}{28,05} + \frac{1}{10,5} = 0,824 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$$

Данные необходимые для дальнейшего расчета:

$$V_{\text{этилена}} = 49,4 \text{ см}^3/\text{МОЛЬ}$$

$$V_{\text{кокс газа}} = 21,6 \text{ см}^3/\text{МОЛЬ}$$

$$\mu_y = 0,00915 \cdot 10^{-3} \text{ ЭТИЛЕН.ГАЗ}$$

$$\mu_x = 16,5 \cdot 10^{-3} \text{ КАМЕННОУГОЛЬНОЕ МАСЛО}$$

$$M_{\text{этилена}} = 28,05 \text{ КГ/МОЛЬ}$$

$$M_{\text{кокс газа}} = 10,5 \text{ КГ/МОЛЬ}$$

$$M_{\text{каменоуг масл}} = 170 \text{ КГ/МОЛЬ}$$

$$l = 0,1 \text{ ВЫСОТА ЭЛЕМЕНТА}$$

Критерий Рейнольдса

$$Re_y = \frac{1,496 \cdot 0,027 \cdot 0,433}{0,79 \cdot 0,00915 \cdot 10^{-3}} = 2420,5$$

Диффузионный критерий Прандтля

$$Pr_y = \frac{0,00915 \cdot 10^2}{0,433 \cdot 0,824} = 2,56$$

Коэф. массоотдачи в г.ф.

$$\beta_y = 0,167 \cdot \frac{0,824 \cdot 10^{(-5)}}{0,027} \cdot (2420,5^{0,74}) \cdot (2,56^{0,33}) \cdot \frac{0,1}{0,027}^{(-0,47)} = 0,012 \text{ м/с}$$

Выразим в нужной размерности

$$\beta_y = 0,433 \cdot 0,012 = 0,0052 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$$

Для колонн с неупорядоченной насадкой

$$Nu_y = 0,407 \cdot (2420,5^{0,655}) \cdot (2,56^{0,33}) = 91,38$$

$$D_x = 7,4 \cdot 10^{(-12)} \cdot \frac{(1 \cdot 170)^{293}}{16,5 \cdot (49,4 \quad 0,6)} = 1,65 \cdot 10^{(-10)} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$\delta_{пр} = \left( \frac{16,5^2 \cdot 10^{-6}}{522^2 \cdot 9,8} \right)^{1/3} = 4,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}$$

$$Re_x = \frac{4 \cdot 0,003333 \cdot 522}{118 \cdot 16,5 \cdot 10^{(-3)}} = 3,57$$

$$Pr_x = \frac{16,5 \cdot 10^{-3}}{522 \cdot 1,65 \cdot 10^{-10}} = 1,92 \cdot 10^5$$

$$\beta_x = 0,0021 \cdot \frac{1,65 \cdot 10^{(-10)}}{4,67 \cdot 10^{(-4)}} \cdot (3,57^{0,75}) \cdot (1,92 \cdot 10^5)^{(0,5)} = 0,844 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$$

Выразим в необходимой размерности

$$\beta_x = 522 * 0,844 * 10^{-6} = 0,441 * 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 * \text{с})$$

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{0,0052} + \frac{2}{0,441 * 10^{-3}}} = 0,000212 \text{ кг}/(\text{м}^2 * \text{с})$$

**Определение поверхности массопередачи высоты абсорберов, используя уравнения (2.40 – 2.44) произведем расчет**

Поверхность массопередачи (в абсорбере)

$$F = \frac{0,0402}{0,000212 * 0,0052} = 3,65 * 10^4 \text{ м}^2$$

Высота насадки для создания поверхности массопередачи

$$H = \frac{3,65 * 10^4}{0,785 * 118 * 1,6 * 1,6 * 0,5557} = 277 \text{ м}$$

Примем высоту решетки 25,0, расстояние между ярусами 0,3 м, высоту насадки 35,0 в скруббере.

Высота насадочной части абсорбера

$$H_n = 35 + 0,3 * \left( \frac{35}{25 * 0,1} - 1 \right) = 38,9 \text{ м}$$

Примем 2,4 м расстояние от верха насадки до крышки абсорбера.

Общая высота одного абсорбера

$$H_a = 38,9 + 1,05 * 1,6 + 2,4 = 43,95 \text{ м}$$

$$\text{Кол-во} = \frac{277}{43,95} = 6,3, \text{ следовательно, } 7 \text{ штук.}$$

**Расчет гидравлического сопротивления абсорбера, расчет производится при использовании уравнений (2.45-2.48)**

Гидравлическое сопротивление сухой насадки

$$\Delta P_c = 2,39 * \frac{277}{0,027} * \frac{1,797^2}{2} * 0,433 = 17142 \text{ Па}$$

Коэф. сопротивления для бесп. насадок

$$\Lambda = \frac{133}{2420,5} + 2,34 = 2,39$$

Скорость в свободном сечении насадки

$$W_o = \frac{1,42}{0,79} = 1,797 \text{ м/с}$$

Для насадки 50мм – седла «Инталокс» - b=28

Гидравлическое сопротивление орошаемой насадки

$$\Delta P = 17142 * 10^{28 * 0,003333} = 21251 \text{ Па}$$

Таблица 10 Параметры насадочного абсорбера для полиэтилена.

|             |                                    |                                   |
|-------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Обозначение |                                    | $W_{\text{раб}}=1,42 \text{ м/с}$ |
| $U,$        | $\text{м}^3/(\text{м}^2*\text{с})$ | 0,003333                          |
| $\beta_y,$  | $\text{кг}/(\text{м}^2*\text{с})$  | 0,012                             |
| $\beta_x,$  | $\text{кг}/(\text{м}^2*\text{с})$  | 0,000441                          |
| $K_y,$      | $\text{кг}/(\text{м}^2*\text{с})$  | 0,000212                          |
| $F,$        | $\text{м}^2$                       | 36500                             |
| $d,$        | $\text{м}$                         | 1,6                               |
| $H,$        | $\text{м}$                         | 277 ( 43,95 для 1шт)              |
| $\Delta P,$ | $\text{Па}$                        | 21251(3372 для 1шт)               |
| $n,$        | $\text{Шт}$                        | 7                                 |

На основании проработанной литературы, наиболее перспективной оказалась колонна – насадочная, из-за меньшего размера и не сложной конструкции, и еще одним плюсом является стойкость к агрессивным средам, при умеренном гидравлическом сопротивлении.

Расчет наглядно пояснил, оптимальность седлообразной насадки «Инталокс», благодаря ей возможно снизить гидравлическое сопротивление абсорбера, а это в свою очередь ведет к снижению расходов на электроэнергию.

А также доказано, что и для полиэтиленовой фракции насадочный абсорбер является рентабельным.

### 3.4 Обоснование выбора насадки «Инталокс»

Абсорбционные процессы осуществляются в соответствующих аппаратах - абсорберах. Однако массообмен происходит за счет контактирующих фаз на поверхности. Для реализации процессов абсорберы имеют поверхность на которой происходит контакт между газом и жидкостью. Рассматривая способы для возможной реализации описанной ранее поверхности, аппараты разделяют на следующие группы:

- а- поверхностные и пленочные;
- б- насадочные;
- в- тарельчатые (барботажные);
- г- распыливающие.

Рассмотрим группу (б) как наиболее интересующую нас. Абсорберы (насадочные) это аппараты колонного типа, в которые загружаются насадки из различных тел необходимой для вас формы и обладающих определенными свойствами, например, кольца. Контакт двух разных фаз (г/ж) осуществляется в большинстве случаев на поверхности насадки, которая является смоченной, и по ней самотеком перемещается жидкость (орошающая). Из-за большой поверхности насадки при сравнении ее с общим объемом аппарата, появляется возможность в создании внушительно большой поверхности для массопередающих процессов.

В состав насадочного абсорбера (колонны), входит поддерживающая решетка I; и уложенный на ней слой насадки II. Жидкость нужная для орошения поступает на насадку сверху благодаря распределительному устройству III. Движение двух фаз (г и ж) в аппарате обычно возможно при противотоке, а вот прямоток, идущий сверху вниз редко практикуют. Стоит также отметить что за последние годы ученые переключили свое внимание на создание прямоточных, которые смогут довести раб. скорости газа до 10 м/с. Из-за столь внушительных скоростей, противоток недостижим потому что аппарат начинает захлебываться, процесс становится более интенсивным

и наблюдается уменьшение размера; а вот гидравлическое сопротивление ниже, по сравнению с противотоком.

Недостатком абсорберов этой группы является трудность, которая заключается в отводе тепла в процессе.

Для того чтобы заполнить аппарат насадка, должна иметь большую удел. Поверхность и свободный объем, демонстрировать небольшое сопротивление газ. потоку, иметь коррозионную стойкость в необходимых нам средах и распределять жидкость соответствующим образом. Для того чтобы давление было в норме и не приходилось его уменьшать насадочные стенки и поддерживающее устройство должны иметь малый уд. вес. По типу насадки делятся на: регулярные, которые уложены правильно (в ряд), например, кольца Рашига и др и беспорядочные, это такие насадки как Седла Инталокс, и Берэля, и др

Рассмотрим седлообразную насадку более подробно. Она используется при засыпке (беспорядочной). Поверхностью для Берэля является параболоид гиперболического типа, а Инталокс представляет собой половину тора. Вторые в несколько раз легче изготовить. Если такая насадка имеет одинаковые размеры тел, то сравнивая с кольцами Рашига, в ней на 25% преобладает уд. поверхность, а свободный объем больше.

Также стоит отметить, насадка (седлообразная) обладает гидравлическим сопротивлением в несколько раз меньшем и преобладающей, если сравнить с кольцами Рашига. Однако, седла Берэля смачиваются лучше колец. «Инталокс» предоставляют больше беспорядочных каналов или путей для самотечного течения жидкости, нежели седлами Берэля. Удельная поверхность и свободный объем у «Инталокс» значительно выше, по сравнению с седлом Берэля. Из описанного ранее видно, что предпочтение лучше отдать именно седлам «Инталокс».

Другие виды насадок такие как хордовая, кольца Лессинга, блочная, кусковая, спиральная и «Спрейпак» и другие либо не удовлетворяют необходимым требованиям, либо затратные (по время чистки, экономически), либо мало изучены. [80-84]



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Накопление бытовых и промышленных отходов в Поволжском регионе увеличивается с каждым годом в основном из-за стремления людей к лучшему уровню жизни и экономически выгодным для них материалам (изделиям). Однако это ухудшает состояние окружающей среды. Перспективной альтернативой может стать переработка карбоцепных термопластов методом пиролиза.

В результате выполненной диссертационной работы мной были получены результаты, описанные далее.

При сравнении разных направлений утилизации, а также дальнейшего их использования и эколого-экономических составляющих, было принято решение остановиться на таком методе как пиролиз, и в последствии произведен патентный обзор опираясь именно на пиролиз твердых бытовых отходов.

Анализ изобретений разных авторов и знакомство с их работами заставил задуматься о рассмотрении и составлении принципиальной «Блок-схемы», состоящей из таких узлов как термоожижение, пиролиз, охлаждение, адсорбция, десорбция, компримирование и газоразделение, и последующей возможности реализации ее на производстве.

Разработанная схема также поставила ряд не решенных вопросов, таких как определение состава продуктов пиролиза термопластичных полимеров и рентабельность узлов, обозначенных на схеме.

Для ответа на первый вопрос был поставлен лабораторный опыт, на установке, в состав которой входили пиролизёр, пиролитическая приставка (печного типа) и газовый хроматограф, оснащённый капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором, проводили пиролиз пробы отходов полиэтилена, полипропилена, полистирола и смеси (полиэтилен, полипропилен, полистирол) всего получилось 4 опыта, однако стадию термического разложения проводили методом пиролиза при температуре

500-600°C и давлении не более 0,107 МПа в токе газа-разбавителя. Таким образом, предложенным способом переработки отходов карбоцепных термопластов были получены смеси низкомолекулярных углеводородов, из которой могли быть выделены мономеры (этилен, пропилен, изобутилен, бутадиен-1,3, стирол), другими словами это исходные соединения для производства полимеров.

Используя данные эксперимента произведен расчёт двух абсорбционных колон (насадочная и тарельчатая), в которых сырьем были полиэтилен и смесь, описанная ранее, в двух случаях наиболее выгодной оказалась насадочная колонна, поэтому для того чтобы тщательнее рассмотреть эту задачу, проводились расчеты различных видов насадок, в результате наиболее рентабельной оказалась насадка «Инталокс».

Таким образом, технический результат от использования предложенного технического решения заключается в создании возможности переработки отходов карбоцепных термопластов в мономеры для их использования в дальнейшем производстве.

## Список используемых источников

1. Клинков, А.С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учеб. пособие / А. С. Клинков, П. С. Беляев, М. В. Соколов. Тамбов: изд-во. Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 80 с.
2. Alternate Strategies for Conversion of Waste Plastic to Fuels , 2013, Neha Patni, Pallav Shah, Shruti Agarwal  
<https://www.hindawi.com/journals/isrn/2013/902053/>
3. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective , 2009, R.K. Singha, D.K. Mishra  
[https://www.researchgate.net/publication/227421226\\_Thermolysis\\_of\\_waste\\_plastics\\_to\\_liquid\\_fuel\\_A\\_suitable\\_method\\_for\\_plastic\\_waste\\_management\\_and\\_manufacture\\_of\\_value\\_added\\_products--A\\_world\\_prospective](https://www.researchgate.net/publication/227421226_Thermolysis_of_waste_plastics_to_liquid_fuel_A_suitable_method_for_plastic_waste_management_and_manufacture_of_value_added_products--A_world_prospective)
4. Зезин, А.Б. Полимеры и окружающая среда: Соросовский образовательный журнал / А.Б. Зезин. – 2-е изд., 1996. 57-64 с.
5. Родионов, А.И. Техника защиты окружающей среды / А. И. Родионов, В. Н. Клушик, Н. С. Торочешников. М. : Химия, 1989. 270 с.
6. Зайнуллин, Х.Н. Обращение с отходами производства и потребления / Х. Н. Зайнуллин, Р. Ф. Абдрахманов, У. Г. Ибатуллин, И.Н. Минигазимов, И.С. Минигазимов. Уфа: Диалог, 2005. 202 с.
7. Патент 590317 РФ С 08 J 11. Способ переработки отходов производства полиимидов / В.Ф. Блинов, Ю.З. Бригидер, З.В. Герещенко, Е.Я. Гуревич, А.В. Добищук, Ю.Б. Зимин, К.Ф. Кнелъц, В.А. Купцов, Д.С. Слободянюк, Л.С. Солодарь – Оpubл. 22.02.78. – Бюл. №4.
8. Патент № 1821477 РФ С 08 J 11 / 00. Способ переработки полимерных отходов / Т.С. Ляtifова, Н.С. Степанова, М.И. Рустамов, Г.Т. Фархадова - Оpubл. 15.06.93. – Бюл. №22.
9. Интернет ресурс <https://ne-kurim.ru/glossary/benzopiren/>
10. Интернет ресурс <https://studfiles.net/preview/2683164/>

11. Binder K. // Chem Kunststaktuele. 1980. V. 34. №1. P. 12-19
12. Микаревич, А.В. Пластические массы / А.В. Микаревич, И.Ю. Ухарцева, В.А. Гольдаде, Л.С. Пинчук. – 1-е изд., 1996. 34-36 с.
13. Фомин, В.А. Пластические массы / В.А. Фомин, В.В. Гузеев. – 2-е изд., 42-46 с.
14. Власова, Г. Экологичный полимер. Биоразлагаемые пластики в индустрии упаковки / Г. Власова, А. Микаревич. Режим доступа: <http://www.pakkograff.ru>
15. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading , 2012, A.V.Bridgwater  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411000638#>
16. Бактерии с удовольствием съедают пластик с сахаром. Режим доступа: <http://www.apus.ru>
17. Лошадкин, Д.В. Пластические массы / Д.В. Лошадкин. – 7-е изд., 2002. 41-43 с.
18. Шериев, М.Л. Пластические массы / М.Л. Шериев, Г.Б. Шустров, Р.А. Шетов. – 10-е изд., 2004. 29-31 с.
19. Устинов, М.Ю. Химические волокна / М.Ю. Устинов, С.Е. Артеменко, Г.П. Овчинникова, Г.А. Вихорева, А.Н. Гузенко. – 3-е изд., 2004. 25-28 с.
20. Mathur A.V. // Proc. 2<sup>nd</sup> Eur. Symp. Therm. Anal., Anderdeen, 1-4, Sept., 1981. Anderden: Cros, 1981. P. 45-46
21. Агнивцева, Т.Г. Пластические массы / Т.Г. Агнивцева, М.З. Бородулина, Л.А. Жукова, А.Г. Сирота. – 4-е изд., 1988. 40-42 с.
22. Бугоркова, В.С. Пластические массы / В.С. Бугоркова, М.З. Бородулина, В.М. Гальперин, Н.И. Кондрашкина. – 4-е изд., 1988. 40-42 с.
23. Mechanistic implications of plastic degradation , 2008, Baljit Singh, Nisha Sharma

[http://www.academia.edu/2501871/Mechanistic\\_implications\\_of\\_plastic\\_degradation](http://www.academia.edu/2501871/Mechanistic_implications_of_plastic_degradation)

24. Вольфсон, С.А. Высокомолекулярные соединения / С.А. Вольфсон. – 11-е изд., 2000. Т.42. 2000-2014 с.
25. Шашкин, В.Г. Пластические массы / В.Г. Шашкин. – 11-е изд., 1996. 24-26 с.
26. Вельгош, З. Пластические массы / З. Вельгош, И. Полачек, С. Маховска. – 1-е изд., 1998. 41-43 с.
27. Арашкевич, Д.А. Пластические массы / Д.А. Арашкевич. – 5-е изд., 2003. 12 с.
28. Белобородова, Т.Г. Пластические массы / Т.Г. Белобородова, А.К. Панов, К.С. Минскер. – 7-е изд., 2002. 46-48 с.
29. Патент 588925 РФ С 08 J 11 / 04. Способ переработки отходов пластмасс / Г. Эмери – Оpubл. 06.01.78. – Бюл. №2.
30. Кипнис, Б.М. Пластические массы / Б.М. Кипнис. – 6-е изд., 1986. 27-30 с.
31. Кузнецов, С.В. Пластические массы / С.В. Кузнецов. – 9-е изд., 2001. 3-7 с.
32. Мартина Леманн, К.Т.Н. Пластические массы / К.Т.Н. Мартина Леманн. – 1-е изд., 2005. 35-36 с.
33. Гаев, Ф.Ф. Тез докл. конференции «Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения» / Ф.Ф. Гаев, В.В. Девяткин. Ч.1. Москва. 12-16 ноября 1996. М.: Астрея, 1996. 17-18 с.
34. Новоселова, Л.Ю. Пластические массы / Л.Ю. Новоселова, В.В. Бордунов. – 6-е изд., 2002. 46-48 с.
35. Горбань, Т.В. Пластические массы / Т.В. Горбань, В.А. Журавлев, Л.Э. Онорина, Т.В. Кожина, И.А. Ракк. – 4-е изд., 2001. 39-40 с.
36. Никогосов, П.С. Пути экологически чистой утилизации полимерных отходов / П.С. Никогосов, С.А. Куценко. Режим доступа: <http://www.ostu.ru>

37. Полачек, Й. Пластические массы / Й. Полачек, С. Маховска, З. Вельгош. – 5-е изд., 1998. 38-42
38. Патент № 502916 РФ С 08 J 11 Способ высокотемпературной обработки отходов полимеров / О.А. Кочетов, Ю.Б. Куценок, В.А. Никитина, Э.Н. Скрипниченко, В.Б. Улыбин, А.С. Штейнберг – Оpubл. 15.02.76. – Бюл. №6.
39. Recycling and pyrolysis of scrap tire , 2011, Asraruddin Gulzad  
[https://docviewer.yandex.ru/view/0/?\\*=rH%2BCFMFbEeGEtr%2FyP%2FWzI%2FgbGrd7InVybCI6Imh0dHA6Ly9rY2hiaS5jaHRmLnN0dWJhLnNrL09EQU9sZC9kb2MvUDEtVHJhaW5pbmclMjBSZXBvcnQtR3VsemFkLnBkZiIsInRpdGxIjoiUDEtVHJhaW5pbmcgUmVwb3J0LUd1bHphZC5wZGYiLCJ1aWQiOiIwIiwieXUiOiI3NzQwNjc4NzkxNTA2NjA0NDcwIiwibm9pZnJhbWUiOnRydWUsInRzIjoxNTEzNDI5NjgzODM0fQ%3D%3D&page=3&lang=en](https://docviewer.yandex.ru/view/0/?*=rH%2BCFMFbEeGEtr%2FyP%2FWzI%2FgbGrd7InVybCI6Imh0dHA6Ly9rY2hiaS5jaHRmLnN0dWJhLnNrL09EQU9sZC9kb2MvUDEtVHJhaW5pbmclMjBSZXBvcnQtR3VsemFkLnBkZiIsInRpdGxIjoiUDEtVHJhaW5pbmcgUmVwb3J0LUd1bHphZC5wZGYiLCJ1aWQiOiIwIiwieXUiOiI3NzQwNjc4NzkxNTA2NjA0NDcwIiwibm9pZnJhbWUiOnRydWUsInRzIjoxNTEzNDI5NjgzODM0fQ%3D%3D&page=3&lang=en)
40. Catalytic pyrolysis of plastic wastes , 2014, Canan Ozgen, Timur Dogu, Halil Kalıpcılar  
<http://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12618202/index.pdf>
41. Фридман, М.Л. Пластические массы / М.Л. Фридман, А.З. Петросян, Г.А. Казарян – 6-е изд., 1986. 16-17 с.
42. Патент 2632293 РФ В 29 В 17, С 08 J 11, С 10 В 53. Устройство для переработки резиновых отходов / А.С. Градов, Е.С. Сусеков, С.П. Сусеков – Оpubл. 03.10.17. – Бюл. №28.
43. Патент 2217472 РФ В 01 D 3 / 00, С 10 G 7 / 00. Способ термического крекинга органических полимерных отходов / В.А. Деревякин, В.А. Крючков – Оpubл. 23.11.03.
44. Патент 2645338 РФ В 29 В 17 / 00, С 08 J 11 / 04, F 23 G 5 / 027. Способ переработки отходов термопластов и установка для его реализации / В.А. Андреев, Г.А. Луговая, П.Ю. Саликов, Е.В. Складнев, А.Н. Ульянов, Ю.Н. Шаповалов – Оpubл. 27.08.12.

45. Патент 2459843 РФ С 10 В 53 Способ переработки отходов термопластов и установка для его реализации / А. Н. Бондаренко, В.И. Молчанов – Оpubл. 31.05.17. – Бюл. №12.
46. Патент 2621097 РФ С 10 В 53. Устройство для термической деструкции отходов полиэтилена и полипропилена / А. Н. Бондаренко, В.И. Молчанов – Оpubл. 31.05.17. – Бюл. №16.
47. Патент 2619688 РФ С 10 В 53. Способ термической деструкции отходов полиэтилена и полипропилена / А. Н. Бондаренко, В.И. Молчанов – Оpubл. 17.05.17. – Бюл. №14.
48. Патент 45455 UA С 10 G 1 / 00. Способ термической деструкции органического сырья / Д.С. Янковий – Оpubл. 10.11.09. – Бюл. №21.
49. Патент 2276165 РФ С 08 J 11 / 04, С 08 J 11 / 18, С 08 L 21 / 00. Способ переработки промышленных и бытовых отходов / А.В. Винокуров, А.И. Овчинников, Д.О. Сидоренко, Е.В. Терентьев, А.Э. Чеботарев – Оpubл. 10.05.16.
50. Патент 2106365 РФ С 08 J 11 / 00, С 10 М 171 / 00. Способ переработки вторичного полиэтилена / Л.И. Гузева, Л.И. Карнаухова, А.В. Пивоваров, В.А. Улицкий – Оpubл. 10.03.98.
51. Патент 2110535 РФ С 08 J 11 / 00. Способ переработки органических промышленных и бытовых полимерных отходов / В.В. Платонов – Оpubл. 10.05.98.
52. Патент 2451696 РФ С 08 J 11 / 04. Катализатор, способ утилизации отходов полимеров с его использованием и способ получения моторных топлив и масел / Д.Г. Аксенов, Г.В. Ечевский, О.В. Кихтянин – Оpubл. 27.05.12.
53. Патент 2216554 РФ С 08 F 8 / 00. Способ термической переработки отходов пластмасс на основе полиолефиновых углеводородов / С.В. Барышников, Н.Г. Береговцова, Б.Н. Кузнецов, В.И. Шарыпов – Оpubл. 20.11.03.

54. Патент 2451696 РФ С 08 J 11 / 04, С 08 J 11 / 16, С 10 В 57 / 00. Катализатор, способ утилизации отходов с его использованием и способ получения моторных топлив и масел / Д.Г. Аксенов, Г.В. Ечевский, О.В. Кихтянин – Оpubл. 27.05.12.
55. Патент 2460743 РФ В 29 В 17 / 00, С 08 J 11 / 20, С 08 L 21 / 00. Процесс и установка по переработке резиносодержащих отходов / К.З. Бочавер, Р.Ю. Шамгулов – Оpubл. 10.09.12.
56. Патент 2480491 РФ С 08 J 11 / 04, С 08 J 11 / 20, С 10 G 1 / 02, С 10 G 1 / 10, С 10 G 7 / 00. Способ переработки резиносодержащих и полимерных отходов / Е.Н. Науменко – Оpubл. 27.04.13.
57. Патент 2402591 РФ С 08 J 11 / 04, С 10 G 1 / 10. Способ переработки полимерных составляющих изношенных автомобильных шин / В.В. Алферов, Ю.Ю. Косивцов, Ю.В. Луговой, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман – Оpubл. 27.10.10.
58. Патент 2394852 РФ С 08 J 11 / 04, С 08 L 17 / 00, С 10 G 1 / 10. Способ переработки резиносодержащих отходов / В.В. Алферов, А.Н. Верещагин, Р.Г. Житов, В.Н. Кижняев, А.И. Смирнов – Оpubл. 20.07.10.
59. Патент 2441053 РФ В 09 В 3 / 00, С 10 В 57 / 00, F 23 G 5 / 027. Пиролизная печь / А.И. Голодяев – Оpubл. 27.01.12.
60. Патент 13279 РФ G 01 L 15 / 12. Устройство для измерения вращающего момента / Г.А. Ломакин – Оpubл. 31.03.30.
61. Патент 77844 РФ В 01 J 3 / 06. Контейнер аппарата для создания высокого давления и температуры / А.И. Боримский, П.А. Нагорный, Т.А. Сороченко – Оpubл. 27.01.99.
62. Патент 005998682 РФ С 01 G 1 / 00, С 07 С 1 / 00. Процессы и аппаратура для восстановления энергии через сортировку и прокаливание отходов – Оpubл. 30.10.98



63. Патент 22609 РФ F 16 N 23. Приспособление для регулирования по количеству принудительно подаваемой смазки / А.Г. Караев, В.П. Шарковский – Оpubл. 31.08.31.
64. Патент 50431 РФ А 01 D 17 / 10. Способ получения сложных эфиров / Н.В. Фирсов – Оpubл. 28.01.37.
65. Патент 2281316 РФ С 10 G 69 / 06. Способ получения этилена / Е.Р. Ачильдиев, В.А. Меньщиков – Оpubл. 10.08.06.
66. Патент 1657220 РФ В 01 J 19 / 24. Реактор для пиролиза полиэтилена / Д.З. Бикмухаметов, В.И. Воркунов, М.У. Кадыров, Ю.Н. Постовой – Оpubл. 23.06.91. – Бюл. №23.
67. Патент 98104821 РФ С 10 G 9 / 16, С 10 G 9 / 18, С 10 G 9 / 36, F 28 D 7 / 10. Способ получения низших олефинов, реактор для пиролиза углеводородов и аппарат для закалки газов пиролиза / В.А. Бушуев – Оpubл. 27.04.99.
68. Патент 2003130372 РФ С 07 С 5 / 333, С 07 С 4 / 04, С 07 С 11 / 04. Способ пиролиза легкого сырья / Э.Э.А. Крейсберг, Е.К.Й.М. Госсенс, Е.В. Вестренен – Оpubл. 20.03.05.
69. Патент 2473572 РФ А 62 D 101 / 20, А 62 D 3 / 10, В 29 В 17 / 00, В 29 В 17 / 04, С 08 J 11 / 04, С 08 J 11 / 18. Способ переработки полимерных отходов / С.Ю. Балашов, Ю.А. Беляев, К.Х. Бибаев, Н.К. Голованова, Е.Б. Малюкова, В.Н. Фомин, С.Н. Фомина, А.Г. Чукаев – Оpubл. 27.01.13.
70. Патент 2286997 РФ С 08 J 11 / 04. Полимерная композиция / В.П. Капранчик, А.Н. Карасев, Л.А. Николаева, Н.Д. Побережнюк, С.И. Цыбуков, В.Б. Юрханов – Оpubл. 10.11.06.
71. Патент 2473573 РФ А 62 D 101 / 20, С 08 J 11 / 04, С 08 J 11 / 20. Способ утилизации отходов / О.В. Панчишин – Оpubл. 27.01.13.
72. Патент 2451697 РФ В 82 В 1 / 00, С 08 J 11 / 04, С 08 L 23 / 06, С 08 L 23 / 08, С 08 L 97 / 02. Биоразлагаемая композиция на основе полиэтилена и природных продуктов переработки древесины / В.А.

- Волков, Н.Н. Колесникова, А.В. Королева, Ю.К. Луканина, Л.А. Мазитов, П.В. Пантюхов, А.А. Попов, Е.Т. Тюрин, А.В. Хватов, Г.Ф. Ширанков – Оpubл. 27.05.12.
73. Патент 2430121 РФ С 08 J 11 / 04, С 08 L 101 / 00. Способ утилизации отходов полимеров / В.И. Аникеев – Оpubл. 27.09.11.
74. Патент 2421481 РФ В 29 С 44 / 30, С 08 J 11 / 04, С 08 J 9 / 228, С 08 L 23 / 04. Способ получения теплоизоляционного материала из отходов пенополиэтилена / И.А. Вайнберг, В.П. Плешанов – Оpubл. 20.06.11.
75. Патент 2202593 РФ С 01 В 3 / 00, С 10 G 15 / 00. Способ плазмохимического пиролиза углеводородов / Ю.В. Пичугин, В.И. Пригожин, В.С. Рачук, А.Р. Савич, Ю.А. Шипулин – Оpubл. 20.04.03.
76. Патент 2105036 РФ С 07 С 11 / 00, С 10 G 5 / 00, F 25 J 3 / 00. Способ извлечения этилена из газообразных углеводородов / К.Лам ВилФорд, Р. Мара Юй, В. Муллинс Дон – Оpubл. 20.02.98
77. Патент 2001103185 РФ С 10 G 9 / 16. Способ получения этилена и пропилена пиролизом жидкого углеводородного сырья / Р.З. Магарил, Е.Н. Куваева - Оpubл. 10.04.03
78. Патент 2005605 РФ В 29 В 17 / 00. Способ переработки отходов подиэтилена / А.П. Кондратов - Оpubл. 15.01.94
79. Патент 2261893 РФ С 02 F 1 / 68, С 10 G 9 / 36. Способ проведения процесса пиролиза с рециркуляцией отработанного конденсата пара разбавления / В.Л. Зарипов, В.А. Окружнов и др. – Оpubл. 16.03.94
80. Рамм В.М. Абсорбция газов. Изд. 2-е, переработ. И доп. М., «Химия», 1976.
81. А.Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. 15-е изд., стереотипное. Перепечатка с девятого издания 1973 г. - М.: ООО «ИД Альянс», 2009 - 753 с.
82. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химической технологии. Ч. I - С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. - 848 с.

83. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию/ Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский и др. Под ред. Ю.И. Дытнерского, 2-е изд., перераб. и дополн. М.: Химия, 1991.-496с.
84. Иоффе И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии. - Л.: Химия, 1991. - 352 с.