

Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України
Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління



МАРКІНА ЛЮДМИЛА МИКОЛАЇВНА

УДК 628.47:504.064:502.17

**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ
ЕКОЛОГІЧНО ПРИЙНЯТНОГО ПРОЛІЗНОГО ПРОЦЕСУ
УТИЛІЗАЦІЇ ТВЕРДИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ**

21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі техногенної та цивільної безпеки Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова Міністерства освіти і науки України (м. Миколаїв)

Науковий консультант:

Антонов Анатолій Васильович – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, професор кафедри екологічного аудиту та експертизи Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління.

Офіційні опоненти:

Петрук Василь Григорович – доктор технічних наук, професор, директор Інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля Вінницького національного технічного університету.

Вамболь Віола Владиславівна – доктор технічних наук, професор, професор навчально-наукового відділу безпеки та гігієни праці Державної установи «Національний науково-дослідний інститут промислової безпеки та охорони праці».

Попович Василь Васильович – доктор технічних наук, доцент, начальник Навчально-наукового інституту цивільного захисту Львівського державного університету безпеки життєдіяльності Державної служби України з надзвичайних ситуацій.

Захист дисертації відбудеться «29» жовтня 2020 р., об 11⁰⁰ годині, на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.880.01 у Державній екологічній академії післядипломної освіти та управління, за адресою: вул. Митрополита Василя Липківського, 35, корп. 2, м. Київ, 03035

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління, за адресою: вул. Василя Липківського, 35, корп. 2, м. Київ, 03035 та на сайті www.dea.edu.ua.

Автореферат розіслано «28» вересня 2020 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.880.01



Т.Г. Іващенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. В Україні щороку утворюється понад 30 млн. тонн твердих органічних відходів. За даними Державної служби статистики у 2018 році в Україні зібрано 11,86 млн. тонн побутових та подібних відходів, або 280,5 кг з розрахунку на одного мешканця країни. Такі відходи та об'єкти їх накопичення становлять небезпеку для довкілля та здоров'я людини: збір та нагромадження в непристосованих та неорганізованих місцях з утворенням та виділенням фільтрату, потрапляння його у водні об'єкти, займання та пожежі на звалищах з утворенням та емісією в атмосферу шкідливих речовин (CO , CO_2 , NO_x , SO_2 , CH_4), потрапляння токсичних сполук металів у ґрунт, значна потреба у додаткових землях під депонування та інше. Рівень переробки та утилізації твердих органічних побутових та промислових відходів в Україні не перевищує 20% (з них 4,72% спалюється з або без отримання енергії, 3,93% утилізується, лише 10-15% використовується як вторинна сировина). На цей час серед методів утилізації твердих органічних відходів найбільшого розповсюдження набули термічні – спалювання, газифікація, піроліз. Принципова різниця між ними полягає в ступені окиснення речовини, що обробляється, і це надає широкі можливості комбінації методів в залежності від особливостей сировини та поставленої мети. Найбільш перспективним з точки зору екологічної безпеки вважається метод піролізу, який здійснюється в герметичному об'ємі при відсутності кисню повітря, що унеможливорює процеси окиснення і утворення низки токсичних шкідливих речовин. Але стандартні схеми піролізу мають основний недолік, який зумовлено невідповідністю комплексного забезпечення екологічної безпеки як самого процесу, так і отриманих продуктів. Існуючі технології здійснюють проведення процесу в циклічному режимі з додатковими енергетичними витратами; мають складність регулювання технологічними параметрами термодеструкції суміші різномірних органічних відходів, що негативно впливає на отримання заданого складу кінцевих продуктів, які в подальшому доцільно використовувати як альтернативні рідкі, газоподібні або тверді палива. Вирішення такої проблеми потребує поглибленого аналізу кінетики процесів, інтенсифікації процесів термічної деструкції, визначення режимів та параметрів їх проведення.

Розвиток наукових основ екологічно прийнятних технологій утилізації твердих органічних відходів, в яких враховано особливості та закономірності процесів їх термічної деструкції для унеможливлення або мінімізації потрапляння небезпечних речовин до атмосферного повітря, ґрунтів та поверхневих і підземних вод у наднормативних концентраціях, шкідливих для довкілля та здоров'я людей, є актуальною науково-технічною проблемою. Вирішення зазначеної проблеми є підґрунтям та передумовою покращення екологічного стану об'єктів переробки та утилізації твердих органічних відходів та прилеглих до них територій, а також підвищення ефективності вторинного ресурсо- та енергозбереження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційне дослідження проводилось у відповідності до Основних засад (стратегії) державної екологічної політики на період до 2020 року, затвердженої Законом України від 21.12.2010 року №2818-VI; відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року, схваленої розпорядженням Кабінету Міністрів

України від 8.11.2017 року №820; Національного плану управління відходами до 2030 року, схваленого розпорядженням Кабінету Міністрів України від 20 лютого 2019 року №117-р; Рамкової Директиви №2008/98/ЄС Європейського парламенту та Ради від 19.11.2008 р. “Про відходи та скасування окремих Директив”.

Результати дисертаційних досліджень отримано здобувачем як відповідальний виконавець в рамках виконання НДР: «Розроблення новітньої технології переробки органічних відходів методом багатоконтурного піролізу з отриманням альтернативного палива» (державний реєстраційний номер 0109U007601); «Наукові основи енергозберігаючого двостадійного процесу термічної утилізації органічної частини твердих побутових відходів» (державний реєстраційний номер 0111U002310); «Розробка екологічно безпечної технології екопірогенезису для утилізації органічних відходів та низькосортного вугілля з отриманням альтернативних видів пального» (державний реєстраційний номер 0111U009084); «Створення теоретичних основ екологічно безпечної та енергозберігаючої новітньої інноваційної технології безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин під дією статичного навантаження» (державний реєстраційний номер 0115U000303), як виконавець в НДР «Системні дослідження та розробка моделей програмно-цільового розвитку системи тепlopостачання України на основі новітніх технологій та процесів енергоперетворення» (державний реєстраційний номер 0112U000349).

Метою дисертаційної роботи є розвиток наукових основ екологічно прийняттого піролізного процесу утилізації твердих органічних відходів шляхом застосування інтенсифікації процесів термічної деструкції для запобігання та зменшення потрапляння шкідливих речовин у довкілля.

Для досягнення визначеної мети поставлено до розв’язання такі **задачі досліджень**:

1. Дослідити стан проблеми поводження з твердими органічними відходами, а також вплив на довкілля техногенно-небезпечних об’єктів їх накопичення, зберігання та переробки.
2. Обґрунтувати вибір методів досліджень та умов здійснення деструктивних перетворень, експлуатації обладнання та елементів устаткування для утилізації твердих органічних відходів.
3. Змоделювати екологічно безпечні технологічні процеси циркуляції проміжних продуктів піролізу твердих органічних відходів та визначити технологічні параметри процесу циркуляційної деструкції для попередження забруднення довкілля.
4. Розробити математичну модель процесів ущільнення органічних відходів в реакторі піролізу та обґрунтувати основні параметри інтенсифікації безперервного процесу для оптимізації конструктивних характеристик та підвищення потужності піролізного обладнання.
5. Провести експериментальні дослідження з визначення впливу параметрів циркуляційного піролізного процесу на показники термічної деструкції та екологічність кінцевого продукту утилізації.
6. Виконати фізичне моделювання процесу ущільнення відходів в системі безперервної подачі сировини з метою унеможливлення потрапляння шкідливих речовин в навколишнє середовище.

7. Розробити схемні рішення екологічно прийняттого піролізного процесу, створити дослідницькі установки, які реалізують безперервний піролізний процес утилізації твердих органічних відходів, отримати технологічні параметри, відпрацювати їх та оцінити безпеку обладнання й екологічність кінцевого продукту утилізації.

8. Здійснити комплексну оцінку аварійності запропонованого піролізного процесу утилізації твердих органічних відходів та впливу його на довкілля для визначення оптимальних форм управління екологічною безпекою при роботі сміттєпереробного комплексу.

9. Провести екологічну оцінку впровадження установки піролізу в сферу комунального господарства та визначити ризики цього впровадження при забезпеченні сталого соціально-економічного розвитку населеного пункту.

10. Розробити технічні умови, регламенти роботи піролізного устаткування, рекомендації для проектування та експлуатації промислових установок утилізації твердих органічних відходів за умов особливостей їх накопичення, зберігання та переробки для населених пунктів України.

Об'єкт дослідження – термічні процеси утилізації твердих органічних відходів.

Предмет дослідження – закономірності впливу способів та технологічних параметрів піролізного процесу утилізації твердих органічних відходів на показники забруднення довкілля та екологічність кінцевого продукту утилізації.

Методи дослідження. У роботі застосовано комплексний системний аналіз. Задля моделювання процесу рециркуляції та встановлення рівноваги проміжних продуктів піролізу (термічної деструкції) твердих органічних відходів (ТОВ) застосовано фізичні та математичні методи моделювання. Для створення математичної моделі кінетики піролізного процесу використано метод комбінування рівноваг. Методи оптимізації в моделюванні технологічних процесів та устаткування застосовувались з використанням комп'ютерних технологій ANSYS (Fluent), COMSOL. З використанням програмного комплексу ASTRA 4 проведено розрахунки термодинамічних показників (ентропії, ентальпії, внутрішньої енергії термодеструкції) технологічного процесу піролізної утилізації органічних відходів.

Застосовано наступні методи експериментальних досліджень: натурний експеримент – для визначення параметрів процесу піролізу різних досліджуваних сумішей відходів, газо-рідинна хроматографія та інфрачервона спектрофотометрія – для дослідження складу отриманих продуктів; термогравіметричний метод – для дослідження втрати маси сировини та встановлення кінетичних параметрів процесу; статистична ідентифікація даних – для перевірки достовірності експериментальних даних. Для реєстрації показників процесу використовували вимірювальні прилади прямої дії, контроль технологічних параметрів здійснювався із застосуванням термометрії з виведенням показників термопар на ПК.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розвитку наукових основ екологічно прийняттого піролізного процесу утилізації твердих органічних відходів при інтенсифікації процесів термічної деструкції зі зменшенням потрапляння шкідливих речовин у навколишнє середовище та отриманням корисних продуктів.

При цьому *уперше*:

- за результатами фізичного і математичного моделювання процесів та умов

здійснення деструктивних перетворень циркуляційного піролізного процесу утилізації твердих органічних відходів встановлено раціональні температурні діапазони процесу в межах від 550 до 560°C та оптимальні температурні діапазони додаткової циркуляційної системи в межах від 120 до 370°C, що дозволило створити обладнання з рівнем промислової переробки суміші органічного сміття понад 80 % та уникнути потрапляння наднормативної кількості шкідливих речовин у довкілля і видалення земель під депонування;

- запропоновано та науково-обґрунтовано нові принципи до управління екологічною безпекою шляхом застосування інтенсифікації продуктивних й безперервних процесів термічної циркуляційної деструкції твердих органічних відходів в герметичному реакційному об'ємі за умов ущільнення сировини, що виключає потрапляння шкідливих речовин у довкілля, та скорочує час проведення процесу на 29 %;

- розроблено метод управління екологічною безпекою технології циркуляційного піролізу шляхом одночасного регулювання фракційного складу кінцевих паливних продуктів та концентрації шкідливих гетероатомних сполук, сірковмісних компонентів, кисне- та азотовмісних речовин, який на відміну від аналогів заснований на встановленні та застосуванні принципу варіювання температурним режимом циркуляційної системи, що на відміну від існуючих підходів комплексно забезпечують екологічну безпеку при утилізації органічних відходів та дає можливість знизити техногенне навантаження на довкілля під час функціонування об'єктів поводження з відходами з отриманням товарних продуктів;

- здійснено комплексну оцінку рівнів екологічної небезпеки при утилізації відходів з використанням екологічно прийняттого піролізного процесу, ранжування загроз навколишньому середовищу за сформованими критеріями, розроблено алгоритм функціонування автоматизованої системи управління екологічними ризиками при утилізації відходів, що дозволило мінімізувати та контролювати ризики при використанні промислового обладнання.

Удосконалено наукові підходи до організації управління технологічним процесом піролізу твердих органічних відходів шляхом встановлення параметрів контролю за екологічною та техногенною безпекою, якістю отриманих продуктів, що дозволяє здійснювати моніторинг на кожному етапі процесу утилізації.

Отримали подальший розвиток:

- наукові основи технології утилізації твердих органічних відходів на основі багатоконтурного циркуляційного піролізу та засобів для її реалізації з інтенсифікацією процесів термічної деструкції, що дозволило підвищити рівень екологічної безпеки та енергоефективності;

- наукове обґрунтування організації піролізного процесу з поліпшенням його екологічних показників, що дозволило знизити витрати матеріальних ресурсів, підвищити продуктивність та енергоефективність обладнання для утилізації твердих органічних відходів.

Практичне значення одержаних результатів. Проведене моделювання циркуляційного піролізного процесу утилізації твердих органічних відходів дає можливість встановлювати параметри інтенсифікації процесів та устаткування, а саме: температуру й час для різних видів та сумішей органічних відходів,

технологічні параметри ущільнення в плунжерній системі подачі сировини в піролізний реактор, розподіл гетероатомних сполук в циркуляційній системі регулювання концентрації шкідливих речовин, що забезпечує зменшення використання енергетичних ресурсів та часу, необхідних для здійснення технологічних процесів. Експериментально встановлені умови здійснення безперервного процесу. Встановлено час виходу установки на робочий режим для контролю використання природних ресурсів в обладнанні циклічної дії. Досягнуто зниження концентрації шкідливих гетероатомних сполук, зменшення сірковмісних компонентів на 78-82 %; кисне- та азотовмісних речовин на 86-88 % та можливість регулювання вмістом вуглеводнів у кінцевому продукті утилізації шляхом варіювання температурним режимом процесу циркуляційного піролізу.

Результати дисертаційних досліджень було представлено до Премії Верховної Ради України найталановитішим молодим ученим в галузі фундаментальних і прикладних досліджень та науково-технічних розробок за роботу: «Комплексне вирішення питань поводження з органічними побутовими відходами на основі енергозберігаючих та екологічно чистих інноваційних технологій» та отримано диплом Лауреата (Постанова Верховної Ради України від 15 січня 2009р. №871-VI).

Результати досліджень впроваджено в науково-навчальний процес НУК ім. адм. Макарова в рамках виконання НДР в НДІ «Проблем екології та енергозбереження»: створено «Науково-дослідний центр піролізних технологій», в якому розташовано розроблені та виготовлені оригінальні експериментальні установки: циклічної дії ЕУ БЦП-14; Екопір 18Д та Екопір-БЦП безперервної дії (акт впровадження від 11.09.2019р).

Розроблено практичні рекомендації з конструювання промислової установки та режиму її експлуатації, технічні умови, паспорт та інструкцію з експлуатації, впроваджені в роботі ТОВ «ТехноАльянсСервіс» на етапі складання технічного завдання та виготовлення промислового зразку піролізної установки продуктивністю 5 т/добу по сировині на ТОВ «Респект Бізнес» (акти впровадження в додатках). Відпрацьовані технологічні режими утилізації органічних відходів для різних видів твердих органічних промислових відходів (акти впровадження внесені у додатки дисертації) впроваджено при виготовленні установки безперервної дії БЦП-5 для компанії «ERVO EnviTech s.r.o.» (Чеська Республіка) (лист підтримки, акт впровадження від 30.01.2017р). Результати наукових доробок та пропозицій використані при розробці програми поводження з твердими побутовими відходами в м. Миколаїв (довідка Миколаївського міського голови від 07.09.2018р.). Спосіб, установки та елементи конструкцій захищено 14 патентами на винахід та корисну модель.

Результати дисертаційного дослідження застосовуються в навчальному процесі НУК ім. адм. Макарова на кафедрах техногенної та цивільної безпеки, а також екології та технології захисту навколишнього середовища за спеціальностями 101 – екологія та 183 – технології захисту навколишнього середовища підготовки бакалаврів при викладанні навчальних дисциплін «Екологічна безпека», «Безпека життєдіяльності», підготовки магістрів «Утилізація та рекуперація відходів», «Забезпечення екологічної безпеки» (акти впровадження від 16.09.2019р).

Розроблено навчальні посібники «Забезпечення безпеки» та «Сировина та технології отримання альтернативного палива: навчальний посібник», що містять аналіз світового та національного досвіду поводження з відходами та методологію утилізації твердих органічних побутових та промислових відходів методом піролізу.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій дисертаційної роботи забезпечено критичним аналізом літературних і патентних джерел; відповідністю методів дослідження поставленим в роботі меті і завданням; коректним застосуванням методу математичного моделювання процесів та елементів конструкцій. Достовірність отриманих результатів і висновків дослідження забезпечується відповідними розрахунками та проведенням необхідної кількості експериментальних досліджень з використанням розроблених та стандартних методик, метрологічно атестованого обладнання і повірених засобів вимірювання; застосуванням при вирішенні задач сучасних способів фізичного і хімічного аналізу та використанням при цьому сучасних уявлень про фізико-хімічні процеси, які протікають при термічній деструкції твердих органічних побутових та промислових відходів; перевіркою адекватності математичної моделі та розрахунків процесів термічної деструкції в реакторі та рециркуляції матеріальних потоків в циркуляційній системі в лабораторних умовах на експериментальних установках та в промисловому масштабі.

Репрезентативність дослідження забезпечувалась відтворюваністю результатів експериментів, застосуванням методів математичної статистики для обробки результатів, шляхом порівняння теоретичних положень з результатами експериментальних досліджень. З використанням апробованих методів досліджень отримано результати теоретичних та експериментальних значень різних досліджуваних параметрів із задовільною збіжністю від 7 до 10%.

Особистий внесок здобувача полягає в обґрунтуванні наукового напрямку, у формулюванні наукової проблеми, ідеї роботи, мети, завдань і програм досліджень, наукових положень дисертаційної роботи, розробці процесів інтенсифікації обладнання термічної деструкції твердих органічних відходів, встановленні теоретичних залежностей, фізичного і математичного моделювання, визначенні встановлених параметрів для різних видів ТОВ, розробці конструктивних рішень, створенні лабораторних стендів, дослідного обладнання та устаткування, та дослідно-промислового зразку, здійснення заходів та рекомендацій з впровадження науково-технічних розробок у виробництво та навчальний процес.

З наукових праць, опублікованих у співавторстві, використано лише ті ідеї і положення, що є результатом особистого дослідження. Основні результати досліджень, представлених у дисертаційній роботі, наведено у наукових працях, поданих у списку публікацій в авторефераті [1 – 68].

Особисто автором у роботах, опублікованих за співавторства було:

- встановлено об'єм утворення, накопичення та характеристики сумішей твердих органічних відходів, аналіз технологій їх переробки та утилізації відходів, умов здійснення процесів та екологічної безпеки – 4, 7, 9, 10, 52; змодельовано процес рециркуляції в системі «газ - рідина» термічної деструкції твердих органічних відходів та обґрунтовано основні параметри інтенсифікації проведення екологічно прийняттого піролізного процесу, обґрунтовано параметри для розробки

математичної моделі температурного режиму піролізного реактора та визначення експлуатаційних характеристик обладнання – 3, 6, 8, 15, 16, 17, 19, 21, 25, 29, 32, 51, 55, 59, 63; встановлено фізико-хімічні характеристики отриманих продуктів, досліджено модифікації рідких вуглеводнів, які отримані в різних температурних та часових режимах циркуляційної системи – 11, 14, 18, 20, 30, 47, 53, 54, 56, 57; досліджено характеристики ущільнення маси цілих зношених автошин, теплопровідності ущільненої маси та визначено оптимальне їх розташування в піролізному реакторі – 2, 4, 31, 40, 41, 58, 61; проведено комплексну оцінку факторів екологічної небезпеки процесу утилізації відходів методом екологічно прийняттого піролізного процесу, встановлено параметри екологічної безпеки піролізного процесу та отриманих продуктів – 1, 12, 13, 22, 26, 50, 60, 62, 64-68; створено ефективні схемні рішення піролізних установок та елементів конструкцій – 23, 27, 33-37, 39, 42, 44-46; визначено економічні аспекти застосування піролізного процесу різних видів сировини та потужностей; обґрунтовано доцільність впровадження, використання піролізного процесу та обладнання – 24, 28, 38, 43, 48, 49.

Апробація результатів дисертації. Основні положення, наукові результати теоретичних та експериментальних досліджень за напрямком дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових конференціях та семінарах різних рівнів, а саме: міжнародна науково-технічна конференція “Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні” (Миколаїв, 2009-2019р.); міжнародна науково-технічна конференція «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці» (Миколаїв, 2011-2019р.); міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екологічної безпеки» (Кременчук, 2018, 2019р.); міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство». (Київ, 2013, 2016р.); Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи (Львів, 2018р.); Україна на шляху в Європу. Вища освіта та євроінтеграція (Миколаїв, 2014р.); Актуальні питання техногенної та цивільної безпеки України: Всеукраїнська конференція (Миколаїв, 2018р.); Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології (Київ, 2014р.); “Чиста енергія для розвитку громад Миколаївщини”: ІХ Миколаївські міські екологічні читання «Збережемо для нащадків» Управління екології департаменту ЖКГ Миколаївської міської ради, Міський центр екологічної інформації та культури (Миколаїв, 2016р.); Інтернет – конференція "Екологія і природо-користування в системі оптимізації відносин природи і суспільства" (2015р.)

Публікації. За темою дисертації опубліковано 68 наукових праць: з них 26 статей у фахових виданнях ДАК МОН України, з яких 4 у журналах і збірниках, які входять до науково-метричних баз Scopus та Web of Science; 6 у журналах і збірниках, які входять до інших наукових видань України; 14 патентів України на винахід та корисну модель; 22 праці апробаційного характеру опубліковано у збірниках матеріалів науково-практичних конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається з анотації, переліку умовних скорочень, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел та 17 додатків. Загальний обсяг дисертації – 465 сторінок. Список використаних джерел містить 354 позиції.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі наведено актуальність теми дослідження, ідею, мету і завдання, а також об'єкт і предмет дослідження, відображено наукову новизну отриманих результатів, їх практичну значимість; наведено дані про апробацію результатів дослідження і їх публікації.

Перший розділ присвячено аналізу світової та національної наукової інформації за напрямком поводження з відходами, впливу їх на навколишнє середовище та здоров'я людей, технологій їх утилізації та продуктів переробки. За даними Міністерства розвитку громад і територій відходи депонуються на 771 офіційному міському звалищі, що займають площу понад 250 тис. га. У 2018 році в Україні зібрано 11,86 млн. тонн побутових та подібних відходів, або 280,5 кг з розрахунку на одного мешканця країни. Переважна більшість полігонів (більш ніж 90 %) працює у режимі перевантаження, з порушеними проектними показниками щодо обсягів надходження відходів, без дотримання запобіжних заходів щодо забруднення підземних вод, ґрунту та повітряного басейну (рис.1).

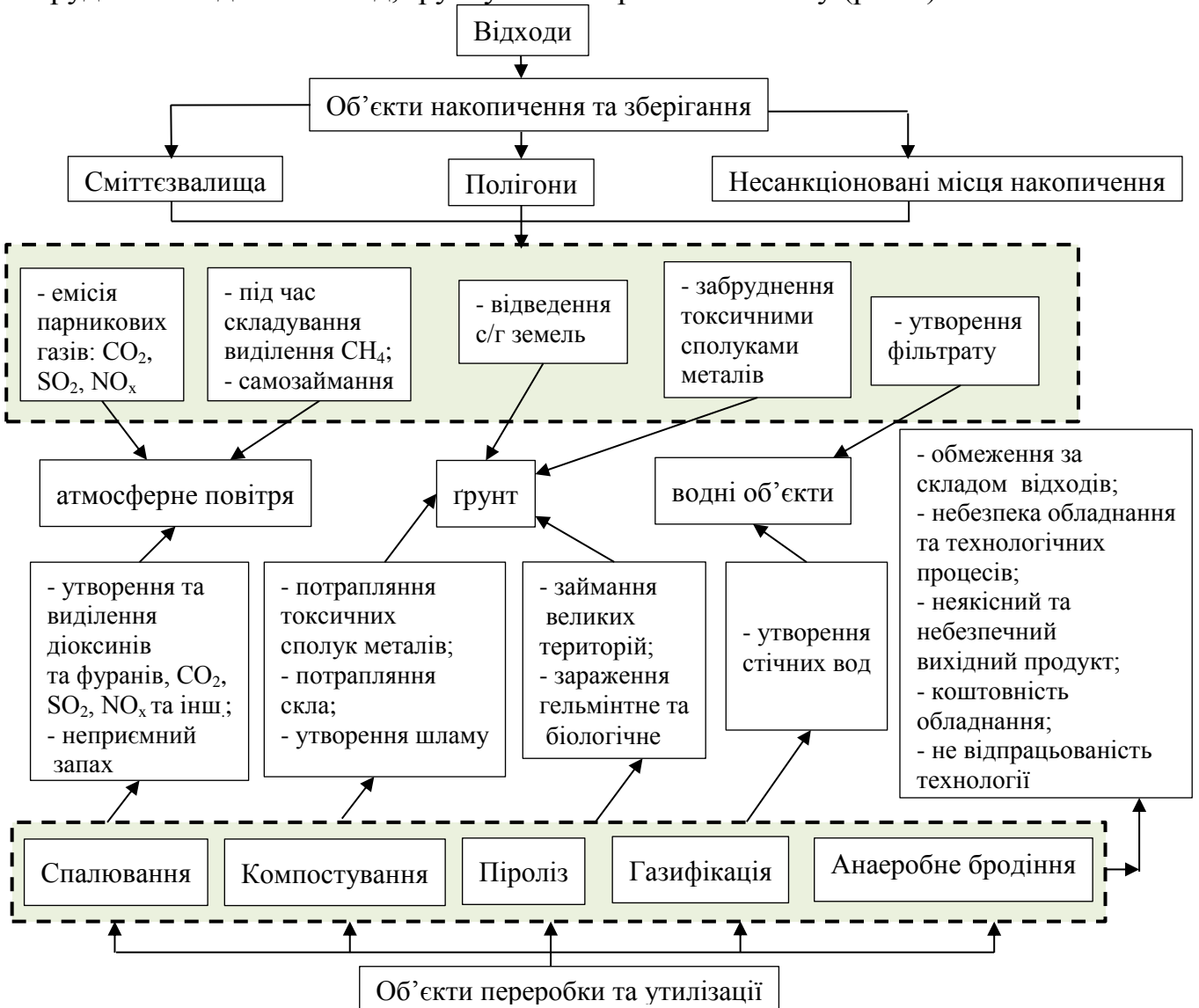


Рисунок 1 – Схематичне зображення впливу на довкілля наслідків накопичення та утилізації твердих органічних відходів

Тверді органічні відходи побутового та/або промислового походження являють багатofракційну суміш органічних відходів з різними фізико-хімічними показниками та властивостями, такі як: - зіпсовані (пошкоджені) і неремонтоздатні чи відпрацьовані, фізично або морально зношені вироби та матеріали, які втратили свої споживчі властивості (відходи споживання); - залишки продуктів харчування, побутових речей, пакувальних матеріалів тощо (побутові відходи); - залишки сировини, матеріалів, тощо, утворені в процесі виробництва продукції або виконання робіт і втратили цілком або частково вихідні споживчі властивості (відходи виробництва); - бракована, некондиційна продукція усіх видів економічної діяльності або продукція, що забруднена і не придатна до використання; - залишкові продукти усіх інших видів діяльності підприємств, установ, організацій і населення (за класифікатором відходів ДК 005-96).

Більшість речовин такої суміші мають великий енергетичний потенціал. Теплотворна здатність середньостатистичних твердих побутових (ТПВ) та схожих з ними промислових відходів становить 3-5 МДж/кг при вологості 40-60% (харчові відходи, листя, гілля, біовідходи), та 8-12 МДж/кг при вологості 10-12% (папір, картон, гума, полімери). Процес попереднього сортування може істотно впливати на теплотворну здатність, наприклад, відсортування неорганічних речовин, таких як метал, скло, будівельні, відходи електронного та електричного обладнання та інші, створює умови для використання органічної частини для процесів утилізації з отриманням корисних продуктів, тим більш, що частина їх складає 80-85 % від загальної маси, що направляється на захоронення.

В сучасних умовах витрати на переробку відходів є обмеженими, та кінцевим результатом, крім вирішення екологічної проблеми, постає умова одержання максимального прибутку у процесі утилізації, отже критерій вологості може слугувати ключовим для вибору технології. Це все ускладнює вибір універсальної технології переробки або утилізації всіх складових, яка б відповідала суворим вимогам екологічної безпеки як до самого технологічного процесу, так і до кінцевих продуктів, які доцільно використовувати як сировинні та енергетичні ресурси.

Здійснений аналіз світових підходів, стандартів та роботи українських і зарубіжних вчених щодо екологічно безпечних методів поводження з відходами (роботи Антонюка С.І., Белявського Г.О., Бондаря О.І., Вамболь В.В., Внукової Н.В., Гелетухи Г.Г., Забулонова Ю.Л., Єрмакова В.М., Корбут М.Б., Косивцова Ю.Ю., Коцюби І.Г., Крайнова І.П., Крот О.П., Кузнецова В.Л., Мальованого М.С., Матейчик В.П., Ніколайкіної Н.Є., Парфенюка О.С., Петрука В.Г., Познякової Є.І., Поповича В.В., Скромного А.Л., Сталінського Д.В., Трофімова І.Л., Устинова В.А., Шмандія В.М., Шубова Л.Я., Farid Nasir Ani, Garry L. Rempel, Felix A. Aisien, Kalitko V. A., Obernberger I. та багатьох інших) підтвердив, що мінімізація негативного впливу твердих органічних відходів на довкілля, у відповідності до міжнародних зобов'язань України та необхідності гармонізації Стратегії у галузі поводження з відходами з Європейським законодавством повинно базуватись саме на застосуванні екологічно прийнятних процесів утилізації з отриманням корисних продуктів. Але в роботах недостатню увагу було приділено саме запобіганню ризиків забруднення довкілля внаслідок роботи обладнання, особливостей утилізації суміші відходів, отримання якісних екологічно безпечних альтернативних палив.

Це привело до необхідності розвитку наукових основ екологічно прийняттого піролізного процесу утилізації твердих органічних відходів для зменшення негативного впливу на довкілля, що враховують особливості та закономірності термічної деструкції зазначених відходів, і, як наслідок, мінімізує потрапляння небезпечних речовин до атмосферного повітря, ґрунтів та поверхневих і підземних вод у наднормативних концентраціях, шкідливих для довкілля та здоров'я людей, забезпечуючи при цьому екологічну безпеку процесу утилізації в цілому.

У другому розділі описані об'єкт та предмет дослідження, методи теоретичного (математичне моделювання, розрахункові методи), практичного дослідження (фізичне моделювання, натурний експеримент на лабораторних установках, апаратне визначення параметрів процесу і характеристик отриманих продуктів), методики проведення експериментів та математичні методи обробки результатів. Досягнення визначеної мети та розв'язання поставлених завдань засновано на комплексному використанні підходів та методів системного аналізу (рис. 2).

Серед теоретичних методів використовувались методи аналізу і синтезу для узагальнення науково-технічних літературних джерел, при формулюванні наукової проблеми та виявлення основних напрямків досліджень, формулюванні висновків. Системний підхід і порівняння – під час аналізу основних технологій утилізації відходів, параметрів здійснення процесів (температура, час, тиск, енергетичні витрати) та отримання продуктів, встановлення напрямків інтенсифікації термічної деструкції.

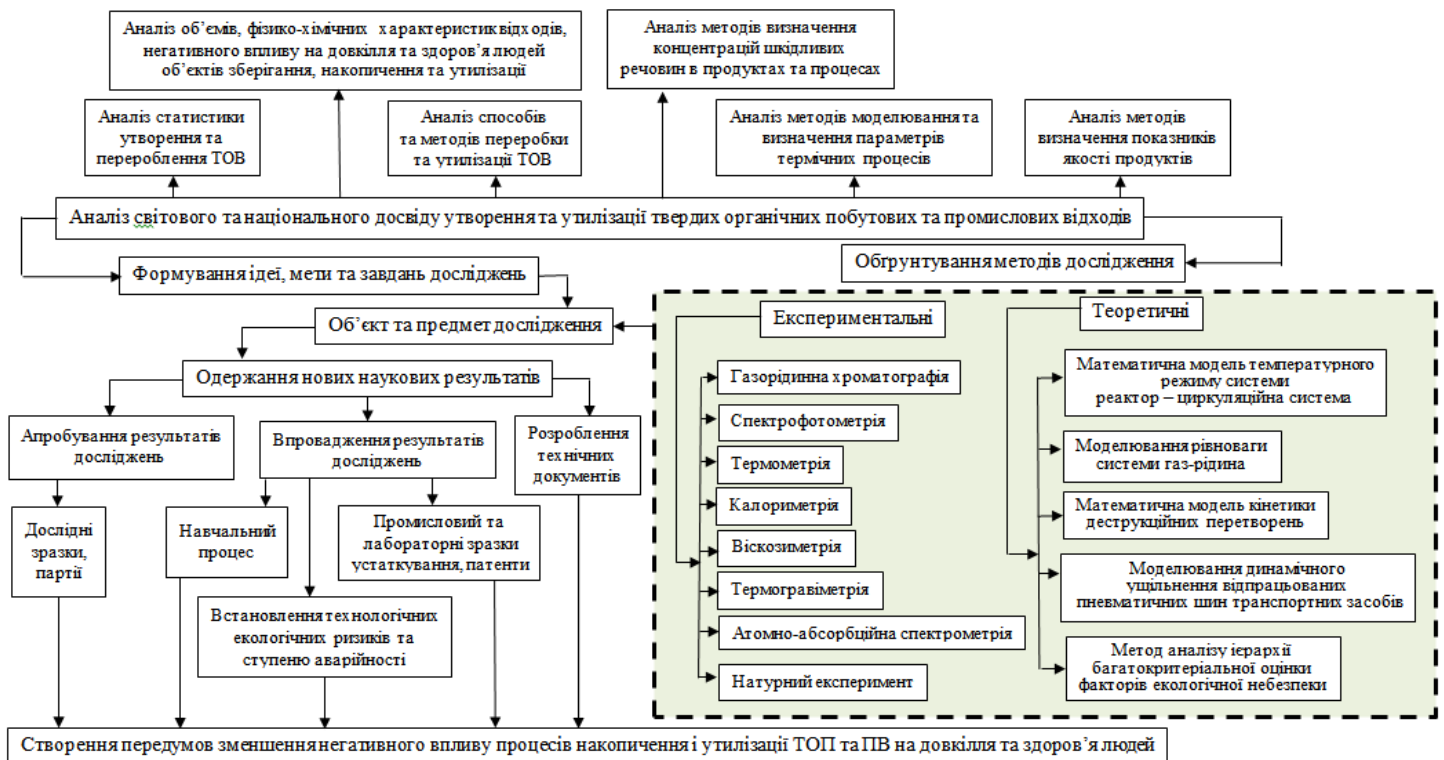


Рисунок 2 – Схематичне зображення методології проведення дисертаційних досліджень

У розділі наведено дані щодо можливих дослідних сумішей твердих органічних відходів з різним відсотковим змістом їх складових компонентів з урахуванням середньостатистичних кількісних та якісних характеристик накопичених відходів.

Морфологічний склад відходів має відмінності, залежні від рівня економічного та політичного розвитку держави, місця збору відходів, стану поводження з відходами у населеному пункті, пори року та інше. За останнє десятиріччя в органічних відходах значно збільшилась кількість полімерних, гумових матеріалів та відходів з полімерними включеннями (різні види пакувань – пляшки, пакети, контейнери, коробки; одяг та взуття, будівельні та відходи меблів, іграшки, предмети домашнього побуту, спортивний інвентар, різного роду покриття, медичні вироби). Органічна маса сухих відходів являє собою гетерогенну суміш складних макромолекул, які близькі один до одного за своїм складом і будовою, в основі мають полімерну структуру природнього або синтетичного походження.

Наведено розроблені методики контролю за станом екологічної безпеки при проведенні процесів їх термічної деструкції, а саме: визначення розподілення гетероатомних сполук за контурами з додатковою циркуляцією продуктів деструкції піролізного процесу, наявність шкідливих небезпечних компонентів в кінцевих продуктах, вміст токсичних металів в рідкому продукті та твердому залишку.

Для реєстрації показників процесу використовували вимірювальні прилади прямої дії (термопари) та гравіметричний метод (рис. 3). На установці ЕУ БЦП-14 встановлено термопари типу ТХК та ТХА, манометри ДМ 0,5 для визначення тиску в реакторі, пристрій для здійснення контролю температури – вимірювач-регулятор багатofункціональний восьмиканальний УКТ38-Щ4 та декодер сигналів АЦП АС-2.

Розроблено програми випробувань на експериментальних установках: «Програма проведення дослідження температурних та часових характеристик технології циркуляційного піролізу з різними видами полімерних відходів» та «Програма проведення досліджень хімічного складу рідкої легкої фракції, отриманої піролізним процесом, з різних видів полімерних відходів на установці рідкого хроматографу NeoCHROM».

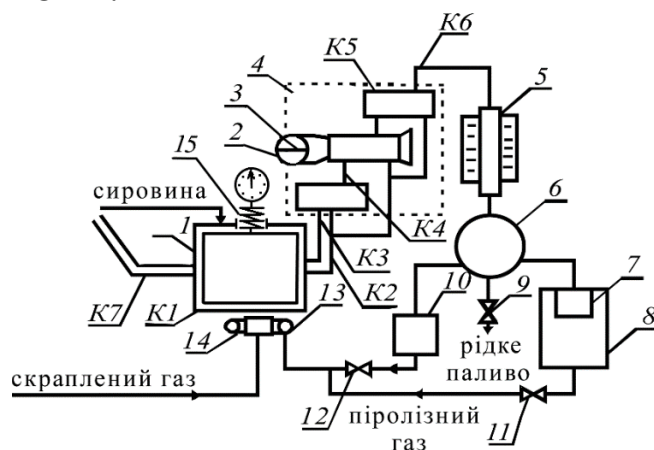


Рисунок 3 – Схема експериментальної установки ЕУ БЦП-14: 1 – реактор; 2 – система повітряного охолодження II контуру; 3 – повітряна засувка; 4 – блок контурної циркуляційної системи; 5 – вихідний конденсатор з водяним охолодженням; 6 – розподільна ємність; 7 – підричний запобіжник; 8 – компенсаційна ємність; 9 – кран зливання рідкого палива; 10 – лічильник піролізного газу; 11, 12 – крани подачі піролізного газу на паливник допалювання; 13 – паливник допалювання піролізного газу; 14 – паливник скрапленого газу; К1, К2, К3, К4, К5, К6, К7 – термопари; 15 – зважувальна пружина

На експериментальній установці проведені натурні експерименти з встановлення часових та температурних параметрів екологічно прийняттого процесу піролізу досліджувальних сумішей ТОВ, визначення швидкості втрати мас відходів від температури та тривалості їх перебування в дослідницькому піролізному реакторі. Також здійснювалося відпрацювання температурних режимів циркуляційної системи, встановлення розподілення гетероатомних сполук на контурах для визначення екологічної безпеки процесів, відпрацювання режимів навантаження при утилізації відпрацьованих шин, встановлені умови інтенсифікації процесу при ущільненні маси відходів в реакторі.

Для визначення та відпрацювання технологічних параметрів роботи піролізної установки в безперервному режимі, безпечності роботи системи подачі сировини в установку розроблено та виготовлено установку ЕКОПІР 18Д. Встановлено термопари для визначення показників на контрольних точках (рис. 4), показання яких фіксуються на головну панель управління, збір даних з термопар на модуль фірми ICP DAS, типу I-7018P на 8 входів. Здійснювались контрольні вимірювання температурних показників: на головному пальнику (K1); димових газів в газоході (K2); у верхній частині реактора (K3); в середній частині реактора (K4); у нижній частині реактора (K5); на вході в трьохконтурну циркуляційну систему (K6); важкої рідкої фракції на вході в реактор (K7); газової суміші на першому контурі (K8); газової суміші на виході з третього контуру (K9); вхідної охолодженої води на вихідному конденсаторі (K10); вихідної охолодженої води на вихідному конденсаторі (K11); на виході з конденсатору (K12).

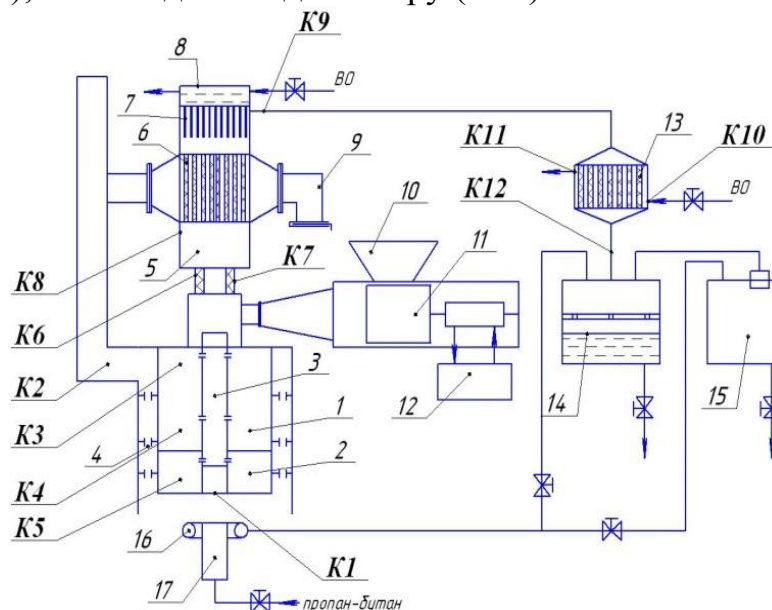


Рисунок 4 – Схема експериментальної установки Екопір 18 Д безперервної дії для визначення температури та тривалості піролізного процесу з зазначенням розташування термопар: 1 – реактор; 2 - теплопровідні ребра всередині реактора; 3 – корзина, що виймається; 4 – димохід; 5 – 1-й контур; 6 – 2-й контур; 7 – 3-й контур; 8 – водне охолодження 3-го контуру; 9 – повітряне охолодження 2-го контуру; 10 – бункер завантаження відходів; 11 – плунжер подачі відходів в реактор; 12 – маслостанція; 13 – вихідний конденсатор; 14 – розподільча ємність; 15 – ємність аварійного скиду піролізного газу; 16 – додатковий пальник спалювання піролізного газу; 17 – пальник газовий

При розрахунках елементів конструкцій технологічного обладнання застосовувались загальні рівняння теплопровідності. Методи оптимізації в моделюванні технологічних процесів здійснено з використанням комп'ютерних технологій, аналітично-розрахункових методів - програмного забезпечення Excel, програмного комплексу ASTRA 4, COMSOL Multiphysics, FLUENT (ANSYS, Inc.) проведено розрахунки термодинамічних та кінетичних показників процесів, МАІ – для багатокритеріальної оцінки факторів екологічної небезпеки.

У процесі проведення практичних та експериментальних досліджень використано наступні методи: інфрачервоної спектрофотометрії (Beckman DU 520) та газо-рідинної хроматографії – для дослідження складу і властивостей отриманих продуктів, визначення долі сконденсованих та кінцевий фракцій, їх складу та якості (газовий хроматограф NeoCHROM, програмне забезпечення для обробки даних - система UniChrom, для автоматизації та виключення похибки хроматограф облаштований системою CTC A200S Autosampler), також методи вязкозіметрії, калориметрії; наявність токсичних металів у рідкому та твердому продуктах (Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr, Zn) визначались атомно-адсорбційним спектрофотометром С-115М1, статистичної ідентифікації – для перевірки однорідності та достовірності експериментальних даних. Отримані результати оброблялись з використанням методів статистичної та математичної обробки даних.

У **третьому розділі** представлено результати математичного моделювання термічної деструкції органічної сировини шляхом циркуляційного процесу піролізу, яке здійснюється на основі законів збереження маси та енергії з врахуванням рівнянь гідродинамічної структури потоків в обладнанні (реології), із застосуванням загальних принципів термодинаміки. Модель описується рівняннями фазової рівноваги на основі методу Темкіна-Шварцмана з використанням гіпотези теоретичного контуру Багатурова, яка базується на послідовному визначенні концентрації компонентів, що циркулюють на контурах циркуляційної системи, за матеріальним балансом. При наявності циркуляційної системи та аналізу фізико-хімічних процесів термічної деструкції органічної сировини розроблено загальну принципіальну схему процесу (рис. 5), що демонструє механізм матеріальних потоків речовин, які утворюються.

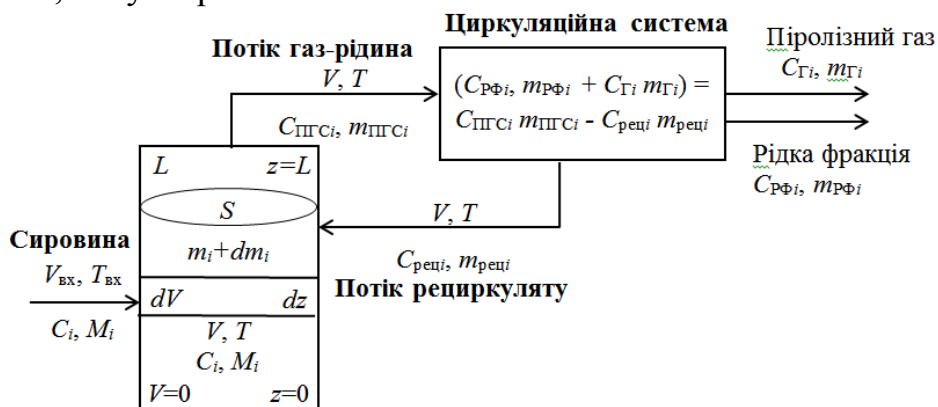


Рисунок 5 – Загальна принципіальна схема циркуляційного піролізу

На першому етапі моделювання термічної утилізації ТОВ описуються кінетичні закономірності процесу деструкції в реакторі, розраховуються значення констант

рівноваги та визначаються концентрацій основних компонентів газо-рідинного потоку вуглеводнів, що є продуктом піролізу відходів. Наступний етап - розрахунок повного матеріального балансу потоків парогазової суміші в технологічному обладнанні та моделювання фазової рівноваги, що встановлюється на контурах циркуляційної системи. Розрахунок здійснюється методом послідовних наближень.

Математичний запис процесу термічного розкладання органічної сировини представлено покомпонентним матеріальним балансом елементарної ячійки з об'ємом dV для малого проміжку часу dt для реактору ідеального витіснення. Індекс i це окремих компонент суміші відходів. Для цього використовуються прораховані значення концентрації та швидкості реакцій в результаті термічного перетворення.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Накопичення речовини} \\ i \text{ в об'ємі } dV \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Надходження речовини} \\ i \text{ в елементарну ячійку} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Витрата речовини } i \\ \text{в елементарній ячійці} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Зміна кількості} \\ \text{речовини } i \end{array} \right\}$$

Загальний вигляд матеріального балансу по всім утвореним фазам в реакторі під час процесу термічної утилізації органічних відходів за процесом циркуляційного піролізу представлено системою рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_i}{dt} = R_i - m_{\text{нПГС}i} + m_{\text{реци}} - m_{\text{втПГС}i} - m_{\text{ТЗ}i} \\ \frac{dM_{\text{ПГС}i} C_{\text{ПГС}i}}{dt} = R_{\Sigma\text{ПГС}i} + m_{\text{нПГС}i} C_{\text{нПГС}i} + m_{\text{рПГС}i} C_{\text{рПГС}i} + m_{\text{втПГС}i} C_{\text{втПГС}i} + m_{\text{ТЗПГС}i} C_{\text{ТЗПГС}i} \\ \frac{dM_{\text{р}i} C_{\text{р}i}}{dt} = R_{\Sigma\text{р}i} + m_{\text{реци}} C_{\text{реци}} \\ \frac{dM_{\text{ТЗ}i} C_{\text{ТЗ}i}}{dt} = R_{\Sigma\text{ТЗ}i} + m_{\text{ТЗ}i} C_{\text{ТЗ}i} + m_{\text{ТЗір}i} C_{\text{ТЗір}i} + m_{\text{ТЗіреци}} C_{\text{ТЗіреци}} \end{array} \right.$$

Моделювання процесу встановлення фазової рівноваги в піролізному циркуляційному обладнанні описано на основі методу Темкіна-Шварцмана, за яким визначаються теплоти реагуючих речовин в системі газ – рідина на контурах, технологічні параметри проведення процесу конденсації та рециркуляції в циркуляційній системі (встановлення фазової рівноваги), склад та масові, мольні частки проміжних та кінцевих продуктів в піролізному обладнанні.

В якості початкових даних розрахунку фазової рівноваги використано показники: рівноважні параметри, термодинамічні властивості, хімічний склад, що є результатами термодинамічних розрахунків, які проводилися на основі комп'ютерного моделювання за допомогою програмного комплексу ASTRA 4.

Використані рівняння дозволяють встановити вплив температури на зміну термодинамічних показників, а також встановити значення константи рівноваги, що характеризує процес встановлення фазової рівноваги

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dt - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dt$$

або

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_T^0}{T} - \Delta S_{298}^0 + \left(\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dt - \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dt \right).$$

Далі визначено склад та мольний потік рідкої та газової фази, що розділяються на контурах циркуляційної системи. Це дає можливість здійснювати розрахунок вмісту і розподілу гетероатомних сполук (кисне-, сірко- та азотовмісні) всередині процесу та у вихідних продуктах, що визначає екологічну безпеку процесу.

Розрахункове рівняння визначення складів рівноважних фаз отримано

шляхом спільного рішення рівняння матеріального балансу процесу конденсації та рециркуляції газо-рідинного потоку вуглеводнів та рівняння рівноважних фаз за вмістом ключового компонента i :

$$\begin{aligned} X'_i &= e' y'_{i1} + (1 - e') x'_{i1} \\ y'_{i1} &= K_{Pi} x'_{i1} \end{aligned}$$

де x'_i - мольна частка ключового компонента i в газі G ; e' та $(1 - e')$ - мольна доля відгону парів та рідкої фази відповідно; y'_{i1} та x'_{i1} - мольна частка ключового компоненту i газової фази G_1 та в рівноважній рідкій фазі F_1 ; K_{Pi} - константа фазової рівноваги ключового компоненту i .

Таким чином, застосування методів математичного моделювання дозволило оптимізувати та контролювати температурні режими для мінімізації вмісту шкідливих речовин в кінцевих продуктах термічної деструкції, а на етапі проектування промислового обладнання зменшення технологічних та матеріальних витрати за рахунок раціонального використання енергетичних ресурсів, а також забезпечити екологічну безпеку запропонованого процесу.

У четвертому розділі запропоновано схеми розробленого, спроектованого та виготовленого лабораторного та промислового устаткування. Експлуатація експериментальних установок дозволяє встановлювати технологічні показники процесу піролізу, який здійснюється в циклічному режимі (продуктивність 10 кг/цикл – ЕУ БЦП-14) та безперервному режимі (продуктивність 100 кг/добу – ЕКОПР 18Д, продуктивність 500 кг/добу – Екопір-БЦП, продуктивність 5 т/добу – БЦП-5). Представлено результати проведених натурних випробувань з інтенсифікації процесів термічної деструкції та отримання повного комплексу параметрів роботи обладнання, режими отримання товарної продукції та забезпечення екологічної безпеки.

Для експериментального визначення кінетичних характеристик термічного розкладання використано дані диференціального термогравіметричного аналізу (ТГА), при якому реєструвалась зміна маси зразка в залежності від часу. Для розрахунку енергії активації та передекспоненти за рівнянням Арреніуса проведено серію дослідів при різних температурах, що визначаються по краях температурного інтервалу проведення процесу. В результаті проведеного експерименту визначено константи швидкості k_1 , k_2 , k_3 для кожної стадії деструкції органічних відходів у реакторі циркуляційного піролізу та встановлено загальний час виходу на стаціонарний режим установок безперервної дії (рис. 6).

Одночасно йдуть три різних процеси деструкції з швидкостями, що різко відрізняються одна від одної: R_1 , R_2 і R_3 : після швидкого виділення летких домішок і низькомолекулярних речовин втрачається 15 – 20 % маси початкової речовини відходів, починається стадія I деструкції, що характеризується швидкістю R_1 , при чому втрачається 40 – 45 % маси відходів; при подальшій деструкції спостерігається II стадія зі швидкістю R_2 , в результаті 60 – 80 % втрати маси лінійно убуває, наближаючись до нуля.

Точка, в якій крива швидкості перетинає вісь абсцис, характеризує кінцеву точку карбонізації твердого залишку при заданій температурі. Це найповільніша – третя стадія деструкції, в результаті якої залишок відходів (10 – 20 %) зазнає

деструкції зі швидкістю R_3 з утворенням твердого залишку. Встановлені параметри: дозволяють зменшувати витрати палива на розігрів реактору та вчасно в автоматичному режимі переходити на обігрів реактора піролізним газом.

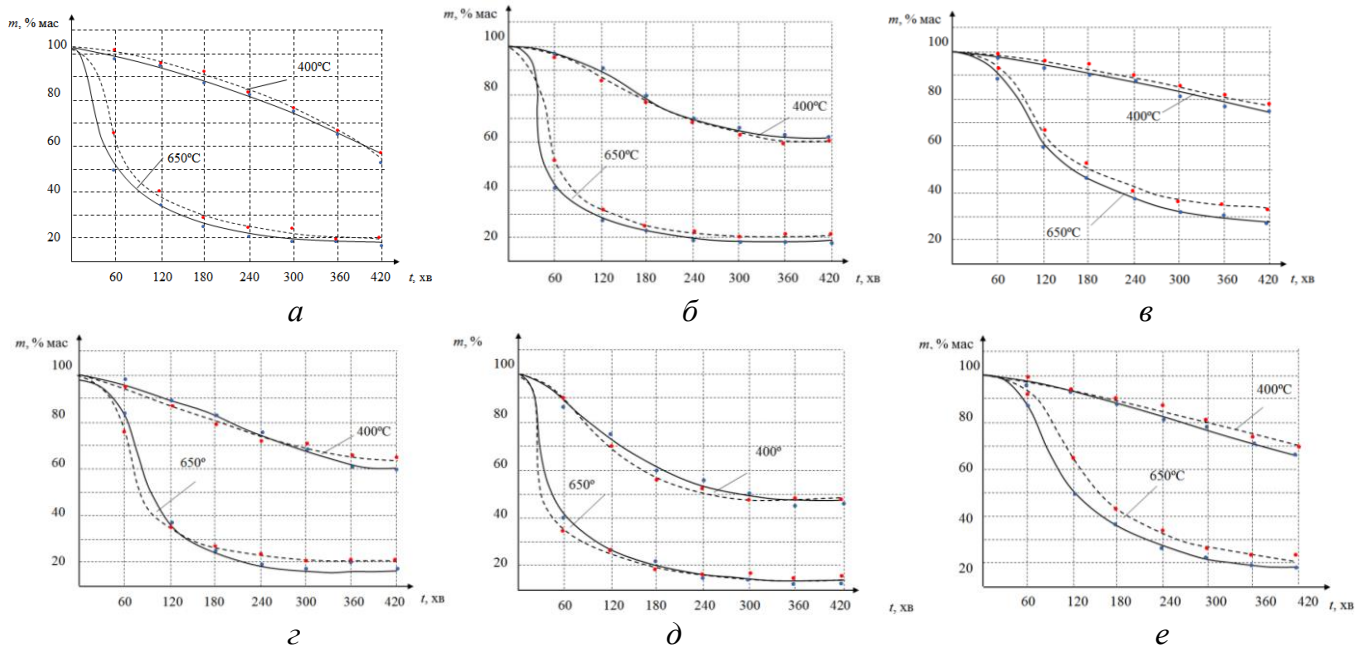


Рисунок 6 – Експериментальні ТГА (суцільні лінії) і розраховані (пунктирні лінії) криві компонентів досліджуваних сумішей: *a* – суміш ТОВ; *b* – суміш полімерних пакувальних відходів; *c* – суміш зношених автомобільних шин; *d* – шприці одноразові; *e* – суміш промислових полімерних відходів

● - точка досліджень експериментальним методом, ● - точка розрахунків теоретичним методом

Важливим елементом забезпечення екологічної безпеки є інтенсифікація процесів плавлення сировини, і, як наслідок, встановлення герметичності устаткування для запобігання виходу через отвори елементів конструкцій подачі відходів токсичних компонентів газової суміші, що є особливістю системи безперервного завантаження в реактор (рис. 12). Для цього запропоновано в процесі просування даних матеріалів створювати із них ущільнену технологічну пробку, яка герметично закриває реактор і виключає вихід газів в навколишнє середовище.

Переробка органічних матеріалів під тиском полягає в розм'якшенні сировини під дією зовнішнього нагріву реактора до в'язкотекучого стану. Розплавлена сировина при охолодженні твердіє, що становить проблему при наступних запусках установки, це накладає жорсткі вимоги не тільки до технологічної пробки, але і до конструкції пристрою, який сприяє утворенню цієї пробки. Розроблено і виготовлено ряд конструкцій вихідних насадок. Дослідження проводилися на установках Екопір-18 та Екопір БЦП. За методом кінцевих елементів в програмному комплексі ANSYS здійснено аналіз напруженого деформованого стану конструкції технологічної пробки. Досліджені конструкції усічених пірамід пристрою завантаження, коли менша їх основа з'єднана з реактором, а відходи подаються у газове середовище, не виключають проривання газу в навколишнє середовище під час безперервної подачі сировини. Це пояснюється тим, що прикладених зусиль гідроциліндром на стискання сировини

недостатньо для подолання стану пружних деформацій. В двох інших варіантах була встановлена мала конусність, в результаті газова суміш під дією тиску проривається через бункер в навколишнє середовище, що не забезпечує екологічну безпеку технологічного процесу. Запропоновано плунжерну систему подачі подрібнених твердих органічних відходів не в газове середовище реактора, а в розплав (рис. 7).

Для зменшення зусилля проштовхування попередньо утвореної технологічної пробки і створення нової пробки, вихідний наконечник у вигляді зрізаної піраміди розвернули на 180° і з'єднали більшу основу піраміди з реактором, а меншу - з плунжерною системою подачі сировини з конусністю 1:3.

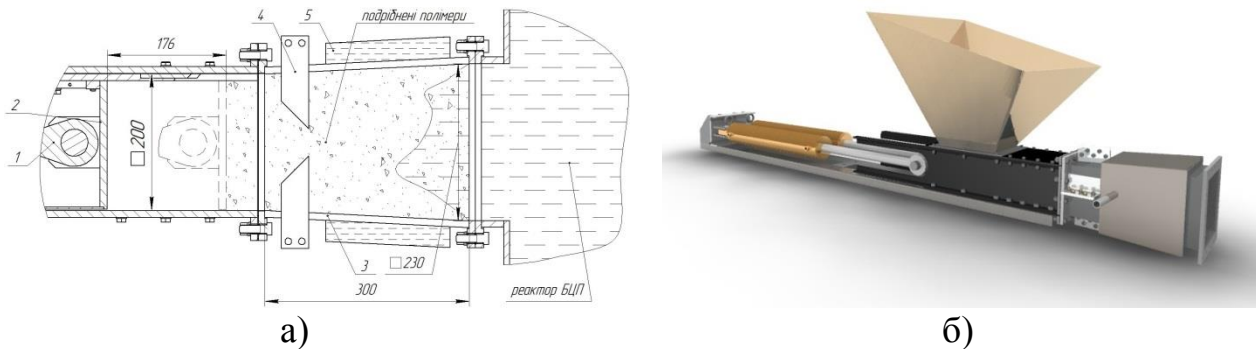


Рисунок 7 – Система подачі органічної сировини до рідкої фракції герметичного реактора, де а) – конструктивна схема побудови вихідної насадки у вигляді усіченої піраміди; б) – 3D модель плунжерної системи: 1 – гідроциліндр; 2 – передня плита поршня; 3 – конусна насадка; 4 – ножі, які подрібнюють; 5 – система охолодження

При розробці математичної моделі системи завантаження прийняті наступні обмеження: фракційний склад сировини – подрібнені полімери розміром $5 \times 2 \times 10$ мм, та гума - $5 \times 10 \times 5$ мм, при співвідношенні їх 5:1. Середня теплопровідність сировини, яка подається в реактор прийнята – $0,082$ Вт/мК; насипна щільність сировини в конусній насадці – $0,4 \times 10^3$ кг/м³; щільність розплавленої сировини – $1,05 \times 10^3$ кг/м³; середня теплопровідність розплавленого полімеру в реакторі прийнята – $0,35$ Вт/мК. Температура сировини на вході конусної насадки – 35°C ; температура розплавленого полімеру в реакторі і твердого залишку, який видаляється із реактора – 560°C ; температура на межі кристалізації полімеру – 280°C . Передбачається, що подрібнена сировина може бути представлена, як модель пружно – в'язкого тіла.

Досліджено три варіанти системи завантаження сировини в реактор (рис. 8), при зміні її стану по довжині піролізного реактора, при різних співвідношеннях продуктивності плунжерної системи $W_{\text{пу}}$ і піролізного реактора $W_{\text{р}}$: $W_{\text{пу}} = W_{\text{р}}$; $W_{\text{пу}} > W_{\text{р}}$; $W_{\text{пу}} < W_{\text{р}}$. Проведення моделювання процесу ущільнення технологічної пробки потребує сумісного розгляду математичних моделей стискаючого поршня плунжерної системи і процесу стискання даного середовища (рис. 9).

На рисунку є наступні позначення: А – границя між подрібненою сировиною і її склоподібним станом, при умові адіабатичного процесу; m_1 – маса поршня плунжерної системи; m_2 – маса подрібненої сировини, яка стискається в активній камері і подається в пасивну камеру конусної насадки; Р – тиск поршня плунжерної системи; $S_{\text{п}}$ - повний хід поршня плунжерної системи; x_1 – координата положення поршня; x_2 – координата положення стисненого середовища полімерів, або

пірокарбону; n_T – коефіцієнт демпфірування сировини або пірокарбону в пасивній камері; n_C – коефіцієнт пружності сировини в пасивній камері.

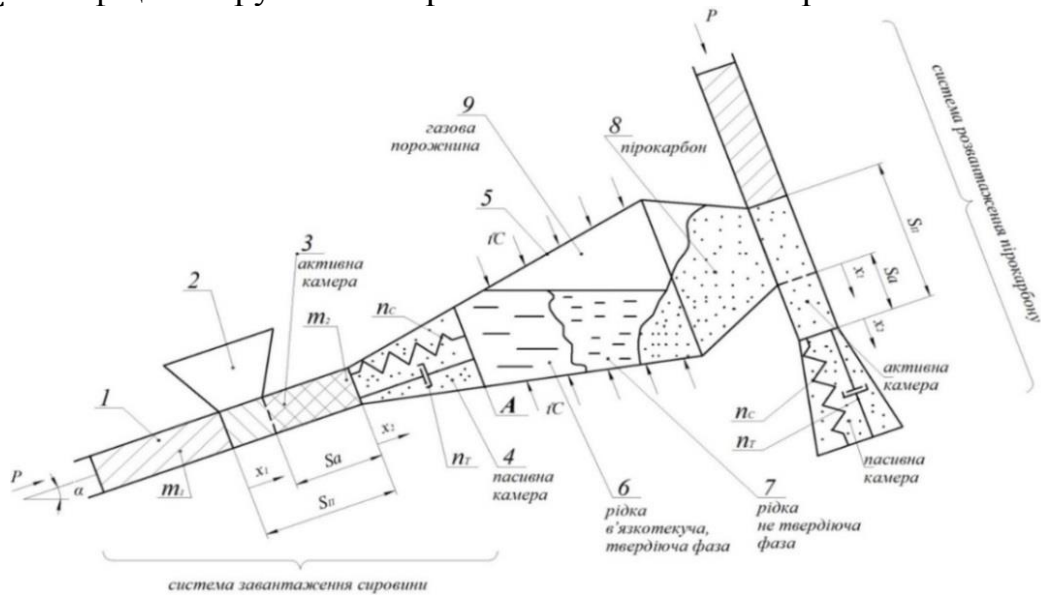


Рисунок 8 – Система безперервного завантаження сировини при різних фазах з використанням плунжерних систем: 1 – поршень плунжерної системи; 2 – бункер завантаження сировини; 3 – активна камера заповнена ущільненою сировиною; 4 – пасивна камера заповнена ущільненою сировиною, яка утворює технологічну пробку; 5 – піролізний реактор з зовнішнім обігрівом; 6 – рідка фаза розплавлених полімерів, в склоподібному стані, яка при охолодженні переходить в тверду фазу; 7 – рідка фаза розплаву, яка пройшла процес деструкції і яка при охолодженні не твердіє; 8 – твердий залишок; 9 – газова порожнина в піролізному реакторі

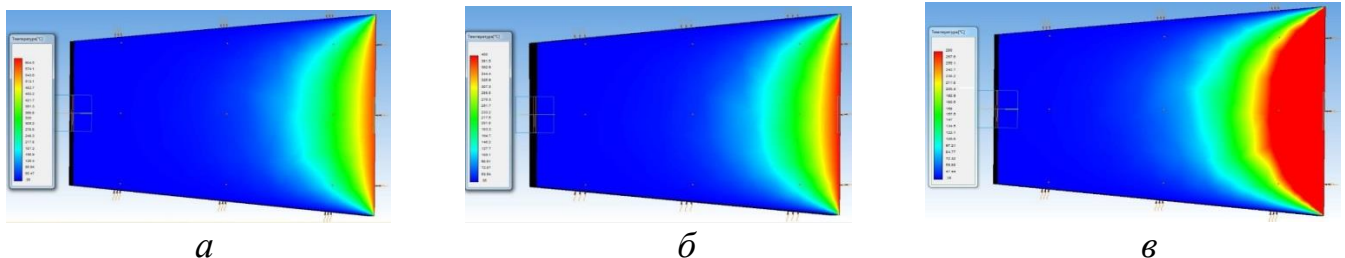


Рисунок 9 – Розподіл градієнтів температури в конусній насадці, яка заповнена твердою фазою подрібненої сировини з максимальною температурою а - 636°C, б - 400°C, в - 280°C в площині більшої основи зрізаного конусу насадки

Переміщення сировини можна описати диференціальними рівняннями:

$$\frac{d^2x_1}{d\tau^2} + \frac{\mu_1}{m_{\text{пр}}} \left(\frac{dx_1}{d\tau} - \frac{dx_2}{d\tau} \right) + \frac{k_1}{m_{\text{пр}}} (x_1 - x_2) = 0,$$

$$\frac{d^2x_2}{d\tau^2} - \frac{\mu_1}{m_2} \left(\frac{dx_1}{d\tau} - \frac{dx_2}{d\tau} \right) - \frac{k_1}{m_2} (x_1 - x_2) + \frac{k_1}{m_2} x_2 + \frac{\mu_1}{m_2} \frac{d_2}{d\tau} = 0,$$

де x_1 і x_2 – координати горизонтальних переміщень $m_{\text{пр}} = m_1 + m$ і m_2 ; k_1 – жорсткість пружного елемента системи.

Деформація маси сировини представлена як модель пружно – в'язкого тіла в активній і пасивній камерах і описується наступним рівнянням:

$$F = m \frac{d^2x(t)}{dt^2} + n_T \frac{dx(t)}{dt} + n_C \cdot x(t),$$

де F – тиск, який діє на подрібнені полімери, або гуму плунжерною системою; m – загальна маса сировини в активній і пасивній камерах і приєднаної маси розплаву полімерів в реакторі; x – висота стовпа сировини і розплаву; $n_T = f(\rho)$ і $n_C = f(\rho)$ – коефіцієнти демпфірування і пружності відповідно до функції щільності сировини; ρ – щільність сировини.

Надійність герметизації реактора при безперервній подачі твердих органічних відходів в основному залежить від інтенсивності охолодження конусної насадки і мало залежить від ущільнення сировини в середині насадки. Встановлено, що напруження, які виникають в шляхах сировини в процесі її ущільнення, мають зусилля $P = 1,0$ МПа, температура розплаву складає $520-530$ °С при температурі насадки 280 °С, внутрішній тиск поршня $1,25$ кг/см², що достатньо для унеможливлення потрапляння шкідливих речовин в робочу зону установки. Збільшувати зусилля стискання як сировини при безперервній подачі її в реактор, так і пірокарбону при його видаленні із реактора до $4,0$ МПа недоцільно, оскільки це приведе до ускладнення обладнання і підвищення матеріальних витрат.

Для вирішення проблеми забезпечення максимального заповнення піролізного реактора не подрібненими відходами (такі як цілі використані автомобільні шини) здійснюється моделювання процесу їх механічного стискання на етапі нагрівання сировини. Оскільки зазначені відходи мають порожнини заповненими киснем повітря, який в подальшому приймає участь в деструктивних перетвореннях, то доцільно застосувати спосіб, що виключає можливість зниження якісних характеристик та параметрів безпеки отриманих продуктів та процесу в цілому.

Завдання інтенсифікації утилізації відходів на основі піролізу спрямовані на досягнення максимального виходу ПГС, збільшення кількості відходів, що переробляються, скороченні часу деструкції та підвищенні продуктивності роботи реактора. Вони пов'язані з визначенням оптимальної сукупності режимних параметрів піролізного реактора, а саме ущільнення, теплопровідності й процесу розподілу температурного поля всередині піролізного реактора.

Здійснено розрахунок продуктивності реактора в процесі безперервного завантаження автошин та при їх стисканні в процесі піролізу та визначення величини оптимального тиску на автошини в реакторі. Розроблено фізичну модель процесу деформування при термічній деструкції і математичну модель їх динамічного ущільнення, що потребує спільного розгляду моделі рухомого поршня, який утворює ефект стискання, і процесу ущільнення суміші гуми і бортових кілець.

Під дією сили навантаження P досліджувана суміш стискається по висоті до $90 - 93\%$, при цьому висота матеріальної частини автошини зменшується до $7 - 10\%$ по відношенню до вихідної (рис. 10).

За допомогою програми COMSOL було проведено серію розрахунків для оцінювання точності складання математичної моделі та розробки рекомендацій зі збільшення продуктивності установки для утилізації автошин. Розрахунок здійснювався при різних значеннях максимальної щільності шматків автошин в нижній частині реактора, а саме: у варіанті 1 щільність складає 1080 кг/м³, у варіанті 2 - 1800 кг/м³.

В результаті розв'язання диференціального рівняння теплопровідності отримано наступні результати: у варіанті 2 максимальна теплопровідність в нижній

частині реактора складає $12,7 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, а у варіанті 1 - $0,18 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, що майже в 100 разів менше, порівняно з варіантом 2.

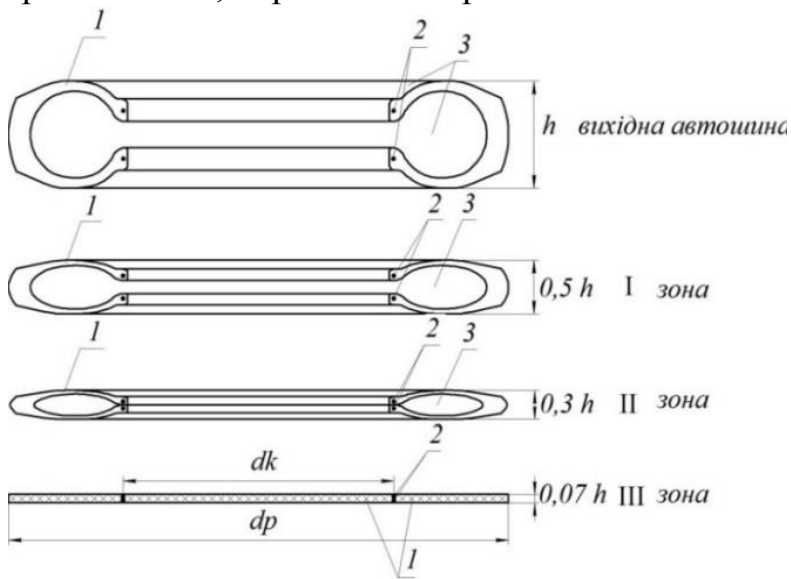


Рисунок 10 – Зміна форми і співвідношення компонентів автошин: 1 – гума автошини; 2 – бортові кільця; 3 – об’єм повітря та газів, dk – діаметр кільця, dp – діаметр реактора

продуктивність реактора порівняно мала і практично не збільшується (рис. 11, крива *a*). Тоді як при дії навантаження теплопровідність маси ущільнених автошин збільшується до значення $\lambda = 4,0\text{--}12,0 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. При цьому кількість автошин, які знаходяться при температурі піролізу в реакторі, збільшується і, відповідно, продуктивність реактора стрімко зростає (рис. 11, крива *б*). Загальний час перебування автошин в реакторі, складає 7,8 годин та, згідно з експериментальними даними, забезпечує 98 % видалення летких вуглеводнів з об’єму автошин. Визначено величину оптимального тиску на автошини в реакторі при максимальній температурі $580 \text{ }^\circ\text{C}$. Розрахункове зовнішнє навантаження коливається в межах $0,01\text{--}0,07 \text{ кг}/\text{см}^2$ при динамічній в’язкості термопластичної гуми $0,112 \text{ П}\cdot\text{с}$, що дає можливість зменшити час проведення процесу на 29%.

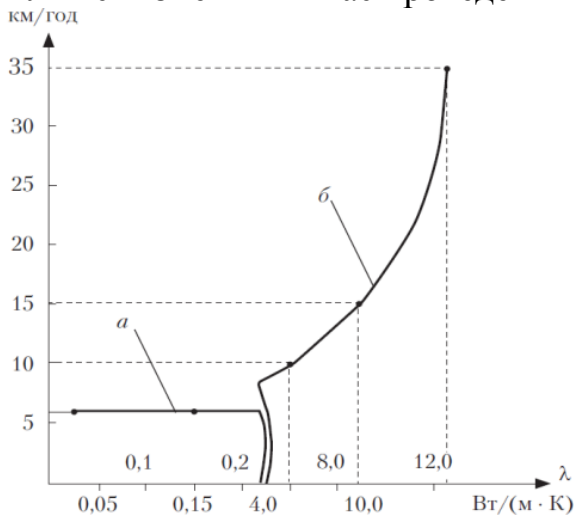


Рисунок 11 – Залежність продуктивності реактора піролізу безперервної дії від теплопровідності маси автошин за рахунок навантаження на них в процесі піролізу в заданих температурних режимах: *a* - крива продуктивності реактора при відсутності навантаження; *б* - крива продуктивності реактора при дії навантаження

При моделюванні об'ємної решітки, що утворена бортовими кільцями і металокордом, під дією навантаження визначено оптимальне геометричне несиметричне розташування цілих автошин відносно піролізного реактора, де діаметр реактора більший за діаметр автошин мінімум в 1,5 разів (рис. 8). При цьому автошини разом з бортовими кільцями зміщуються один відносно другого в горизонтальній площині.

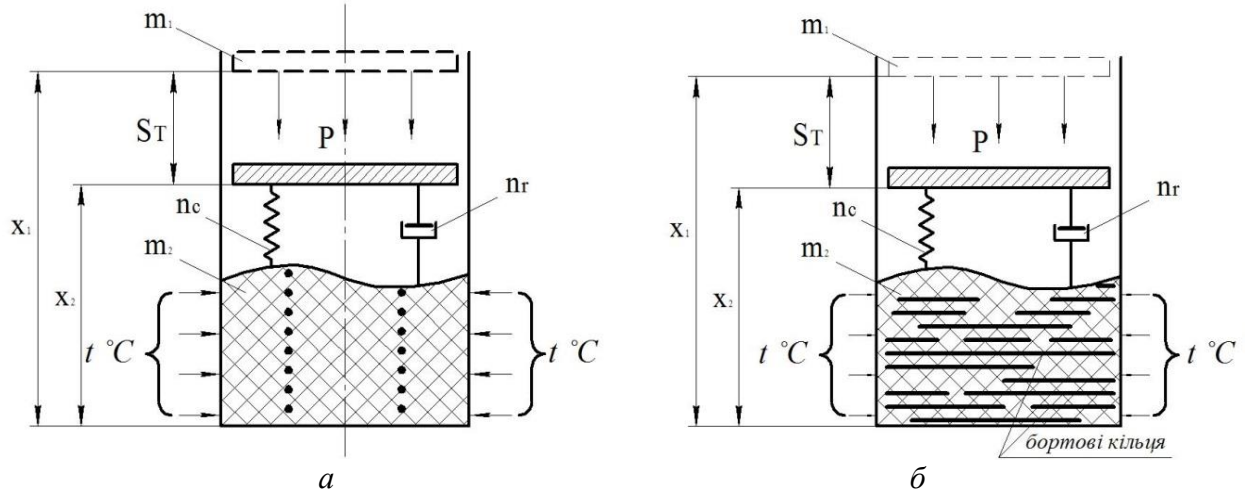


Рисунок 8 – Схема процесу стискання автошин в піролізному реакторі при розташування їх відносно корпусу реактора: а – симетричному; б – несиметричному

Загальна щільність маси автошин з урахуванням маси металевих бортових кілець різко збільшується, починаючи із температури 300°C (рис. 9). Виходячи з того, що відсоток металу з високою теплопровідністю по відношенню до гуми збільшується, то при несиметричній системі розташування автошин в реакторі це суттєво впливає на загальну теплопровідність в середині реактора та на енергоефективність процесу термодеструкції.

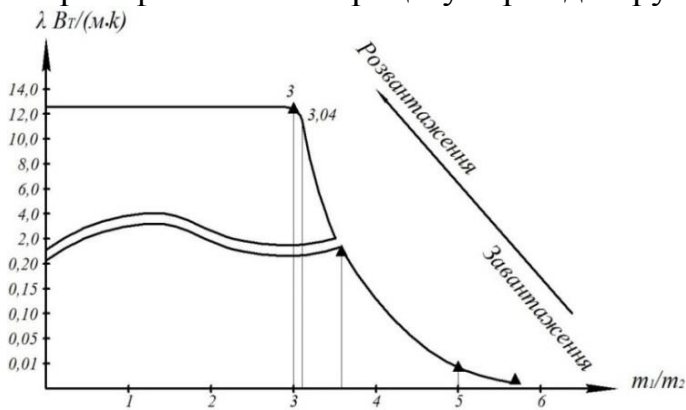


Рисунок 9 – Результати розрахунку загальної теплопровідності анізотропної несиметричної структури в залежності від об'ємної концентрації компонентів

значень теплопровідності з 1,8 Вт/(м·К) до 12,7 Вт/(м·К), що при коефіцієнті заповнення реактору до 98 % дає можливість оптимізувати конструктивні характеристики піролізного обладнання, а також зменшити кількість природніх

В нижній частині реактору вона різко збільшується за рахунок безпосереднього теплового контакту бортових кілець, які розташовані несиметрично по всій площі перетину реактора. В кінці третьої зони виходить в стаціонарний режим, якщо прийняти твердий залишок за 100% то, при цьому, пірокарбон буде складати – 75%, а металеві бортові кільця – 25%, залишок вуглеводнів в пірокарбоні не перевищує 2 – 3%, тому він не враховується при моделюванні процесу. Проведені теоретичні дослідження підтвердили збільшення

палив для розігріву реактора та підтримання процесу.

У п'ятому розділі здійснено дослідження даних при проектуванні комплексу та експериментальні дослідження утилізації відходів піролізним процесом, що дозволило провести комплексну оцінку рівнів екологічної небезпеки. Проведено ранжування загроз навколишньому середовищу за сформованими критеріями, встановлено ймовірності виникнення аварійних ситуацій обладнання та технологічного процесу. Оцінка проводилась за процедурою на базі експертного методу з включенням операції з усунення ймовірних некоректних рішень експертів. При цьому враховувались поставлені критерії: **1** - ймовірність виникнення тої чи іншої загрози навколишньому середовищу; **2** - очікувані наслідки від дії фактору; **3** - рівень якості впроваджених технічних або технологічних рішень щодо запобігання прояву цього фактору та кваліфікація експертів.

Встановлено за експертною оцінкою, що 1 та 2 критерії для загроз довшіллю є в 5 разів більш пріоритетними, ніж 3. Тобто рівень якості впроваджених технічних та технологічних рішень щодо запобігання впливу на довкілля має мінімальне значення. А для можливої аварійної ситуації найбільший пріоритет має ймовірність виникнення загрози навколишньому середовищу, яка в 3 рази перевищує показник ніж у другого критерію, та в 12 разів ніж у третього.

Результати оцінки факторів екологічної небезпеки та їх ранжування за рівнем небезпеки, проведене в програмному середовищі МАІ (рис. 10), дозволило виділити технологічні вузли та процеси (можливі потоки забруднюючих речовин в навколишнє середовище в процесі переробки відходів 7 основних и 13 найважливіших ймовірних аварійних ситуацій), які супроводжуються найбільшою (відносно один одного) небезпекою для навколишнього середовища.

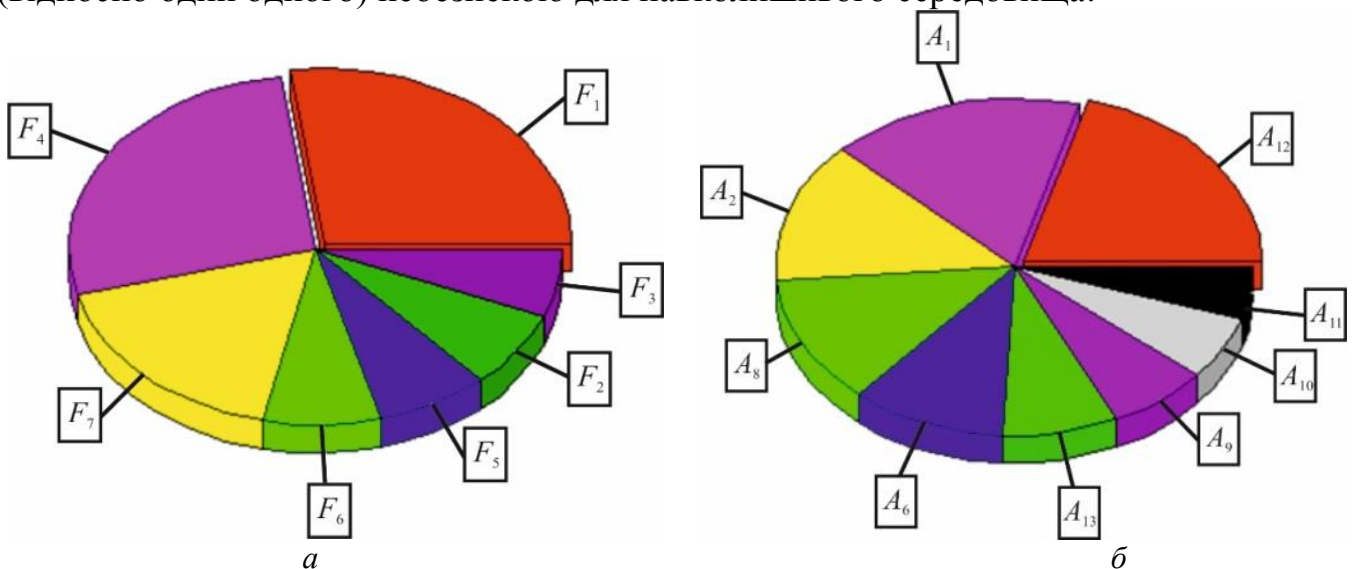


Рисунок 10 – Результати ранжування факторів екологічної небезпеки: *a* – для факторів негативного впливу на довкілля; *б* – для аварійних ситуацій

Ранжовані фактори встановлено по ступеню їх важливості від найбільших до найменших: надходження у повітря та робочу зону шкідливих димових газів – **F₁**; утворення різких запахів в процесі зберігання відходів – **F₄**; утворення стічних при зберіганні відходів – **F₇**; та такі аварійні ситуації: порушення герметичності фланцевих з'єднань на трубопроводах – **A₁₂**; вихід з ладу системи очистки димових

газів при сушці вологих побутових відходів – A_1 ; порушення герметичності в реакторі піролізу (втрати горючого піролізного газу) – A_2 ; порушення умов зберігання та транспортування палива (при підвищенні температури навколишнього середовища до температури загоряння) – A_8 .

Оцінка узгодженості експертів становила приблизно 3% (при допустимій 20%). Розроблено автоматизовану систему управління екологічними ризиками при здійсненні процесу утилізації твердих органічних відходів, яка включає багатокритеріальну оцінку факторів небезпеки (з врахуванням промислової, пожежної та екологічної небезпеки) для формування оптимальних технічних рішень і заходів, попереджуючих виникнення аварійних ситуацій та оптимізації методів управління ризиками в режимі «ON-LINE».

На рисунку 11 наведено результуючі оцінки та ранжування факторів небезпеки: для факторів впливу на довкілля (рис. 11, а) та для аварійних ситуацій (рис. 11, б).

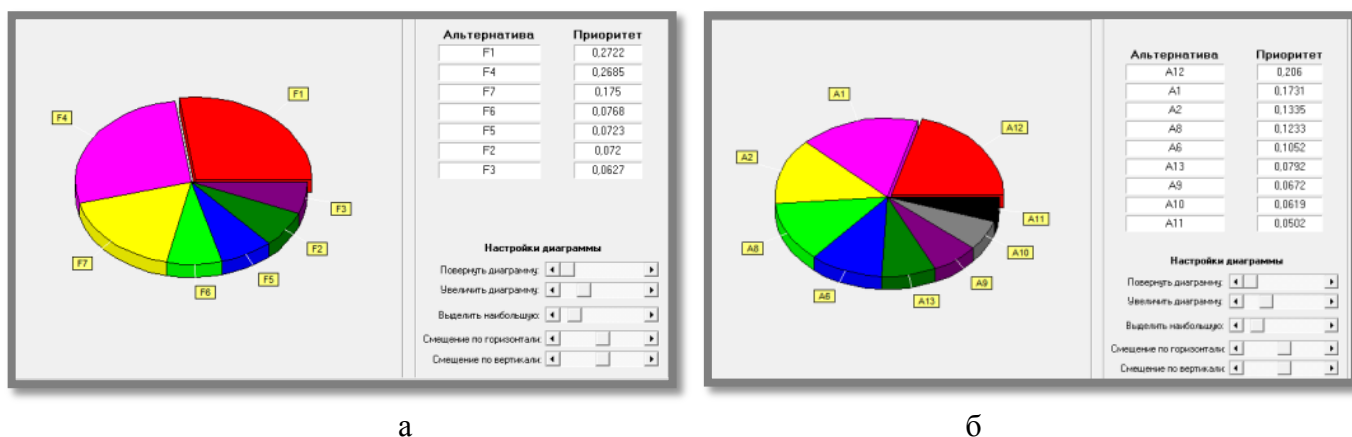


Рисунок 11 – Результати багатокритеріальної оцінки та ранжування факторів екологічної небезпеки, де а – для факторів впливу на навколишнє середовище (НС); б – для аварійних ситуацій

Визначено пріоритетність факторів впливу на довкілля та виникнення аварійної ситуації з урахуванням критеріїв виникнення: найбільш приваляючим фактором є потрапляння шкідливих компонентів димового та піролізного газів в робочу зону F_1 з пріоритетністю 0,27 та вихід зі строю системи очистки димових газів, що може привести до несанкціонованих викидів в навколишнє середовище токсичних газів A_{12} – пріоритетність 0,206.

Для забезпечення екологічної безпеки отриманих кінцевих вуглеводневих фракцій запропоновано використання розрахункового методу визначення вмісту гетероатомних сполук (сірковмісних, кисневмісних та азотовмісних компонентів), що дасть можливість попередити потрапляння небезпечних компонентів у кінцеві продукти, а також поліпшити їх якість за рахунок варіювання компонентним складом. Із застосуванням математичної моделі встановлено залежності параметрів фазорозділення парогазової суміші від температурного режиму контурів (за рахунок різниці температур кипіння та конденсації) (встановлено матеріальний баланс потоків), а також перерозподіл таких компонентів в окремих контурах за їх масовими частками. Зокрема при деструкції суміші полімерних відходів: для першого контуру за температури 348-355 С° конденсується 39 % нелетких

компонентів у вигляді рідкої фракції з масовою часткою гетероатомних компонентів 1,16 % (мас.) від загальної суми сполук, що містяться в первинній парогазовій суміші; для другого за температури 239-245 С° від парогазової фази, що надійшла з першого контуру відділяється 43 % рідкої фракції з масовою часткою гетероатомних компонентів 0,778 % (мас.); для третього за температури 138-142 С° від газової фази, що надійшла з другого контуру відокремлюється 48 % рідкої фракції з масовою часткою гетероатомних компонентів 0,995 % (мас.). Таким чином, у кінцевих продуктах екологічно прийняттого піролізного процесу досягається вміст гетероатомних компонентів - 0,279 % (мас.) у піролізному газі (тобто кисневмісних - 0,180 %, сірковмісних - 0,033%, та азотовмісних – 0,066%) та 0,260 % (мас.) у рідкій товарній фракції (з них: кисневмісних - 0,167 %, сірковмісних - 0,031%, та азотовмісних – 0,062%),

При деструкції відходів зношених автошин розподілення наступне: для першого контуру за температури 360-365 С° конденсується 43 % нелетких компонентів у вигляді рідкої фракції з масовою часткою гетероатомних компонентів 2,11% (мас.) від загальної суми сполук, що містяться в первинній парогазовій суміші; для другого за температури 245 С° від парогазової фази, що надійшла з першого контуру відділяється 50,8 % рідкої фракції з масовою часткою гетероатомних компонентів 1,074 % (мас.); для третього за температури 165-170 С° від газової фази, що надійшла з другого контуру відокремлюється 27 % рідкої фракції з масовою часткою гетероатомних компонентів 0,448 % (мас.). Таким чином, у кінцевих продуктах екологічно прийняттого піролізного процесу досягається вміст гетероатомних компонентів - 0,271 % (мас.) у піролізному газі (тобто кисневмісних - 0,01 %, сірковмісних - 0,279%, та азотовмісних – 0,01%) та 0,243 % (мас.) у рідкій товарній фракції (з них: кисневмісних - 0,01 %, сірковмісних - 0,223%, та азотовмісних – 0,01%). Зазначені показники не перевищують значень гранично-допустимих концентрацій вказаних речовин для природного газу та дизельного пального, що дає підстави стверджувати про екологічну безпеку під час їх використання. Це підтверджено експериментальними випробуваннями. Розбіжність значень, отриманих методами фізико-хімічного аналізу, корелюється з даними теоретичних розрахунків та становить 7 %, що підтверджує адекватність розробленої моделі.

При дослідженні впливу температурних показників на склад вихідних продуктів важливим параметром також являється температура ПГС на виході з третього контуру циркуляційної системи $T_{вих}$, яка визначає консистенцію і склад вихідного піролізного палива (від легкої фракції до мазуту). Отримана рідка фракція для досліджень відбиралась при різних температурних режимах трьохконтурної циркуляційної системи та досліджувалась хроматографічним методом.

Експерименти та відбір проб проводились при різній тривалості процесу термічної деструкції в реакторі 2 год. 25 хв., 3 год.05 хв. та після 3 год.45 хв. від початку проведення піролізного процесу.

Для візуальної оцінки залежності концентрації вуглеводів від температур на виході з циркуляційної системи та тривалості процесу для досліджуваної суміші на рисунках 12 а, б. представлено об'ємні графіки.

Концентрація ізоалканів, циклоалканів та дієнів в діапазоні температур 100-

165°C змінюється не істотно і в подальшому приймаємо, що вони є стабільні при зміні температури $T_{\text{вих}}$ та тривалості процесу. Концентрація нормальних парафінів (н-алканів) різко зростає зі збільшенням температури до 160°C. Найбільша кількість неграничних вуглеводнів (алкенів) утворюється при температурі 100°C, зі збільшенням температури до 124°C їх концентрація різко зменшується, а при досягненні температури $T_{\text{вих}}=150^\circ\text{C}$, кількість алкенів збільшується та стабілізується. Утворення ароматичних вуглеводнів (аренів) в процесі змінюється не істотно, а при температурі $T_{\text{вих}}=160^\circ\text{C}$ концентрація їх різко збільшується, а потім поступово зменшується. Концентрація н-алканів різко збільшується до 100 хв., потім спостерігається їх різке зменшення до 145 хв., далі їх кількість починає знову зростати. Концентрація алкенів різко збільшується до 145 хв., а далі стабілізується. Концентрація аренів різко зменшується до 145 хв., далі стабілізується до 165 хв, а потім різко зростає.

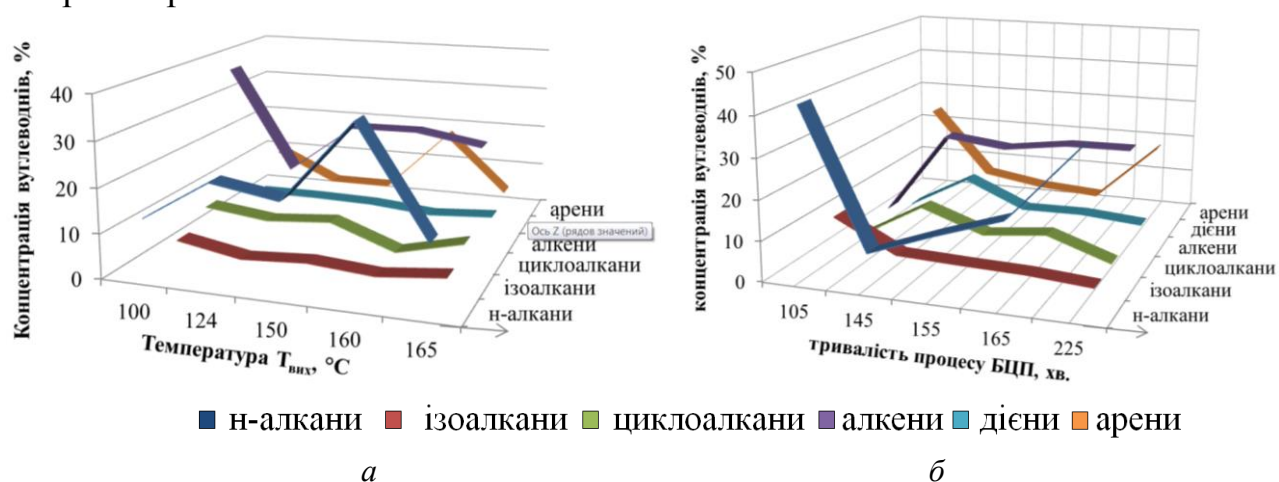


Рисунок 12 – Об'ємний графік залежності концентрації вуглеводнів від *а* – температури третього контуру, *б* – тривалості процесу

Саме за рахунок можливості змінювати склад одержаного рідкого продукту можливо отримувати модифікацію рідких вуглеводнів бажаного складу, які відповідають нормам дизельного палива (таблиця 1). Також досягається можливість моделювати вміст компонентів порівняно з рідинами стандартного процесу піролізу: знизити кількість парафінових вуглеводнів до 2%, підвищити вміст нафтоєвих - 39% та ароматичних вуглеводнів 25%, що покращує енергетичну складову кінцевої рідкої фракції як товарної продукції.

Фракційний склад визначають для виявлення вуглеводневого складу палива, при цьому відзначають температуру початку википання, температуру випаровування 10, 50, 90 % фракції і кінця кипіння. Встановлено, що температура випаровування 10% рідкої фракції піролізного процесу складає 50 °C, а 50% - 86 °C. Це свідчить про середній вміст легких вуглеводнів у паливі. Тобто використання рідкого продукту в якості палива при низьких температурах не повинно викликати труднощів при запуску двигуна, і може зменшити час прогріву. Температура википання 90% і температура кінця кипіння характеризують повноту випаровування палива - для рідкого продукту складають 192 та 253 °C відповідно, що перевищує стандартні вимоги для дизельних палив (90% випаровується при температурі 190°C, кінець кипіння - 215°C), але для мазутів (температура википання 90% дорівнює 240

°С, кінець – 292 °С), температурні режими не перевищуються.

Таблиця 1 – Вуглеводневий склад бензинових фракцій різних процесів переробки нафти та рідкий продукт циркуляційного піролізу

Бензини	Склад вуглеводнів			
	Арени	Циклоалкани	Алкани	Алкени
Прямогонний бензин з				
- Татарської нафти	3-10	20-30	60-80	1-2
- Західносибірської нафти	7-12	22-35	55-70	1-2
- Бакинської нафти	2-10	40-65	25-50	-
Каталітичний риформінг				
- м'якого режиму	40-50	50-60		1-2
- жорсткого режиму	60-70	30-38		1-2
Бензин термічного крекінгу	15-35	50-60		15-25
Бензин коксування	20-25	25-35		45-60
Рідина піролізу стандартного	45...60	10...18		20...28
Рідкий продукт циркуляційного піролізу*	3-18	1-10	8-37	14-38

* усереднені дані взяті при різних вищевказаних модифікаціях рідкого продукту піролізного циркуляційного процесу

При порівнянні продукту зі стандартними вуглеводневими паливами (таблиця 2), спостерігається різниця між показниками температури спалаху, температури застигання та вмістом механічних домішок. Низька температура спалаху свідчить про високий ступінь пожежонебезпечності і вибухонебезпечності легкої рідкої фракції і вказує на високий вміст легколетких фракцій, тобто дана фракція має недовгостроковий термін зберігання.

Таблиця 2 – Характеристика фізичних показників рідкої фракції порівняно з дизельним паливом літнім за ДСТУ 3868-99

Назва характеристики	Рідка фракція (суміш №1)	Дизельне паливо Л
Густина за температури 20 °С, кг/м ³	737,6	840
Кінематична в'язкість при 50°С, мм ² /с	4,2	8 – 16 (для мазутів)
Температура спалаху у відкритому тиглі	24	40
Температура застигання, °С	<-47	-10
Вміст сірки, %	0,03	0,05 – 0,01
Вміст механічних домішок, %	0,01	Відсутні
Вміст води, %	0,09	Сліди
Зольність, %	<0,01	0,01

Використання рідкого продукту у якості палива в двигунах та енергетичних установках можливе, але продукт потребує стабілізації за вказаними показниками. Вимоги, що пред'являються до якості котельного палива, встановлюють найбільш сприятливі умови застосування одержаної рідкої фракції і визначаються такими показниками якості як в'язкість, вміст сірки, теплота згорання, температура

застигання та спалаху, зольність, вміст домішок і води. Слід відмітити, що при відповідних режимах можна одержувати більш важку рідку фракцію з температурою спалаху до 57°C, що спрощує умови зберігання її відповідно до умов пожежної безпеки.

В результаті досліджень продуктів піролізу досліджуваних сумішей за розробленими оригінальними методиками отримані результати показали наявність токсичних сполук металів в пробах рідкого залишку продуктів циркуляційного піролізу (табл. 3). Вміст Cu, Zn, Ni не відповідає нормативам для дизельного палива, проте задовольняє вимогам для палива нафтового (мазут). Потрібно проводити жорсткий та постійний контроль концентрацій цих металів в отриманих продуктах.

У результаті аналізу твердої фракції на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115-М1 підтвердилася наявність Fe, Cu, Ni, Mg. Також виявлені сліди Pb і Al, проте в твердому залишку відсутній V. Установлена концентрація міді, яка дорівнює 0,117 мг/дм³, не перевищує встановлені ГДК у ґрунті. Концентрації інших металів не перевищують значення ГДК та відповідають СанПін 4630–88.

Відсутність у складі отриманого газу сірководню, смоли та пилу свідчить про екологічну безпеку отриманого продукту. Наявність водню свідчить про високу теплотворну здатність альтернативного палива, але надмірний його вміст може призвести до утворення вибухонебезпечної суміші з повітрям.

Таблиця 3 – Вміст токсичних сполук металів у рідкій фракції, отриманій методом піролізу (n – кількість дослідів)

Компоненти	Концентрація у пробі №1, мг/л n=3	Концентрація у пробі №2, мг/л n=3	Результати (за відношенням до ДСТУ 3868-99 «Паливо дизельне»)	Результати (за відношенням до ДСТУ 4058-2001 «Паливо нафтове. Мазут»)
Мідь	0,14	<0,1	не відповідає	відповідає
Свинець	не виявлено	<0,1	відповідає	відповідає
Цинк	< 0,1	0,17	не відповідає	відповідає
Нікель	0,21	0,22	не відповідає	відповідає
Кобальт	не виявлено	не виявлено	відповідає	відповідає

Для підтвердження екологічної чистоти використання отриманих рідких та газоподібних продуктів в якості альтернативного палива у теплових, енергетичних установках та іншій техніці було проведено теоретичний розрахунок викиду NO₂ при їх спалюванні у тепловій установці та підтвердження експериментальними даними. Як приклад теплової установки був обраний водогрійний водотрубний промисловий котел серії КВГ(М) – 4,65, розміщений у котельній НУК ім. адм. Макарова. Проведені теоретичні розрахунки викидів при спалюванні та отримані експериментальні дані не перевищують норми ГДК (ГДК для природного газу та мазуту – 300 мг/м³; концентрація NO₂ у пірогазі та рідкій фракції – 150 і 200 мг/м³ відповідно).

У шостому розділі наведені напрямки використання результатів досліджень,

які засновані на впровадженні піролізного устаткування в промислове виробництво для масової утилізації твердих органічних відходів. Установа БЦП-5 має продуктивність по сировині 5000 кг на добу (рис. 13).

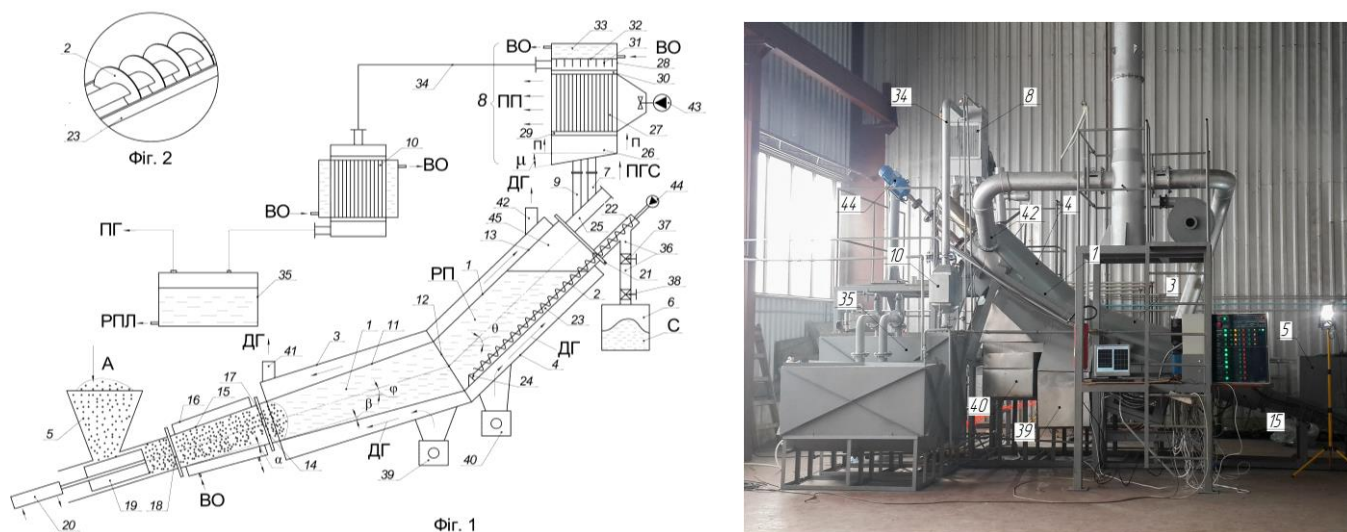


Рисунок 13 – Схема та загальний вигляд промислового зразка піролізної установки БЦП-5

Проведені натурні дослідження підтвердили встановлені параметри роботи установки для досліджуваної суміші №6: час виходу обладнання на встановлений робочий режим 90-95 хв., кількість отриманих продуктів в перерахунку на 1 кг сировини – рідкого продукту 62%, газового продукту 22% та пірокарбону 16%, температурні показники циркуляційної системи – 1 контур – 345 °С; 2 контур – 230 °С; 1 контур – 135 °С.

За результатами узагальнення результатів досліджень розроблено конструкторську документацію на лабораторні та дослідно-промислові зразки піролізного обладнання, технічні умови ТУ У 28.9-36487146-001:2016 – Установки піролізні від 08.12.2016р., регламенти роботи та паспорт устаткування, технічні рекомендації для промислового здійснення утилізації ТОВ методом екологічно прийняттого піролізного процесу з мінімізацією негативного впливу на навколишнє середовище.

Недоліки існуючих методів переробки твердих побутових відходів, які включають різні компоненти з різними фізико-хімічними характеристиками, потребували принципово нового підходу до створення універсальної технології. Розроблено новий спосіб двостадійного процесу, який отримав назву технологія «екопірогенезису» (ЕПГ), яка об'єднала два процеси в одну технологічну лінію, в якій відходи першого класу, в основі яких полімерні речовини, з низькою вологістю направляються по лінії екологічно прийняттого піролізного процесу, а відходи другого класу, в основі яких полімери природнього походження – целюлоза, лігнін з високою вологістю, направляються на спеціальну лінію газифікації, при цьому, вихідні компоненти однієї лінії використовуються як сировина в другій (рис. 14).

Стрілками позначено потоки: В – подача сухої сировини; М, М1, М2 – вихід газової суміші широких фракцій до багатоконтурної циркуляційної системи; МЛ – вихід газової суміші легких фракцій до вихідного конденсатора; N1, N2, N3 –

піролізного процесу в складі котельних мікрорайону з використанням отриманого альтернативного палива (рис. 15), отриманого при термічній деструкції твердих побутових органічних відходів, відходів автошин, деревини з лісопаркової зони, опалого листя.

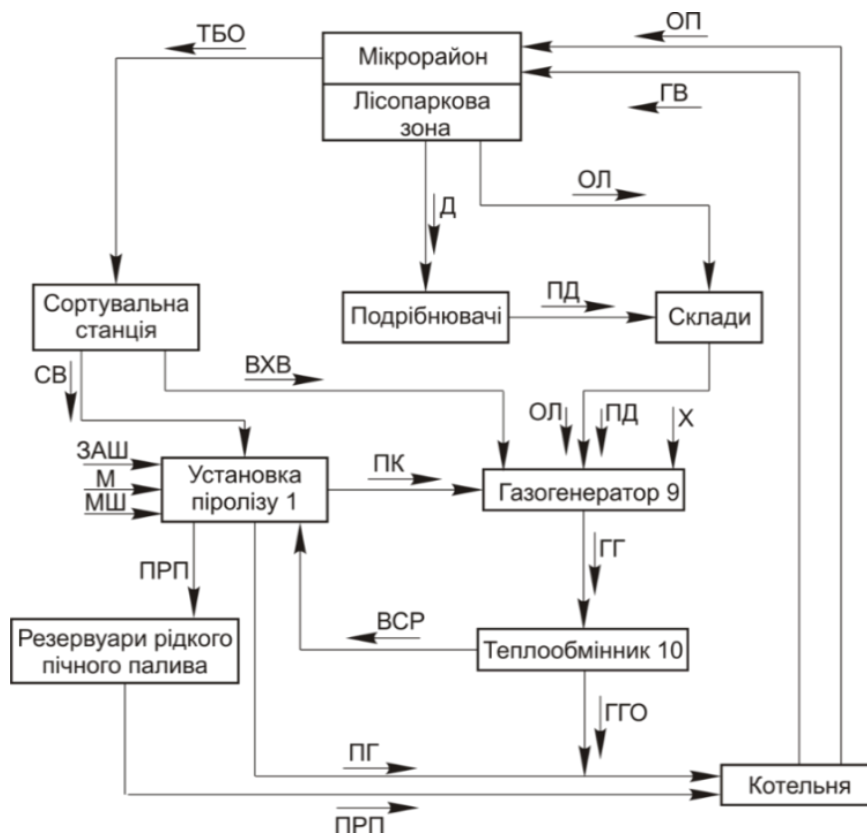


Рисунок 15 – Блок схема інфраструктури мікрорайону з потоками органічних відходів та установками для їх утилізації з одержанням альтернативних палив і спалювання їх в котельні

Виходячи з сезонності тепlopостачання мікрорайону і алгоритму використання альтернативних видів палива, передбачається вироблення необхідного об'єму генераторного газу отриманого з частини вологих відходів з всієї маси побутового сміття для гарячого водопостачання, тоді як рідке піролізне паливо і частина деревних відходів в літній період накопичується і використовується для покриття пікових теплових навантажень, як в літній, так і в зимовий період.

При використанні досягнутих параметрів інтенсифікації можливо встановлення піролізного обладнання для населеного пункту 400 тис. населення без використання процесів накопичення та захоронення. За умов утворення 1 людиною 280, 5 кг відходів на рік, загальна кількість відходів складе 112,2 млн. кг. Тому при потужності установки в 25 т/добу можливо забезпечити місто переробними установками кількістю 12 од. в повному обсязі та вирішити питання енергонезалежності за рахунок реалізації отриманих палив.

ВИСНОВКИ

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, в якій наведено розв'язання актуальної наукової проблеми розвитку наукових основ екологічно прийнятної піролізної технології утилізації твердих органічних відходів мінімізації

шкідливого впливу на довкілля, що враховує особливості термічної деструкції відходів з одержанням товарної продукції. При цьому було одержано результати, які наведено нижче:

1. За результатами аналізу сучасного стану нормативних та статистичних матеріалів з питань поводження з твердими органічними відходами встановлені небезпечні обсяги їх утворення, шкідливі наслідки для всіх компонентів довкілля й здоров'я населення від функціонування об'єктів накопичення та утилізації відходів (у тому числі процесів та умов здійснення їх термічної утилізації).

2. Визначено поняття «екологічно прийняттого піролізного процесу» - як процес утилізації твердих органічних відходів методом циркуляційного піролізу, під час проведення якого та при використанні його кінцевого продукту, небезпечні речовини не потрапляють в атмосферне повітря, ґрунти та водні об'єкти та не накопичуються в них у концентраціях, що призводять до деградації довкілля та погіршення здоров'я людей.

3. При проведенні аналізу термодинамічної ймовірності проходження реакцій деструкції отримано значення вільної енергії Гіббса, розроблено кінетичну модель термічного розкладання багатокomпонентної суміші органічних відходів з урахуванням етапів деструкційних перетворень у реакторі. Складено систему диференціальних рівнянь швидкості перетворення для різних компонентів органічної сировини, яка дає можливість визначати розрахункові кінетичні та активаційні параметри моделі деструкції, які дозволяють вирішувати задачі прогнозування та оптимізації температурних умов проведення процесу, а також керування якістю кінцевих продуктів. Теоретична модель підтверджена експериментально за допомогою диференціального термогравіметричного аналізу, що визначає основні закономірності зміни маси компонентів відходів від часу їх деструкції, похибка отриманих експериментальних та розрахункових даних не перевищує 7-8 %.

4. Змодельовано технологічні процеси циркуляції проміжних продуктів піролізу твердих органічних відходів з визначенням температурних параметрів здійснення процесу деструкції на контурах охолодження для попередження забруднення навколишнього середовища шляхом перерозподілу гетероатомних компонентів в окремих контурах за їх масовими частками. Встановлено, що у кінцевих продуктах екологічно прийняттого піролізного процесу вміст гетероатомних компонентів складає 0,279-0,29 % (мас.) у піролізному газі та 0,24-0,26 % (мас.) у рідкій фракції, що на 20 % знижено від продуктів процесу стандартного піролізу, та припустимо для використання в якості товарного енергетичного продукту.

5. Проведені теоретичні дослідження загальної теплопровідності всередині маси відходів при додатковій дії стискання довели, що максимально наближеним до реалістичних умов є варіант з несиметричним розташуванням цілих автошин в піролізному реакторі при якому забезпечується збільшення значень теплопровідності з 1,8 Вт/(м·К) до 12,7 Вт/(м·К). При моделюванні визначено раціональне розташування автошин відносно піролізного реактора - діаметр реактора має бути більший за діаметр автошин мінімум в 1,5 раза. Це дозволить досягти коефіцієнту заповнення реактору до 98 %, тим самим оптимізувати

конструктивні характеристики піролізного обладнання.

6. Шляхом контролю встановлених технологічних параметрів процесу визначено вміст компонентів кінцевих продуктів утилізації порівняно з рідкими продуктами стандартного процесу піролізу: знижено кількість парафінових вуглеводнів до 2%, підвищено вміст нафтових – до 39% та ароматичних вуглеводнів до 25%, що покращує енергетичну складову кінцевої рідкої фракції як товарної продукції. При порівнянні рідкого продукту зі стандартними вуглеводневими паливами, спостерігаються підвищені показники температури спалаху, температури застигання та вмісту механічних домішок. Це негативно впливає на використання в двигунах та енергетичних установках. При відповідних режимах можна одержувати більш важку рідку фракцію з температурою спалаху до 57°C, що спрощує умови її зберігання і використання у якості котельного палива відповідно до умов пожежної безпеки.

7. Для дослідження ефективності герметизації реактора, який працює в безперервному режимі, було промодельовано, розраховано, розроблено і виготовлено ряд конструкцій вихідних насадок, які забезпечують утворення на виході плунжерної системи технологічної відновлювальної пробки із відходів, які подаються. За допомогою стиснення технологічної пробки забезпечуватиметься необхідна герметичність реактора та екологічна безпека навколишнього робочого середовища. Виявлено принципову залежність протидії технологічної пробки внутрішньому тиску в реакторі і зусиль проштовхування пробки від конфігурації та розташування зрізаного конусу вихідного наконечника. Встановлено, що напруження, які виникають в шляхах сировини в процесі її ущільнення мають зусилля $P = 1,0$ МПа, температура розплаву складає 520-530 °С при температурі насадки 280°C, внутрішній тиск поршня 1,25 кг/см², що достатньо для унеможливлення потрапляння шкідливих речовин в робочу зону установки.

8. Окреслено фактори екологічної небезпеки при роботі установок з утилізації відходів за піролізним процесом, визначено основні ймовірні аварійні ситуації. Досліджено характер їх впливу та методи зменшення загрози навколишньому середовищу. Розроблено автоматизовану систему управління екологічними ризиками при здійсненні процесу утилізації відходів піролізним процесом, яка включає багатокритеріальну оцінку факторів небезпеки (з врахуванням промислової, пожежної та екологічної небезпеки) для формування оптимальних технічних рішень і заходів попереджуючих виникнення аварійних ситуацій та оптимізації методів управління ризиками.

9. Розроблено методики визначення токсичних сполук металів в кінцевих рідкому та твердому продуктах. Отримані результати показали наявність сполук в пробах рідкого залишку продуктів піролізу суміші полімерів. Вміст Cu, Zn, Ni не відповідає нормативам для дизельного палива, проте задовольняє вимогам для палива нафтового (мазут), тому потрібно проводити жорсткий та постійний контроль концентрацій цих сполук металів. У результаті аналізу твердої фракції підтвердилася наявність Fe, Cu, Ni, Mg. Установлені концентрації не перевищують значення ГДК та відповідають нормам СанПін 4630 – 88.

10. Для підтвердження екологічної чистоти використання отриманих рідких та газоподібних продуктів в якості альтернативного палива у теплових,

енергетичних установках виконаний теоретичний розрахунок викиду NO_2 при їх спалюванні у водогрійному котлі КВГ(М) – 4,65, Проведені теоретичні розрахунки викидів при спалюванні та отримані експериментальні дані не перевищують норми ГДК (ГДК для природного газу та мазуту – 300 мг/м^3 ; концентрація NO_2 у пірогазі та рідкій фракції – 150 і 200 мг/м^3 відповідно).

11. Розроблено, запатентовано та впроваджено в Чеській республіці піролізне устаткування для промислової утилізації ТОВ. Установа БЦП – 5 (з продуктивністю по сировині 5000 кг на добу) призначена для термічної утилізації твердих органічних відходів автомобільної промисловості з отриманням корисних рідких та газоподібних продуктів, які використовуються як альтернативні види палива. Проведені натурні дослідження підтвердили встановлені параметри роботи устаткування: час виходу обладнання на сталий робочий режим 90-95 хв., кількість отриманих продуктів в перерахунку на 1 кг сировини – рідкого продукту 62%, газового продукту 22% та пірокарбону 16%, температурні показники циркуляційної системи – 1 контур – $345 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 контур – $230 \text{ }^\circ\text{C}$; 1 контур – $135 \text{ }^\circ\text{C}$.

12. Розроблено та запатентовано новий спосіб двостадійного процесу, який отримав назву технологія «екопірогенезису» (ЕПГ). Він об'єднав два процеси в одну технологічну лінію, в якій відходи першого класу (в основі яких полімерні речовини, гума) направляються по лінії екологічно прийнятного піролізного процесу, а відходи другого класу (в основі яких харчові відходи) направляються на спеціальну лінію газифікації, при цьому, вихідні компоненти однієї лінії використовуються як сировина в іншій. Таке поєднання процесів дозволить проводити процес утилізації всіх твердих органічних відходів населеного пункту, сортуючи їх тільки за показником вологості. Це дозволить збільшувати об'єми перероблених відходів та отриманих продуктів для власних потреб або вироблення електроенергії в дизельних або газотурбінних електростанціях, використовувати потоки для збільшення енергетичних показників обладнання. Розроблено рекомендації для впровадження екопірогенезису в складі котельних мікрорайону з використанням отриманого альтернативного палива при термічній деструкції твердих побутових органічних відходів, відходів автошин, деревини з лісопаркової зони, опалого листя та подібних.

13. За результатами узагальнення власних досліджень розроблено конструкторську документацію на лабораторні та промисловий зразки піролізного обладнання, зареєстровано технічні умови (ТУ), створено регламенти роботи устаткування та технічні рекомендації для промислового здійснення утилізації ТОВ методом екологічно прийнятного піролізного процесу з мінімізацією негативного впливу на навколишнє середовище. Наведено напрямки використання екологічно прийнятного піролізного процесу на практиці у вигляді розробленого й виготовленого устаткування та вдосконалених окремих елементів, такі як спосіб утилізації органічних відходів – екопірогенезис, установка для циркуляційного піролізу інфікованих медичних відходів, спосіб теплопостачання житлового мікрорайону з використанням власних альтернативних видів палива, установка безперервної термічної утилізації цілих зношених автомобільних шин.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав та виданнях, які індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science

1. **Markina L.**, Tymchenko I. Comprehensive evaluation of environmental hazard factors at disposal of waste using the "ecopyrogenesis" technology. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 2/6 (74), P. 38 – 44. (Scopus, Index Copernicus) DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.39941>. *Особистий внесок: сформовано фактори екологічної небезпеки при утилізації відходів за технологією піролізу, визначено основні ймовірні аварійні ситуації, досліджено характер їх впливу та методи зменшення загроз навколишньому середовищу.*
2. Ryzhkov S., Rudiuk N., **Markina L.** Research of Thermal conductivity of the Condensed Mass of the Whole Waste Tires and Determination of Their Optimum Arrangement in the Pyrolysis Reactor. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. № 4/5 (82), P. 12-19. (Scopus, Index Copernicus). DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.73557> *Особистий внесок: досліджено температурне поле в об'ємі ущільненої суміші компонентів цілих автошин в реакторі та оптимальне їх розташування в піролізному реакторі.*
3. Ryzhkov S., **Markina L.**, Kryva M. Modeling of Destruction Processes During Recycling of Rubber-Technical Waste Using the Technology of Multi-Contour Circulation Pyrolysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. № 3/10 (87), P. 28-35. (Scopus, Index Copernicus). DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.101725> *Особистий внесок: Розроблено кінетичну схему термічного розкладання органічних відходів за технологією циркуляційного піролізу*
4. **Markina L.M.**, Kryva M.S. study of technological parameters of pyrolysis of waste tires under static load. *Science and Innovation*. 2018, 14(6): 35 – 49. (Web of Science, Index Copernicus International). <https://doi.org/10.15407/scin14.06.038> *Особистий внесок: досліджено фізичні характеристики теплотехнічного процесу деструкції зношених автошин в піролізному реакторі в поєднанні із статичним навантаженням.*

Статті у фахових наукових виданнях із переліку МОН України

5. Рижков С.С., **Маркіна Л.Н.**, Рудюк М.В. Інноваційні технології утилізації органічних відходів з отриманням альтернативного палива на основі багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування*. 2010. № 2 (431), С. 133 - 142. *Особистий внесок: проведено порівняльний аналіз піролізного устаткування, техніко – економічні розрахунки.*
6. Рижков С.С., **Маркіна Л.М.** Аналіз процесу регулювання потоків в циркуляційній системі багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Електронне видання : Вісник НУК*. 2010. № 1, С. 144 – 151. *Особистий внесок: встановлено можливості регулювання ступенем деструкції на проміжних етапах переробки, визначено технологічні температурні показники контурів циркуляційної системи.*
7. **Маркіна Л.М.**, Філатова М.І. Аналіз можливості застосування термічних методів деструкції органічної сировини для утилізації побутових відходів. *Збірник наукових*

праць Національного університету кораблебудування. 2010. № 6 (435), С. 152 – 159. Особистий внесок: Виявлено можливості процесу циркуляційного піролізу для регулювання режимів утилізації різних видів органічної сировини.

8. **Маркіна Л.М.** Розробка новітньої технології енергозбереження та екологічної безпеки при утилізації органічних відходів методом екопірогенезису. *Збірник наукових праць НУК. 2011. № 4 (439), С. 156 – 163. Особистий внесок: запропоновано новітню технологію утилізації органічних побутових відходів методом екопірогенезис.*

9. Рыжков С.С., **Маркіна Л.Н.**, Рудюк М.В., Ощип О.В. Анализ процессов деструкции диоксинов и тяжелых углеводородов при многоконтурном циркуляционном пиролизе твердых бытовых отходов. *Научно-технический журнал : Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2011. № 6, С. 43-48. Особистий внесок: обґрунтовано технологічні параметри циркуляційного піролізу для екологічно безпечного функціонування піролізної установки.*

10. Рыжков С.С., **Маркіна Л.М.**, Лісова А.В. Тверді побутові відходи як сировина для двостадійного процесу термічної деструкції. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. 2011. № 3 (438), С. 140 – 148. Особистий внесок: досліджено та проаналізовано показники твердих відходів та визначено доцільність їх використання для одержання нетрадиційних видів палива.*

11. Рыжков, С.С., **Маркіна Л.М.**, Рудюк М.В., Філатова М.І. Дослідження раціональних технологічних параметрів роботи установки ЕУ БЦП-14. *Вісник НУК. Миколаїв : НУК. 2012. № 2, С. 574 – 583. Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження з переробки різномірної сировини, досліджено технологічні параметри роботи експериментальної піролізної установки.*

12. Трохименко Г.Г., **Маркіна Л.М.**, Циганюк Н.В., Цимбал Д.О. Виявлення важких металів у твердому залишку продуктів БЦП методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії. *Електронне видання : Вісник Національного університету кораблебудування. Миколаїв : НУК. 2012. №2, С. 410 – 413. Особистий внесок: визначено наявність важких металів у твердому залишку продуктів циркуляційного піролізу методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.*

13. Рыжков С.С., **Маркіна Л.М.**, Мирошніченко М.В. Екологічна безпека продуктів екопірогенезису та використання їх як альтернативного палива. *Екологічна безпека. 2012. № 2(14), С. 98 – 103. Особистий внесок: обґрунтовано екологічну безпеку продуктів піролізу та визначено шляхи використання їх як альтернативного палива.*

14. Рыжков С.С., **Маркіна Л.М.**, Рудюк М.В. Аналіз теплового потенціалу технологій піролізу твердих побутових відходів і шляхи його реалізації. *Збірник наукових праць НУК. 2012. № 1 (442), С. 124 – 127. Особистий внесок: встановлено тепловий потенціал процесів піролізу ТПВ, визначено шляхи його реалізації у напрямку скорочення енергетичних витрат за умови екологічної безпеки.*

15. Кондратенко Ю.П., **Маркіна Л.М.**, Козлов О.В. Математичне моделювання температурних режимів реактора багатоконтурної піролізної установки для задач автоматичного керування. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. 2012. № 2 (443), С. 84 –90. Особистий внесок: визначено температурні режими піролізного реактора для розробки математичної моделі керування поведінкою об'єкта в усталеному та перехідному режимах.*

16. Рижков С.С., **Маркіна Л.М.**, Сербін С.І., Радченко М.І. Кондиціонування повітря на вході турбогенератора використанням скидної теплоти піролізної технології утилізації твердих побутових відходів. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування*. 2012. № 3-4 (444), С. 128 – 132. *Особистий внесок: проаналізовано теплову ефективність процесів в піролізному устаткуванні для кондиціонування повітря на вході турбогенератора, що працює на піролізному газі.*
17. Рижков С.С., **Маркіна Л.М.**, Крива М.С. Аналіз особливостей фізико-хімічних процесів багатоконтурного циркуляційного піролізу органічних відходів. *Збірник наукових праць НУК*. 2012. № 5-6 (445), С. 125 – 131. *Особистий внесок: визначено особливості фізико-хімічних процесів, що проходять при циркуляційному піролізі органічних відходів на експериментальній установці.*
18. **Маркіна Л.М.**, Мирошніченко М.В. Альтернативні рідкі палива з відходів: переваги та недоліки. *Енерготехнологии и ресурсосбережение*. 2013. № 4, С. 23-30. *Особистий внесок: проведено порівняльний аналіз продуктів циркуляційного піролізу органічних відходів з паливами нафтового походження.*
19. Рижков С.С., **Маркіна Л.М.**, Крива М.С. Дослідження кінетики термічної деструкції органічних відходів. *Екологічна безпека*. 2013. № 2(16), С. 82 - 88. (Index Copernicus). *Особистий внесок: розроблено кінетичну модель деструкції реакційної маси відходів при циркуляційному піролізі.*
20. Рижков С.С., **Маркіна Л.М.**, Рудюк М.В., Філатова М.І. Контроль та дослідження можливих модифікацій рідких вуглеводнів піролізного палива. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування*. 2014. № 5 (455), С. 117 – 125. (Crossref, eLIBRARY, WorldCat, Base-Search, Scholar.google). *Особистий внесок: експериментально досліджено модифікації рідких вуглеводнів одержаних в режимах за технологією циркуляційного піролізу, проведено детальний вуглеводневий аналіз зразків отриманого рідкого продукту.*
21. Козлов О.В., **Маркіна Л. М.**, Рудюк М. В. Автоматизація процесів керування технологічними комплексами утилізації цілих зношених автошин. *Наукові праці. Науково-методичний журнал : Комп'ютерні технології*. 2015. № 254 (Том 266), С. 131-137. (Scholar.google). *Особистий внесок: проведено формалізацію основних задач автоматичного керування та контролю обладнання утилізації цілих зношених автомобільних шин.*
22. **Маркіна Л.М.**, Тимченко І.В. Розробка автоматизованої системи управління екологічними ризиками при утилізації відходів за технологією «Екопірогенезіс». *Технологический аудит и резервы производства*. 2015. № 2/4(22), С.50 – 56. (Index Copernicus). *Особистий внесок: розроблено структуру автоматизованої системи управління екологічними ризиками при утилізації відходів за технологією циркуляційного піролізу.*
23. **Маркіна Л.М.** Математичне моделювання процесів автоматичного завантаження відходів у реактор. *Екологічні науки*. 2018. №1 (20), Том 2, С.74 – 83. (Index Copernicus).
24. Савіна О.Ю., **Маркіна Л.М.** Ідентифікація та аналіз ризиків портфеля наукомістних проектів підприємства з утилізації відходів за технологією «екопірогенезіс». *Управління проектами та розвиток виробництва*. 2018. №1 (66),

С. 31 – 46. (Scholar.google). *Особистий внесок: ідентифіковано ризики проектів утилізації твердих органічних відходів, проведена їх таксономія, отримано групи ризиків, досліджено вплив їх на якість, час реалізації та вартість проекту підприємства.*

25. **Маркіна Л.М.**, Крива М.С. Забезпечення екологічної безпеки під час термічної утилізації гумотехнічних відходів. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія : технічні науки.* 2019. Том 30 (69). № 1. Частина 2. С. 41-50. (Index Copernicus). *Особистий внесок: розробка математичної моделі процесу рециркуляції та встановлення паро-газової рівноваги при розділенні потоків багатокомпонентної парогазової суміші на контурах циркуляційної системи, розробка методики розрахунку константи рівноваги та визначення складу і енергетичного потенціалу сконденсованих фракцій для визначення екологічної безпеки термічної утилізації гумотехнічних відходів.*

26. **Маркіна Л.М.**, Крива М.С. Забезпечення екологічно обґрунтованого регулювання утворенням небезпечних речовин під час термічної утилізації гумотехнічних відходів. *Екологічні науки.* 2019. №1 (24), Том 2, С. 136 – 143. (Index Copernicus). *Особистий внесок: проведено моделювання технологічних режимів рециркуляції парогазової суміші в циркуляційній системі шляхом керування парорідинною рівновагою матеріальних потоків.*

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати

27. Рижков С.С., **Маркіна Л.М.**, Рудюк Н.В., Заболотная Ю.В. Отработка пиролизной технологии утилизации органических отходов для морехозяйственного комплекса – система подачи отходов в пиролизный реактор. *Судостроение и морская инфраструктура.* 2014. № 2, С. 131 - 143. (eLIBRARY, Україніка наукова). *Особистий внесок: розроблено, створено та досліджено конструктивну схему та ефективну роботу плунжерної системи завантаження відходів в реактор циркуляційного піролізу.*

28. **Маркіна Л.М.**, Потай І.Ю. Проблеми управління проектом «Екопирогенезис» в рамках екологізації бізнеса. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування.* 2014. № 6 (456), С. 120 – 127. (Crossref, eLIBRARY, WorldCat, Base-Search, Scholar.google) *Особистий внесок: проаналізовано потенційну інвестиційну привабливість проекту утилізації відходів піролізним процесом, розроблено схему управління та моніторингу.*

29. Рижков С.С., **Маркіна Л.М.**, Крива М.С., Глиняна В.В. Аналіз основних термодинамічних показників багатоконтурного циркуляційного піролізу органічних відходів. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування.* 2015. № 4 (460), С. 104 – 112. (Crossref, eLIBRARY, WorldCat, Base-Search, Scholar.google) *Особистий внесок: проведено термодинамічний аналізу процесу термічної утилізації різних видів органічних відходів за технологією циркуляційного піролізу для отримання оцінки ексергетичної ефективності технології.*

30. Рижков С.С., Трохименко Г.Г., **Маркіна Л.М.**, Циганюк Н.В. Визначення концентрації важких металів у рідкій фракції продуктів багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування.* 2015. №1 (457), С. 92 – 98. (Crossref, eLIBRARY, WorldCat,

Base-Search, Scholar.google) *Особистий внесок: експериментальне визначення якісних та кількісних характеристик важких металів у рідкій фракції піролізу методом атомно-абсорбційної спектрометрії та спектрофотометрії.*

31. **Маркіна Л.М.** Дослідження характеристик ущільнення маси цілих зношених автошин в піролізному реакторі. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування*. 2017. № 3 (470), С. 121 – 128. (Crossref, eLIBRARY, WorldCat, Base-Search, Scholar.google).

32. Рижков С.С., **Маркіна Л.М.**, Рудюк М.В., Філатова М.І., Литвинов І.В. Експериментальна установка для дослідження процесу багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Електронне видання : Вісник Національного університету кораблебудування за 2012 рік*. Миколаїв : НУК. 2012. С. 381 - 386. *Особистий внесок: виконано комп'ютерне моделювання та теоретичні розрахунки характеристик теплових потоків навколо піролізного реактора.*

Патенти на винахід та корисну модель України

33. Установка для безперервного піролізу твердих органічних відходів : патент на винахід 96079 Україна. **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С., Рудюк М.В. МПК : F23G 5/027 (2006.01). № а 201005978 ; заявл. 18.05.2010 ; опубл. 26.09.2011, Бюл. № 18. *Особистий внесок: створено схему установки для безперервного піролізу твердих органічних відходів.*

34. Установка для циркуляційного піролізу інфікованих медичних відходів : патент на винахід 96080 Україна. **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С., Рудюк М.В. МПК : F23G 5/027 (2006.01). № а 201005980 ; заявл. 18.05.2010 ; опубл. 26.09.2011, Бюл. № 18. *Особистий внесок: створено схему установки для циркуляційного піролізу інфікованих медичних відходів.*

35. Установка піролізу органічних відходів з безперервним вивантаженням пірокарбону : патент на винахід 96086 Україна. **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С., Рудюк М.В. МПК : F23G 5/027 (2006.01). № а 201008360 ; заявл. 05.07.2010 ; опубл. 26.09.2011, Бюл. № 18. *Особистий внесок: обґрунтовано та реалізовано схему піролізної установки.*

36. Спосіб утилізації органічних відходів – екопірогенезіс : патент на корисну модель 66822 Україна. **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С., Рудюк М.В. МПК (2012.01) : F23G 5/027 (2006.01), C10G 1/00. № и 201105242 ; заявл. 26.04.2011 ; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2. *Особистий внесок: створено концепцію технології екопірогенезісу.*

37. Установка безперервної термічної утилізації термопластичних відходів : патент на винахід 102308 Україна. **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С., Рудюк М.В. МПК : (2013.01) : B09B 3/00, C10G 1/00, C10B 53/07 (2006.01), C08J 11/12 (2006.01). № а 201114361 ; заявл. 05.12.2011 ; опубл. 25.06.2013. Бюл. № 12. *Особистий внесок: обґрунтовано та реалізовано схему піролізної установки.*

38. Спосіб теплопостачання житлового мікрорайону з використанням власних альтернативних видів палива : патент на винахід 102773 Україна. **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С., Рудюк М.В. МПК (2013.01) : F24D 3/00, F23G 5/027 (2006.01), C10G 1/00, C10B 53/07 (2006.01), C08J 11/00. № а 201204564 ; заявл. 11.04.2012 ; опубл. 12.08.2013, Бюл. № 15. *Особистий внесок: створено концепцію технологічної схеми*

теплопостачання житлового мікрорайону з використанням технології ЕПГ.

39. Спосіб вимірювання рівня завантаженості відходів у реакторах багатоконтурних піролізних установок : патент на корисну модель 92217 Україна. Кондратенко Ю.П., Козлов О.В., **Маркіна Л.М.**, Рудюк М.В., Коробко О.В. МПК : G21C 17/035 (2006.01), G01F 23/22 (2006.01). № и 201400945 ; заявл. 03.08.2014 ; опубл. 11.08.2014, Бюл. № 15. *Особистий внесок: створено концепцію технологічної схеми здійснення процесу вимірювання рівня завантаженості відходів у реактор.*

40. Установа для безперервного піролізу подрібнених полімерних відходів з системою їх подачі в реактор : пат. на винахід 110424 Україна. **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С., Рудюк М.В., Заболотна Ю.В. МПК F23G 5/027 (2006.01). № а 201406653 ; заявл. 13.06.2014 ; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24. *Особистий внесок: обґрунтовано та реалізовано схему піролізної установки.*

41. Установа для безперервного піролізу подрібнених термопластичних полімерних відходів з системою контролю рівня розплаву в реакторі : патент на винахід 110669 Україна. **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С., Рудюк М.В. МПК (2016.01) F23G 5/027 (2006.01) G01F 23/22 (2006.01) G05D 9/00. № а 201407317 ; заявл. 25.01.2016 ; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2. *Особистий внесок: створено концепцію технологічної схеми здійснення контролю рівня розплаву в реакторі.*

42. Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин : патент на винахід 110678 Україна. **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С., Рудюк М.В., Крива М.С. МПК F23G5/24 (2006.01), F23G 5/027 (2006.01), C08J 11/04 (2006.01), C10G 1/10 (2006.01), C10B 53/07 (2006.01). № а 201410925 ; заявл. 06.10.2014 ; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2. *Особистий внесок: створено схему установки безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин.*

43. Спосіб термічної утилізації органічних відходів з сезонним алгоритмом використання одержаних альтернативних видів палива при теплопостачанні мікрорайону : патент на винахід 110670 Україна. **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С., Рудюк М.В. МПК (2016.01) : F23G 5/027 (2006.01), C10G 1/00, B09B 3/00, C10B 53/00. № а 201407317 ; заявл. 01.07.2014 ; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2. *Особистий внесок: розроблено концепцію використання способів термічної утилізації органічних відходів при теплопостачанні мікрорайону.*

44. Установа безперервної глибокої термічної утилізації термопластичних відходів з одержанням рідкого палива легких фракцій : патент на корисну модель 120657 Україна. Рудюк М.В., **Маркіна Л.М.**, Новоселова М.М. МПК (2017/01) : F23G5/027 (2006.1) B09B3/00 C10G1/00. № и 2017 05520 ; заявл. 06.06.2017 ; опубл. 10.11.17, Бюл. № 21. *Особистий внесок: обґрунтовано та реалізовано схему піролізної установки.*

45. Спосіб безперервної деполімеризації суміші полімерних відходів з отриманням рідких, газоподібних і твердих продуктів: пат. на корисну модель 124714 Україна. Рудюк М.В., **Маркіна Л.М.**, Новоселова М.М. МПК (2018.01) : F23G5/027 (2006.1) C10G1/00. № и 2017 09242 ; заявл. 19.09.2017 ; опубл. 25.04.18, Бюл. № 8. *Особистий внесок: обґрунтовано спосіб безперервної деполімеризації суміші полімерних відходів.*

46. Установа безперервної деполімеризації суміші полімерних відходів з отриманням рідких, газоподібних і твердих продуктів : патент на корисну модель

125168 Україна. Рудюк М.В., **Маркіна Л.М.**, Новоселова М.М. МПК (2018/01) : F23G5/027 (2006.1) B09B3/00 C10G1/00. № у 2018 00164 ; заявл. 19.09.2017 ; опубл. 25.04.18, Бюл. № 8. *Особистий внесок: обґрунтовано та реалізовано схему піролізної установки.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

47. **Маркіна Л.М.**, Філатова М.І. Підвищення енергетичних властивостей газоподібного продукту при двостадійному процесі. Збірник матеріалів 6-ї міжнародної науково-технічна конференція. *Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*. Миколаїв : видавництво НУК. 2011. С.109-112.
48. **Маркіна Л.М.** Впровадження екологічно безпечної технології Екопірогенезиса при утилізації органічних побутових відходів з одержанням альтернативного палива. *Інновації в суднобудуванні та океанотехніці*: Матеріали 2-ої міжнародної науково-технічної конференції. Миколаїв : видавництво НУК. 2011. С. 457-460.
49. Рижков С.С., Рижков С.С., **Маркіна Л.М.**, Розробка екологічно безпечної технології екопірогенезису для утилізації органічних відходів та низькосортного вугілля з отриманням альтернативних видів пального. Збірник матеріалів 7-ї міжнародної науково-технічна конференція. *Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*. Миколаїв : видавництво НУК. 2012. С. 10-13.
50. **Маркіна Л.М.**, Мірошніченко М.В. Розрахунок викидів NOx при спалюванні альтернативних видів палива отриманих методів двостадійного процесу утилізації органічної сировини. Збірник матеріалів 7-ї міжнародної науково-технічна конференція. *Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*. Миколаїв : видавництво НУК. 2012. С. 96-98.
51. **Маркіна Л.М.**, Філатова М.І. Моделювання параметрів багатоконтурного циркуляційного піролізу для розробки експериментальної установки. Збірник матеріалів 7-ї міжнародної науково-технічна конференція. *Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*. Миколаїв : видавництво НУК. 2012. С. 113-114.
52. Рижков С.С., **Маркіна Л.М.**, Крива М.С. Визначення хімічних реакцій первинного піролізу в реакторі БЦП при утилізації органічних відходів. Збірник матеріалів 7-ї міжнародної науково-технічна конференція. *Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*. Миколаїв : видавництво НУК. 2012. С. 119-120.
53. **Маркіна Л.М.**, Філатова М.І. Вдосконалення технології утилізації твердих побутових відходів з отриманням альтернативних палив. Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції «*Природоохоронні аспекти використання відновлювальних джерел енергії в Україні*». Миколаїв : вид-во ЧДУ, 2012. С. 90-91.
54. Мірошніченко М.В., **Маркіна Л.М.**, Рижков С.С. Аналіз показників рідкої фракції технології БЦП. *Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні* : Матеріали 8 міжнародної науково-технічної конференції. Миколаїв: видавництво НУК. 2013.С.76-78.
55. Рижков, С.С., **Маркіна Л.М.**, Крива М.С. Встановлення первинної кінетичної моделі термічної деструкції органічних відходів. *Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні* : Матеріали 8 міжнародної науково-технічної конференції. Миколаїв: видавництво НУК. 2013.С.82-85.

56. Мирошниченко М.В., **Маркіна Л.М.**, Дослідження показників рідких продуктів технології БЦП. Збірка тез доповідей 16 Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих учених «*Екологія. Людина. Суспільство*». Київ : НТУУ «КПІ», 2013. С. 118-119.
57. Рижков С.С., **Маркіна Л.М.**, Філатова М.І. Дослідження складу рідкого продукту багатоконтурного циркуляційного піролізу. Матеріали ІХ Міжнародної науково-технічної конференції «*Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*». Миколаїв : НУК, 2014. С. 70-72.
58. **Маркіна Л.М.**, Рудюк М.В. Основні положення підвищення продуктивності реактора піролізу цілих зношених автошин. Матеріали Х Міжнародної науково-технічної конференції «*Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*». Миколаїв : НУК, 2015. С. 18-19.
59. **Маркіна Л.М.**, Тоболякова М.І. Аналіз можливості застосування сучасного розрахункового пакету програм FLUENT (ANSYS, Inc.) для моделювання процесу багатоконтурного циркуляційного піролізу. Матеріали Х Міжнародної науково-технічної конференції «*Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*». Миколаїв : НУК, 2015. С. 111-113.
60. **Маркіна Л.М.**, Глиняна В.В. Ексергетичний аналіз деструктивної переробки органічних відходів методом багатоконтурного циркуляційного піролізу. Збірка тез доповідей 19 Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих учених «*Екологія. Людина. Суспільство*». Київ : НТУУ «КПІ», 2016. С. 108.
61. **Маркіна Л.М.** Дослідження процесу ущільнення цілих зношених шин при піролізі. Матеріали ХІ Міжнародній науково-технічній конференції «*Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*». Миколаїв : НУК, 2016. С. 25-26.
62. **Маркіна Л.М.**, Крива М.С., Глиняна В.В. Визначення ексергетичної ефективності процесу утилізації гумовмісних відходів за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу. Матеріали 7-ої міжнародної науково-технічної конференції «*Інновації в суднобудуванні та океанотехніці*». Миколаїв : видавництво НУК. 2016. С. 271-272.
63. **Markina L.**, Kryva M. Modeling of destruction processes during recycling of rubber-technical waste using the technology of multi-contour circulation pyrolysis. Збірка матеріалів ХІІ Міжнародної науково-технічної конференції «*Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*». Миколаїв : НУК, 2017. С.42-43.
64. **Маркіна Л.М.**, Крива М. С. Визначення особливостей розподілення з'єднань у фракціях при утилізації автошин. *Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи* : матеріали ІІІ Міжнародної науково-практичної конференції. Львів : ЛДУБЖД. С. 58 – 59.
65. **Маркіна Л.М.** Дослідження екологічно прийняттого піролізного процесу утилізації твердих органічних побутових та промислових відходів. *Інновації в суднобудуванні та океанотехніці* : Матеріали ХХ міжнародної науково-технічної конференції. У 2-х томах. Т.1. Миколаїв : НУК, 2019. С. 615-617.
66. **Маркіна Л.М.**, Сегіна Є.Є., Маркін О.С. Оцінка стійкості обладнання екологічно прийнятної технології екопірогенезіс при надзвичайних ситуаціях. *Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика* : Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції. Херсон,

2019. С. 50-54.

67. **Маркіна Л.М.** Розвиток наукових основ екологічно прийняттого піролізного процесу утилізації твердих органічних побутових та промислових відходів. *Проблеми екологічної безпеки* : Матеріали XVII міжнародної науково-технічної конференції. Кременчук, 2019. С. 171-175.

68. **Маркіна Л.М.** Розробка екологічно прийняттого піролізного процесу утилізації твердих органічних побутових та промислових відходів. *Проблеми екології та енергозбереження* : Матеріали XIII міжнародної науково-технічної конференції. Миколаїв : Видавець Торубара, 2019. С. 27-31.

АНОТАЦІЯ

Маркіна Л.М. Розвиток наукових основ екологічно прийняттого піролізного процесу утилізації твердих органічних відходів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління. Київ, 2020.

У результаті проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень у дисертації запропоновано та обґрунтовано нові наукові положення, висновки та рекомендації, які дозволяють покращити екологічний стан об'єктів переробки та утилізації твердих органічних відходів та прилеглих до них територій, а також підвищення ефективності вторинного ресурсо- та енергозбереження шляхом застосування екологічно прийняттого піролізного способу за визначених параметрів, інтенсифікації піролізних процесів та устаткування з отриманням товарної продукції.

Обґрунтовано схемні рішення, розроблено та створено дослідницькі установки та промисловий зразок, які реалізують безперервний піролізний процес утилізації твердих органічних відходів, опрацьовано технологічні параметри та підтверджено безпеку обладнання. Здійснено комплексну оцінку безпеки запропонованого піролізного процесу та впливу його на довкілля для визначення оптимальних форм управління екологічною безпекою при роботі сміттєпереробного комплексу. Розроблені технічні умови, регламенти роботи піролізного устаткування, рекомендації для проектування та експлуатацію промислових установок утилізації твердих органічних відходів за умов особливостей їх накопичення, зберігання та переробки для населених пунктів України з метою удосконалення системи управління та поводження з відходами.

Ключові слова: екологічна безпека, довкілля, тверді органічні відходи, циркуляційний піролізний процес, шкідливі речовини, піролізні установки, інтенсифікація, товарні продукти.

ABSTRACT

Markina L.M. Development of scientific bases of ecologically acceptable pyrolysis process of solid organic waste utilization. – Qualifying scientific work on the right of manuscripts. The dissertation for obtaining the scientific degree of the Doctor of Technical Sciences in speciality 21.06.01 – ecological safety. – State Ecological Academy of Postgraduate Education and Management. Kyiv, 2020.

As a result of the complex of theoretical and experimental studies it is proposed and substantiated new scientific provisions, conclusions and recommendations that improve the environmental condition of processing and disposal of solid organic waste and adjacent area. Also it allows to increase the efficiency of secondary resource and energy conservation. by applying an environmentally friendly pyrolysis method for certain parameters, intensification of pyrolysis processes and equipment to obtain marketable products.

Schematic solutions are substantiated, research facilities and industrial design are developed and created, which implement a continuous pyrolysis process of solid organic waste utilization, technological parameters are worked out and equipment safety is confirmed. It is done a comprehensive assessment of the safety of the proposed pyrolysis process and its impact on the environment to determine the optimal forms of environmental safety management during the operation of the waste processing complex. It is developed technical conditions, regulations for pyrolysis equipment, recommendations for the design and operation of industrial solid waste disposal facilities under the conditions of their accumulation, storage and processing for settlements of Ukraine in order to improve the management and management of waste.

Key words: ecological safety, environment, solid organic waste, circulating pyrolysis process, harmful substances, pyrolysis plants, intensification, marketable products.

АННОТАЦИЯ

Маркина Л.Н. Развитие научных основ экологически приемлемого пиролизного процесса утилизации твердых органических отходов. - Квалификационный научный труд на правах рукописи. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 21.06.01 - экологическая безопасность. Государственная экологическая академия последипломного образования и управления. Киев, 2020.

Диссертация посвящена решению актуальной научно-технической проблемы сокращения количеству образованных и накопленных отходов, с учетом особенностей и закономерностей процессов их термической деструкции при минимизации попадания опасных веществ в атмосферный воздух, почву и поверхностные и подземные воды в сверхнормативных концентрациях, вредных для окружающей среды и здоровья людей путем развития научных основ экологически приемлемой утилизации твердых органических отходов пиролизным процессом.

Проанализированы направления обращения с отходами, влияние их на окружающую среду и здоровье людей, технологии их утилизации и продукты переработки, которые свидетельствуют о неудовлетворительном состоянии развития и внедрения экологически приемлемых технологических процессов обработки и утилизации твердых органических отходов.

В результате проведения комплекса теоретических и экспериментальных исследований в диссертации предложено и обосновано новые научные положения, выводы и рекомендации, которые позволяют улучшить экологическое состояние объектов переработки и утилизации твердых органических отходов и прилегающих к ним территорий, а также повысить эффективность вторичного ресурсо- и

энергосбережения путем применения экологически приемлемого пиролизного способа при определенных параметрах, интенсификации пиролизных процессов и оборудования с получением товарной продукции.

В диссертации предложены новые подходы к интенсификации природопользования путем применения производительных и непрерывных процессов термической циркуляционной деструкции твердых органических отходов в герметичном реакционном объеме в условиях уплотнения сырья, что исключает попадание вредных веществ в окружающую среду, и сокращает время проведения процесса. Решена комплексная задача одновременного регулирования фракционного состава конечных топливных продуктов и концентрации вредных гетероатомных соединений, серосодержащих компонентов, кислород- и азотосодержащих веществ путем варьирования температурным режимом процесса циркуляционного пиролиза, что позволило снизить техногенную нагрузку на окружающую среду и функционирование объектов утилизации отходов с получением товарного продукта.

Научно обоснованы схемные решения, разработаны и созданы исследовательские установки и промышленный образец, которые реализуют непрерывный пиролизный процесс утилизации твердых органических отходов, отработано технологические параметры и подтверждена безопасность оборудования.

Осуществлена комплексная оценка безопасности предложенного пиролизного процесса и влияния его на окружающую среду для определения оптимальных форм управления экологической безопасностью при работе мусороперерабатывающего комплекса. Разработаны технические условия, регламенты работы пиролизного оборудования, рекомендации для проектирования и эксплуатации промышленных установок утилизации органических отходов в условиях особенностей их накопления, хранения и переработки для населенных пунктов Украины с целью усовершенствования системы управления и обращения с отходами.

Ключевые слова: экологическая безопасность, окружающая среда, твердые органические отходы, циркуляционный пиролизный процесс, вредные вещества, пиролизные установки, интенсификация, товарные продукты.