
**ОХРАНА
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

© 2024 г. Р. В. Кулумбегов^а, Л. М. Делицын^{а, *}, О. С. Попель^а,
А. И. Карпов^б, Н. Ю. Свечникова^с, Ю. В. Рябов^а

^аОбъединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, корп. 2, Москва, 125412 Россия

^б“Грин Ресайклинг Технолоджиз”, Б. Грузинская ул., д. 20, Москва, 123242 Россия

^сМагнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, просп. Ленина, д. 38,
г. Магнитогорск, 455000 Россия

*e-mail: delitzin@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024 г.

После доработки 24.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Исследование проведено с целью разработать технологию выделения из твердых продуктов пиролиза коммунальных отходов (ТППКО) углеродсодержащего концентрата, пригодного для использования в качестве энергетического топлива. Для достижения этой цели было изучено влияние реагентов и различных флотационных режимов на выход и качество углеродсодержащего концентрата. Представлены результаты экспериментального изучения особенностей процесса флотации ТППКО. Установлена взаимосвязь между размером фракции ТППКО, выходом углеродсодержащего концентрата и его качеством. Продемонстрирована возможность улучшения показателей флотации ТППКО путем ультразвукового диспергирования флотационных реагентов в воде и получения концентратов, содержащих в зависимости от фракционного состава ТППКО от 60 до 67% горючей массы. Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что горючая масса концентрата на 65% состоит из углерода и на 35% из летучих углеродсодержащих соединений. С помощью рентгенофазового анализа определены основные водорастворимые соли ТППКО — это хлориды калия, натрия и сульфат кальция. Полученный объединенный концентрат по удельной теплоте сгорания ($q = 18.4$ МДж/кг) сопоставим с каменными углями и может рассматриваться как возобновляемый источник энергии, поскольку, согласно прогнозам, ежегодный прирост твердых коммунальных отходов (ТКО) будет составлять от 1 до 7%. По результатам проведенных исследований построена схема материальных потоков переработки 100 т ТППКО. Дополнительный экономический эффект может быть получен при использовании на стадии сортировки коммунальных отходов гидросепарации, которая позволит отделить стеклобой, вследствие чего крупные частицы ТППКО после измельчения могут быть направлены на флотацию.

Ключевые слова: продукт пиролиза коммунальных отходов, утилизация, классификация, флотационное обогащение, пульпа, вспениватель, собиратель, фракционный состав, углеродсодержащий концентрат

DOI: 10.56304/S0040363624700383

В настоящее время наблюдается бурный рост потребления населением Земли различных товаров и ресурсов, что закономерно ведет к интенсивному накоплению отходов его жизнедеятельности. Человечество производит более 4 млрд т отходов в год, из которых практически половину составляют твердые коммунальные отходы. В России ежегодно образуются десятки миллионов тонн ТКО [1]. Поскольку эта проблема может стать критической, правительства развитых стран начинают уделять более пристальное внимание вопросам, связанным со сферой переработки мусора, поощряя новые технологии его переработ-

ки [2]. Несмотря на повышенный интерес к процессам переработки твердых коммунальных отходов, во всем мире значительная его часть (около 70%) до сих пор вывозится на санитарные свалки и полигоны, подавляющее большинство которых не соответствуют санитарно-эпидемиологическим требованиям. Основным методом утилизации ТКО является их сжигание при температуре от 900 до 1600°C [3]. Во многих странах наблюдается рост числа предприятий, предназначенных для утилизации ТКО с генерацией тепла и электроэнергии. В настоящее время их число только в Европе, США, Японии и Китае превысило 1450, а

совокупная производительность по сжигаемым отходам составляет примерно 330 млн т/год [4]. По состоянию на 2022 г. в России функционировало всего три предприятия, на которых твердые коммунальные отходы сжигают с преобразованием их энергипотенциала в электроэнергию [5]. Тем не менее, вопросам комплексной технологии переработки и утилизации коммунальных отходов в РФ уделяется большое внимание [6]. Авторами [7] предложен метод щелочного гидролиза полиэтилентерефталата, составляющего значительную часть ТКО, при 200°C в присутствии NaOH и воды. В результате реакции между полиэтилентерефталатом и NaOH образуется терефталат натрия ($C_8H_4Na_2O_4$), используемый в промышленности в качестве пластификатора.

Интересный подход к ферментативной переработке пищевых отходов в биоудобрения описан в работе [8]. Одним из методов утилизации ТКО является их пиролиз [9–11]. В результате этого процесса образуются пиролизный газ, который применяется в качестве топлива, и побочный порошкообразный твердый продукт на 45–50% состоящий из горючей углеродсодержащей массы. Однако из-за невысокой удельной теплоты сгорания ТППКО ($q = 12.1$ МДж) использование его как топлива малоперспективно. В этой связи целью настоящей работы является разработка метода извлечения из ТППКО углеродсодержащего концентрата, не уступающего по своим характеристикам природным углям и пригодного для сжигания на ТЭС. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологии комплексной переработки коммунальных отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – твердый продукт пиролиза коммунальных отходов, предоставленный ООО “Грин Ресайклинг Технолоджиз”. Это сыпучий порошок черного цвета, имеющий влажность 18%, зольность 48–49%, содержание водорастворимых солей 2.0–2.5%. Для проведения экспериментов исходный материал был усреднен методом кольца и конуса. Всю пробу высыпали на ровную поверхность, затем распределяли ее в виде кольца, после чего собирали в конус в центре этого кольца. Затем всю операцию повторяли сначала и так 2–3 раза. После этого диск квартовали, т.е. диск, образованный при перемешивании руды способом кольца и конуса, делили двумя взаимно перпендикулярными диаметрами на четыре сектора. Два противоположных сектора отбрасывали, два оставшихся перемешивали и вновь образовывали конус, затем срезали вершину. Диск подвергали такой же операции и доводили в итоге количество материала до нужной массы. После этой операции усреднения ТППКО сушили при $t = 120^\circ\text{C}$ с последующей классифи-

кацией по фракциям на лабораторном севе У1-ЕРЛ-10.

Экспериментальные исследования по выделению углеродсодержащей горючей массы (ГМ) проводили во флотационной машине 237 ФЛ-А (ТУ 24-8-1090-77) с камерой вместимостью 1.7 дм³. Загрузка ТППКО составляла 0.17–0.37 кг, продолжительность основной флотации – от 10 до 25 мин.

В качестве собирателей использовали продукты нефтехимии:

вакуумный газойль (ВГ) [марка Б вид 2, ТУ 38.1011304-2004 (АО “Газпромнефть – Московский НПЗ”)];

тяжелый полимер-дистиллят (ТПД), получаемый в процессе полимеризации бутиленов, содержащий непредельные углеводороды (Уфимский нефтеперерабатывающий завод);

легкий газойль (ЛГ) – продукт переработки нефти, смесь углеводородов различного строения, преимущественно C_{12} – C_{35} и кислородсодержащих примесей с пределами выкипания от 200 до 500°C (Уфимский нефтеперерабатывающий завод);

термогазойль (ТГ) – смесь углеводородов различного строения;

керосин [(К) ТУ 0251-015-57859009-2015 (компания “НижегородХимПром”)].

В качестве вспенивателей применяли:

флотореагент – оксаль Т-66 [ТУ 20.14.60-029-05766801-2016 (ПАО “Нижнекамскнефтехим”)];

кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов (КОРБС);

экофол 440S, содержащий в основном олефины C_{11} – C_{16} и различные высокомолекулярные спирты.

В качестве флокулянта использовали Синтерол – технический продукт нефтехимии (ООО “ГазпромнефтехимСалават”).

До введения в пульпу, состоящую из ТППКО и воды, осуществляли ультразвуковую обработку собирателя с помощью погружного ультразвукового излучателя (частота – 25 кГц, мощность – 100 Вт). Продолжительность ультразвуковой обработки собирателей составляла 3–4 мин. Объемную долю и размер капель эмульсии определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе Zeta-Sizer Nano ZS (Malvern).

В пульпу вводили флокулянт, через 2–3 мин добавляли обработанный ультразвуком собиратель, затем через 3–4 мин – вспениватель, а через 2 мин подавали воздух – начиналась флотация.

Пенный продукт флотации (концентрат горючей массы) снимали скребком, фильтровали на нутч-филт্রে и высушивали до постоянной массы при температуре $t = 105^\circ\text{C}$. Часть ТППКО, оставшуюся в камере после флотации (хвосты

флотации), фильтровали на нутч-филт্রে и высушивали до постоянной массы при $t = 105^{\circ}\text{C}$. Для определения содержания в ТППКО водорастворимых солей пробу массой 400 г выщелачивали в 1500 мл дистиллированной воды, промывали и досуха упаривали фильтрат.

Содержание горючей массы (ГМ) в ТППКО и продуктах его флотации определяли как потерю массы образца, прокаленного в атмосфере воздуха в муфельной печи ПМ-14М1П-1250Т при $t = 1000^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч в фарфоровых кюветах.

Количественный анализ калия, кальция и натрия в продуктах флотации выполняли с помощью пламенно-фотометрического анализатора ПФА-378. Для рентгенофазового анализа с помощью дифрактометров ДРОН-3 и Rigaku SmartLab SE использовали порошкообразные образцы дисперсностью менее 60 мкм. Сканирование проводили в диапазоне 2θ (угол между падающим лучом и плоскостью отражения) от 10 до 60° с шагом 0.03° и скоростью сканирования 2 град/мин. Идентификацию фаз осуществляли с использованием электронного каталога JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) и ICDD PDF-2 Release 2020 RDB. Версия базы 2.2001. Концентрации основных оксидов в продуктах флотации ТППКО определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа XRF (X-ray fluorescence) на вакуумном спектрометре последовательного действия (с дисперсией по длине волны), модель Axios mAX по методике НСАМ ВИМС 439-РС 2010 г., обеспечивающей получение результатов III категории точности количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-04. Содержание микроэлементов в продуктах флотации ТППКО измеряли методом масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой по методике НСАМ № 501-МС 2017 г. Для выявления тепловых эффектов использовали термоанализатор SDT Q600, который позволяет одновременно проводить термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию. При скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона

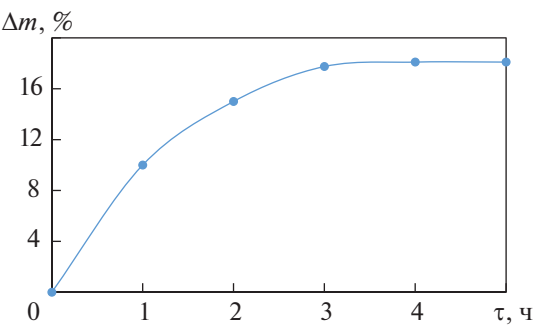


Рис. 1. Зависимость потери массы Δm от продолжительности сушки τ ($t = 120^{\circ}\text{C}$, масса сухой навески ТППКО $m = 1000$ г)

на в платиновых микротиглях максимальная температура составила 1000°C . Удельную теплоту сгорания определяли калориметром ИКА С 6000, оснащенный стандартной кислородной бомбой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вследствие гигроскопичности ТППКО (содержание пиролизованной углеродсодержащей массы более 40%) тонкие шламы слипаются, что препятствует классификации ТППКО по крупности частиц. В этой связи проба ТППКО перед классификацией была высушена до состояния, при котором с течением времени масса пробы уже не изменялась (рис. 1).

Классификация ТППКО

Высушенную пробу ТППКО разделили на семь фракций: 0–0.1 мм, 0.1–0.2 мм, 0.2–0.3 мм, 0.3–0.5 мм, 0.5–1.0 мм, 1.0–2.0 мм, более 2 мм. Для каждой фракции определяли выход продукта (концентрата), массовую долю ГМ как потерю массы образца при прокаливании при $t = 1000^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч, а также насыпную плотность продукта (табл. 1).

Таблица 1. Распределение ТППКО по фракциям и содержание горючей массы в каждой из них (масса сухой навески 900 г)

Фракция, мм	Выход продукта γ, %	Массовая доля ГМ β, %	Насыпная плотность ρ, г/см ³
Более 2.0	8.0	28.0	0.59
1.0–2.0	10.1	33.0	0.56
0.5–1.0	14.2	53.0	0.55
0.3–0.5	13.1	51.0	0.54
0.2–0.3	13.4	54.0	0.53
0.1–0.2	16.4	57.0	0.54
0–0.1	24.8	50.0	0.51

Таблица 2. Влияние времени смачивания ТППКО на показатели флотации [фракция 0–0.1 мм, масса навески 250 г, отношение жидкой фазы к твердой (Ж : Т) составляет 6.8]

Время смачивания, мин	Углеродсодержащий концентрат			Хвосты флотации	
	выход продукта γ, %	массовая доля ГМ β, %	извлечение ГМ ε, %	выход продукта γ, %	массовая доля ГМ β, %
10	35.6	60.0	43.0	64.4	44.0
30	69.6	60.4	79.4	30.4	35.6

Фракция крупнее 2 мм, состоящая из стеклобоя, угольков и различных металлических объектов, не представляет интереса для флотационного обогащения.

Водорастворимые соли в составе ТППКО

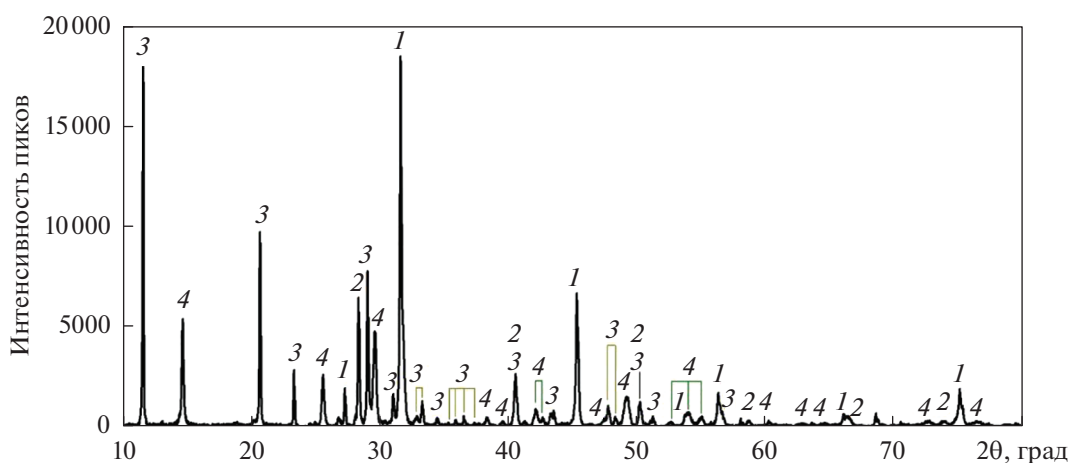
Поскольку коммунальные отходы, направляемые на пиролиз, помимо органических соединений содержат различные неорганические соли, то в процессе пиролиза какая-то их часть переходит в состав ТППКО. Количество выщелоченных солей составило примерно 2% (по массе). По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), основными компонентами водорастворимых солей являются NaCl, KCl, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (бассанит). Последний образуется при дегидратации гипса в процессе сушки солей при температуре 130–150°C.

Флотация ГМ из ТППКО

Каждая выделенная фракция исследовалась на флотационную активность. Фракция частиц размерами менее 0.1 мм (тонкие частицы) представляет собой шламовую часть ТППКО, время смачивания которой значительно, что отражается на ее флотиремости. В свою очередь, увеличение

времени смачивания пробы положительно сказывается на показателях флотации (табл. 2). Это обусловлено огромной удельной площадью поверхности шламов. Однако пузырьки воздуха, адсорбированные на поверхности частиц, препятствуют их контакту с реагентами, что приводит к увеличению расхода реагентов и, соответственно, удорожанию процесса.

По данным, представленным на рис. 3 и в табл. 3, можно сделать вывод, что фракционный состав ТППКО оказывает значительное влияние на показатели флотации. Частицы фракции 0–0.1 мм вследствие их весьма немалой удельной площади поверхности поглощают из пульпы большее количество реагентов, чем более крупные частицы, что негативно отражается на показателях флотации. Поэтому для их обогащения целесообразно применять флокулянты, которые приводят к укрупнению мелких пылевидных частиц и позволяют повысить показатели флотации. Таким образом, фракции, выход концентрата из которых превышал 60% (размеры частиц от 0.1 до 0.5 мм), следует объединить в одну фракцию и исследовать ее флотиремость с различными реагентами в разных операционных режимах, а тонкие частицы (шламы) и фракцию 0.5–2.0 мм перерабатывать по отдельности. В частности, целесообразно из ТППКО выделить фракцию менее 0.05 мм, ко-


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма водорастворимых солей ТППКО.
1 – NaCl; 2 – KCl; 3 – гипс; 4 – бассанит

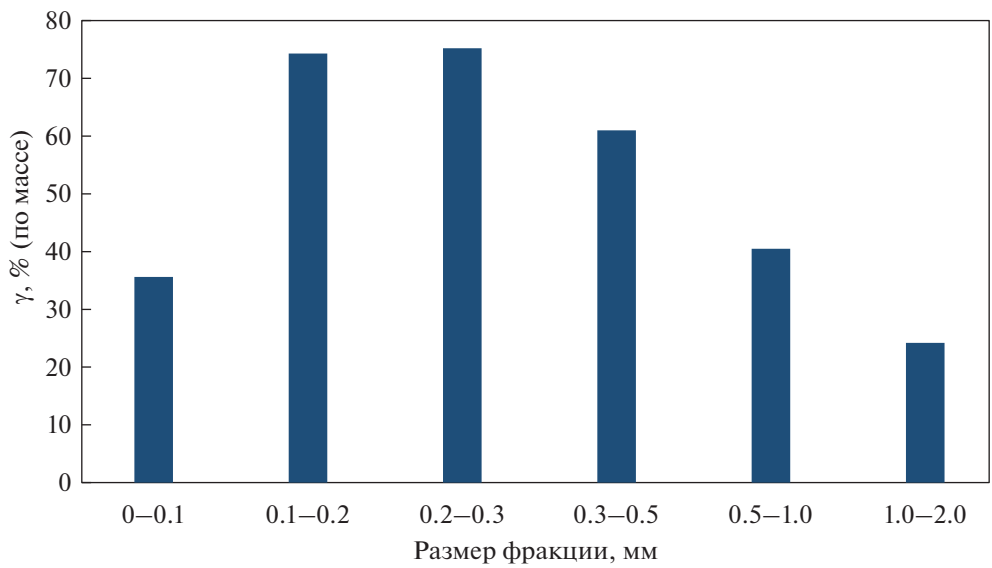


Рис. 3. Зависимость выхода углеродсодержащего концентрата γ от размера фракции [собиратель – смесь термогазойля с керосином (1:1), расход 8 кг/т; вспениватель – Т-66, расход 0.44 кг/т]

торую необходимо флотировать с предварительным смачиванием (20–30 мин) и добавлением флокулянтов, а фракцию 0.5–2.0 мм подвергнуть измельчению до частиц размером менее 0.5 мм.

Выделение шламов и крупных фракций ТППКО

В результате обесшламливания ТППКО и отделения крупной фракции (более 0.50 мм) была получена “рабочая” фракция 0.05–0.50 мм, которая не требовала дополнительной механической обработки. Ее выход составил 47.3% (рис. 4). Содержание горючей массы во фракциях ТППКО следующее, %:

0–0.05	49
0.05–0.50 (“рабочая” фракция)	50–53
0.5–2.0	40–45

Таким образом, в “рабочей” фракции содержится более 50% горючей массы. Крупная фракция (0.5–2.0 мм) была направлена на перемалывание в шаровую мельницу, после помола из полученной массы выделяли “рабочую” фракцию и шламы. Шламы перед флотацией замачивали в воде с добавлением флокулянта.

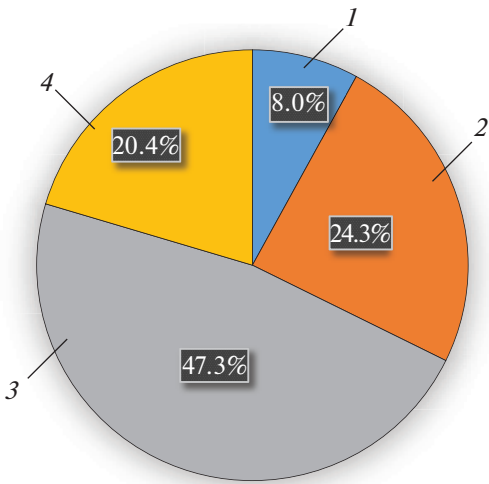


Рис. 4. Распределение ТППКО по фракциям. 1 – отходы с частицами размерами более 2.0 мм; 2 – крупная фракция (0.5–2.0 мм); 3 – “рабочая” фракция (0.05–0.50 мм); 4 – частицы шлама размерами менее 0.05 мм

Влияние типа собирателя на показатели флотации “рабочей” фракции ТППКО

Основные функциональные группы в углеродсодержащих макромолекулах ТППКО были установлены методом ИК-спектроскопии (рис. 5).

Таблица 3. Фракционный состав ТППКО и содержание горючей массы в углеродсодержащем концентрате

Фракция, мм	0 – 0.1	0.1 – 0.2	0.2 – 0.3	0.3 – 0.5	0.5 – 1.0	1.0 – 2.0
Массовая доля ГМ β , %	60.0	65.4	67.0	67.8	40.5	24.2

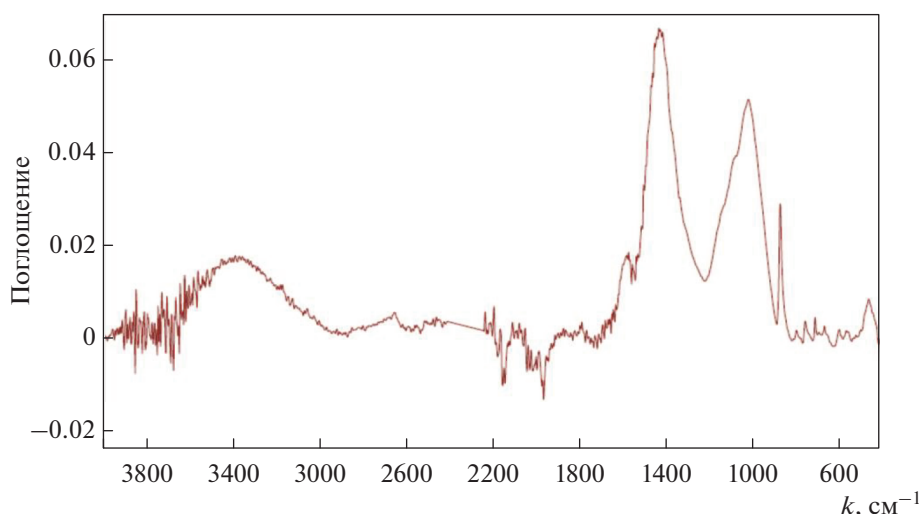


Рис. 5. Инфракрасный спектр "рабочей" фракции ТППКО

Широкая полоса поглощения в области волнового числа $k = 3400 \text{ см}^{-1}$ соответствует полосам валентных колебаний OH^{-1} на поверхности носителя. В области $k = 2960\text{--}2872 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются слабо проявляющиеся валентные колебания CH -групп, значение волнового числа 1415 см^{-1} характерно для валентных колебаний C=O и внутривибрационных колебаний C=C атомов углерода алифатических структур на поверхности исследуемого носителя.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что углеродсодержащая поверхность ТППКО является гетерополярной. Исходя из этого были использованы реагенты, в состав которых входят предельные, непредельные и кислородсодержащие органические соединения.

Термические эффекты в углеродсодержащем концентрате, полученном при флотации фракции $0.05\text{--}0.50 \text{ мм}$ ТППКО, выявляли методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 6). Максимальная температура в камере прибора, в которую помещали образец, составила 1000°C при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в платиновых микротиглях в атмосфере аргона.

При $t = 80\text{--}100^\circ\text{C}$ заметно резкое уменьшение массы на $2\text{--}3\%$, что, вероятно, связано с десорбцией остаточной влаги. Дальнейшее нагревание до 600°C приводит к плавному снижению массы примерно на 7% . В температурном диапазоне $600\text{--}700^\circ\text{C}$ наблюдается более интенсивная потеря массы (она убывает еще на $10\text{--}11\%$), что может быть связано как с деструкцией высокомолекулярных углеводородов, так и с разложением неорганических солей [6]. Общая потеря массы при нагреве до 1000°C составила примерно 24% . Таким образом, в результате испытаний было установлено, что образец, содержащий 63% ГМ, предположительно на 41% состоит из углерода и на 22% из летучих и/или разлагающихся неорганических солей и углеродсодержащих соединений.

На показатели флотации ТППКО значительное влияние оказывают собиратели и вспениватели (табл. 4 и 5).

При флотации гидрофобные углеродсодержащие частицы концентрируются на границе раздела фаз вода — воздух и выносятся на поверхность, а смачиваемые частицы золы оседают на дно камеры. Поэтому структура и стабильность пены оказывают существенное влияние на выход и качество извлекаемого продукта. Стабильность же пены зависит прежде всего от типа и концентрации вспенивателя. Поскольку для каждого вспе-

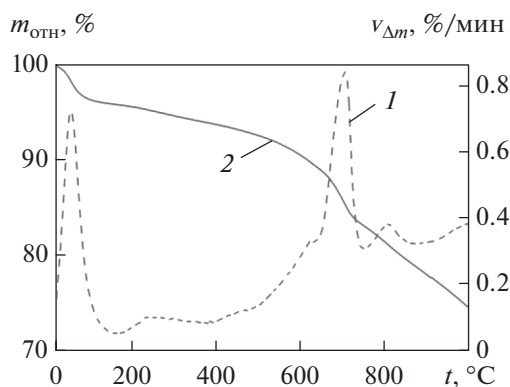


Рис. 6. Зависимость потери массы образца углеродсодержащего концентрата от температуры.

1 — скорость изменения массы $v_{\Delta m}$; 2 — относительная масса образца $m_{\text{отн}}$

Таблица 4. Влияние типа собирателя на показатели флотации (фракция ТППКО 0.05 – 0.50 мм массой 250 г, расход собирателя 4 кг/т; вспенивателя Т-66 –0.44 кг/т, Ж : Т = 6.8)

Собиратель	Продукты флотации					
	концентрат			хвосты флотации		
	выход продукта γ , %	массовая доля ГМ β , %	извлечение ГМ ϵ , %	выход продукта γ , %	массовая доля ГМ β , %	извлечение ГМ ϵ , %
Керосин	42.0	71.5	59.9	58.0	34.7	40.1
Вакуумный газойль	27.5	71.2	39.5	72.5	42.4	60.5
Термогазойль	56.1	69.6	73.7	43.9	31.8	26.3
Легкий газойль	59.7	67.2	79.4	40.3	25.8	20.6
Тяжелый полимер-дистиллят	67.6	66.8	85.2	32.4	24.2	14.8

Таблица 5. Влияние типа вспенивателя на показатели флотации (фракция ТППКО 0.05–0.50 мм массой 250 г, расход собирателя ВГ + К – 2 + 2 кг/т, вспенивателя – 0.44 кг/т, Ж : Т = 6.8)

Вспениватель	Продукт флотации	Показатели флотации	
		выход продукта γ , %	массовая доля β , %
Оксаль Т-66	Концентрат	65.3	67.8
	Хвосты	34.7	23.2
КОБС	Концентрат	65.0	65.0
	Хвосты	35.0	23.0
Экофол 440S	Концентрат	55.2	67.8
	Хвосты	44.5	27.8

нивателя существует своя целесообразная концентрация, обеспечивающая наиболее эффективную стабилизацию пены, значение ее отвечает оптимальной скорости выравнивания плотности адсорбционного слоя в зоне растяжения после деформации пузырька. При слишком больших концентрациях вспенивателя скорость выравнивания плотности будет чрезмерно высокой, а “эластичность” пузырьков – очень низкой. Поэтому насыщенные растворы вообще не пенятся. При очень низких концентрациях вспенивателя недостаточная “эластичность” пузырьков и прочность пены обусловлены тем, что поверхностное натяжение раствора мало отличается от поверхностного натяжения чистой воды, и его изменение при растяжении пузырька не может быть значительным. Кроме того, при небольшой плотности адсорбционного слоя полярные группы молекул вспенивателя удерживают меньшее количество молекул воды [12]. При флотации ТППКО зависимость выхода концентрата от расхода вспенивателя имеет максимум (рис. 7).

Из-за высокой гидрофобности некоторые углеводородные собиратели (вакуумный газойль, термогазойль) плохо диспергируются в воде, вследствие чего их необходимо предварительно растворить в керосине, поскольку керосин гораз-

до лучше эмульгирует в воде, что приводит к повышению выхода концентрата (рис. 8).

Для повышения показателей дисперсности собирателей в воде был применен метод ультразвукового диспергирования. Благодаря колебательным движениям частиц гетерогенной системы под воздействием звуковых волн, образуются

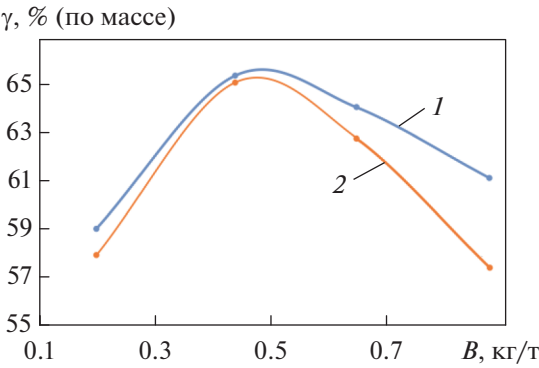


Рис. 7. Зависимость выхода углеродсодержащего концентрата γ от расхода вспенивателя B . Фракция ТППКО 0.05–0.50 мм массой 250 г, расход собирателя ВГ + К – 2 + 2 кг/т, Ж : Т = 6.8. Вспениватель: 1 – Т-66; 2 – КОБС

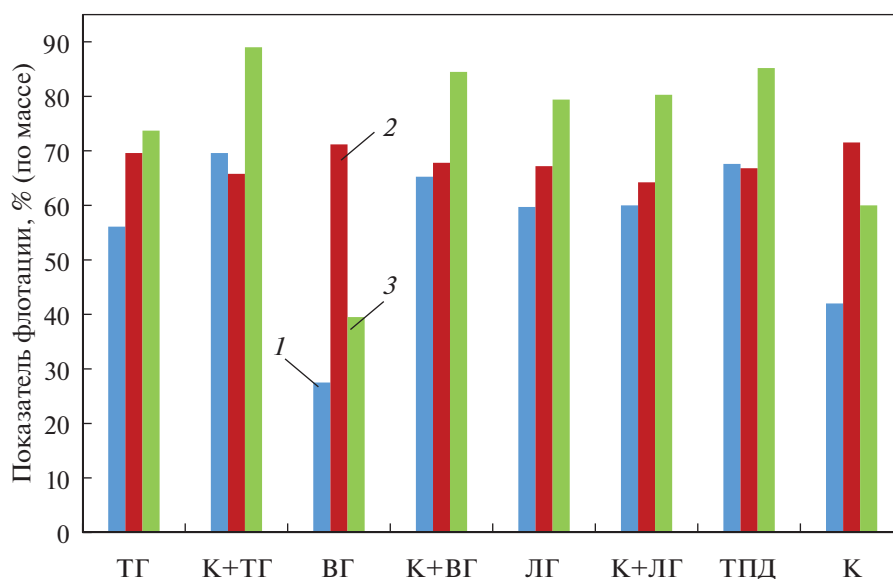


Рис. 8. Основные показатели флотации при использовании различных собирателей. Расход собирателя — 4 кг/т, вспенивателя — 0.44 кг/т (смеси собирателей использовались в соотношении 1 : 1; отношение количеств жидкой и твердой фаз Ж : Т = 6.8).

1 — выход продукта; 2 — массовая доля ГМ; 3 — извлечение ГМ

тонкодисперсные эмульсии собирателя в воде. Продолжительность ультразвуковой обработки собирателя до 4 мин (рис. 9) приводит к увеличению объемной доли капель собирателя размером до 1500 нм и уменьшению доли капель более 5000 нм. К 6-й минуте, однако, происходят смещение пиков в правую сторону и рост объемной доли капель размером более 5000 нм. Появление вновь в эмульсии крупных капель при 6-минутной обработке, возможно, связано с параллельно протекающей коалесценцией.

Аналогичная картина наблюдалась при изучении влияния параметров ультразвуковой обработки на дисперсность жировых капель в эмульсиях растительных аналогов молока [13].

Оптимальные показатели флотации получены при 3–4-минутной обработке собирателя. Наибольший эффект ультразвукового диспергирования проявился при обработке легкого газойля и тяжелого полимер-дистиллята. Диспергирование ультразвуком легкого газойля привело к увеличению выхода концентрата и повышению его каче-

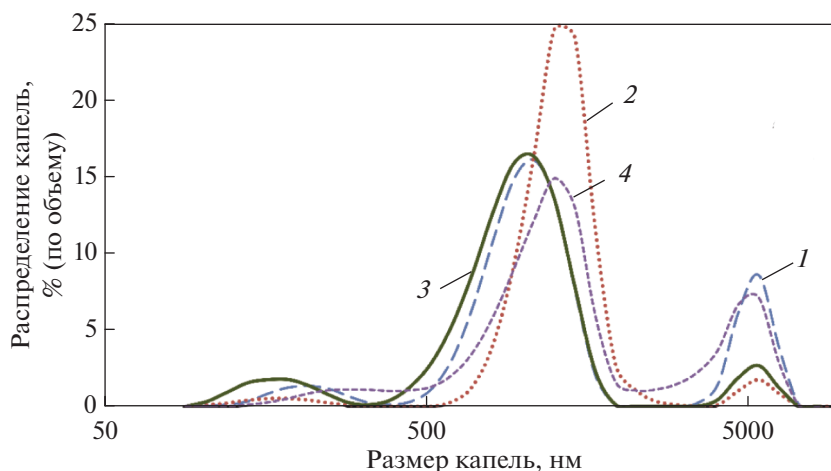


Рис. 9. Зависимость объемного распределения капель собирателя от времени ультразвуковой обработки. Продолжительность обработки, мин: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 6

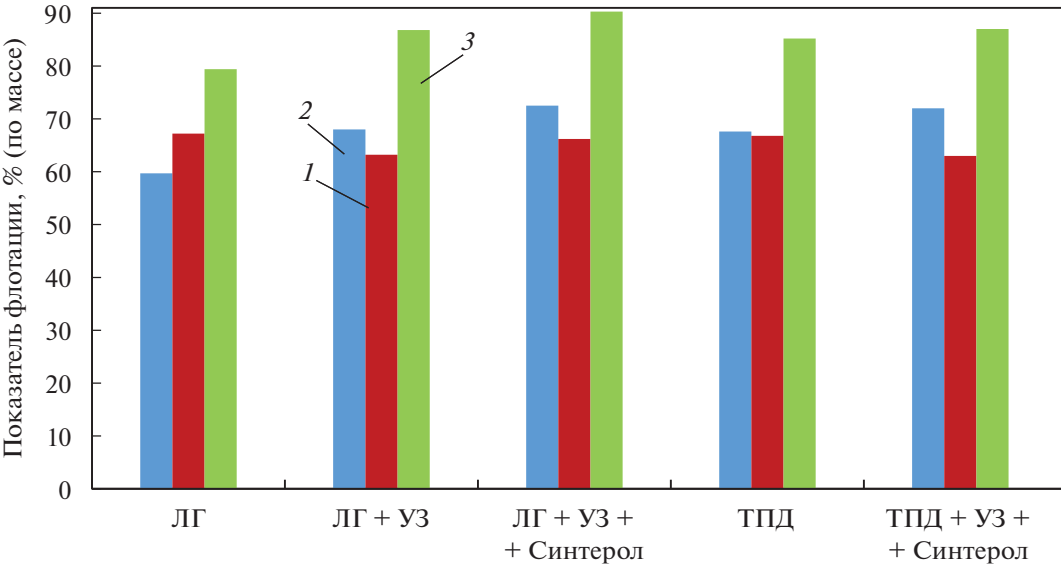


Рис. 10. Показатели флотации в зависимости от добавки флокулянта и ультразвуковой обработки. Ж : Т = 6.8. Расход, кг/т: собирателя – 4; вспенивателя – 0.44; флокулянта – 0.1. 1 – выход продукта; 2 – массовая доля ГМ; 3 – извлечение ГМ

ства. Флотация угольной мелочи (менее 0.05 мм) осуществляется с применением флокулянтов [14], способствующих ее сгущению, в результате чего снижается расход реагентов. Добавление флокулянта Синтерола перед флотацией ТППКО повысило выход целевого продукта (рис. 10). Наиболее высокие показатели флотации достигнуты при использовании в качестве собирателя эмульгированного легкого газойля с добавлением флокулянта. Полученный концентрат обладает высокой удельной теплотой сгорания $q = 19.3$ МДж/кг.

После сгорания концентрата остается порошок светло-кремового цвета, содержащий, в ос-

новном, оксиды кремния, алюминия, кальция и железа (табл. 6).

Флотация шламов ТППКО (фракция 0–0.05 мм)

При флотации шламов оптимальные результаты достигнуты при использовании вакуумного газойля, растворенного в керосине (табл. 7). Удельная теплота сгорания полученного концентрата $q = 15.9$ МДж/кг.

Переработка фракции 0.5–2.0 мм

Исследуемая фракция 0.5–2.0 мм была измельчена в шаровой мельнице с выделением

Таблица 6. Содержание, % (по массе), основных компонентов в золе концентрата

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Pb	Zn
1.35	2.2	12.5	31.2	1.3	24.0	1.9	0.2	11.0	2.7	9.01	0.09	1.50

Таблица 7. Результаты флотации шламов ТППКО при ультразвуковой обработке собирателей (расход собирателей 4 кг/т; Ж : Т = 6.8)

Собиратель (отношение количеств собирателей в смеси, %)	Расход вспенивателя (Т-66), кг/т	Расход флокулянта (Синтерол), кг/т	Концентрат			Хвосты		
			Выход продукта γ, %	массовая доля ГМ β, %	извлечение ГМ ε, %	выход продукта γ, %	массовая доля ГМ β, %	извлечение ГМ ε, %
ВГ + К (60:40)	0.44	0.10	55.7	60.0	66.0	44.3	39.0	34.0
ВГ + К (60:40)	0.88	0.24	69.0	57.5	78.7	31.0	34.8	21.3
ЛГ + К (50:50)	0.44	0.10	53.0	58.4	59.9	47.0	41.9	40.1
ЛГ	0.44	0.11	68.2	56.8	77.8	31.8	34.8	22.2
ЛГ	0.88	0.24	68.6	57.0	78.1	31.4	34.9	21.9

Таблица 8. Результаты флотации шламов, полученных измельчением фракции 0.5–2.0 мм (Ж : Т = 6.8)

Собиратель (расход, кг/т)	Расход вспенивателя (Т-66), кг/т	Расход флокулянта (Синтерол), кг/т	Концентрат			Хвосты, %		
			выход продукта γ , %	массовая доля ГМ β , %	извлечение ГМ ϵ , %	выход продукта γ , %	массовая доля ГМ β , %	извлечение ГМ ϵ , %
ЛГ (3.2)	0.44	0.10	31.0	42.0	34.4	69.0	36.0	65.6
ВГ + К (4)	0.44	0.36	43.0	40.2	46.3	57.0	35.3	53.7
ВГ + К (9)	1.20	0.52	52.9	44.0	61.4	47.1	31.0	39.6

Примечание. Ультразвуковая обработка собирателя проводилась в течение 3 мин. Соотношение собирателей в смеси 60 : 40.

двух фракций: 0–0.05 мм (массовая доля 32%) и 0.05–0.50 мм (массовая доля 68%). Шламы, полученные при измельчении фракции 0.5–2.0 мм, вероятнее всего, из-за наличия большой доли сверхтонких частиц плохо поддаются флотации (табл. 8). Увеличение расхода флотореагентов не приводит к существенному улучшению показателей флотации. В связи с тем что эти шламы мало пригодны для флотационного обогащения, но содержат значительное количество углерода, имеет смысл исследовать возможность их применения для изготовления бетонных изделий строительного назначения, тем более что в последние годы в научной литературе широко обсуждаются вопросы употребления технического углерода в производстве бетона [15–18].

Оптимальные показатели флотации ТППКО фракции 0.05–0.50 мм, полученной перемалыванием фракции 0.5–2.0 мм, достигнуты при использовании в качестве собирателя легкого газойля с расходом 4 кг/т, вспенивателя – Т-66 (0.44 кг/т), флокулянта – Синтерола (0.1 кг/т). Выход концентрата составил 61.0%, содержание в нем горючей массы – 62.2–65.0%. Удельная теплота сгорания продукта $q = 18.4$ –18.9 МДж/кг. Из хвостов флотации после перечистки – повторной флотации (расход легкого газойля и оксаля Т-66 – 2.0 и 0.4 кг/т соответственно) – выход концентрата составил 19.0%, массовая доля ГМ – 64.0%, $q = 18.4$ МДж/кг.

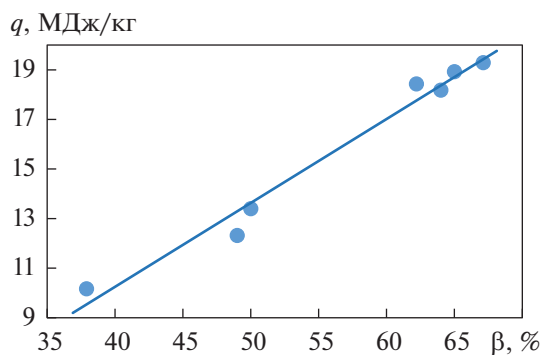


Рис. 11. Зависимость удельной теплоты сгорания q концентрата от содержания в нем горючей массы β

На рис. 11 показано, что удельная теплота сгорания концентрата линейно зависит от содержания в нем горючей массы.

Низшая удельная теплота сгорания некоторых видов топлива [19] и концентрата, полученного из ТППКО (в расчете на сухую массу), составляет, МДж/кг:

Дрова	10.2
Торф.....	10.7
Бурый уголь:	
подмосковный	10.5
челябинский	15.8
Каменный уголь	20.3–27.4
ТППКО:	
исходный	12.3
объединенный концентрат.....	18.4

Объединенный углеродсодержащий концентрат, полученный из концентратов различных фракций (на рис. 12 обозначены цифрами от 1 до 5 в кружочках), по теплоте сгорания $q = 18.4$ МДж/кг ближе всего к каменным углям и может быть рекомендован к использованию в качестве топлива.

ВЫВОДЫ

1. Сокращение накопления твердых коммунальных отходов возможно путем извлечения из продуктов их низкотемпературного пиролиза высококалорийного углеродсодержащего концентрата, пригодного для дальнейшего энергетического использования.

2. Согласно выполненным исследованиям, содержание горючей массы в различных фракциях отходов пиролитической переработки ТКО находится в диапазоне 28–57%.

3. Для извлечения горючей массы может быть использован метод пенной флотации. При его реализации выход концентрата составляет 62.2% (по массе) с содержанием ГМ 63.2% (по массе) и удельной теплотой сгорания $q = 18.4$ МДж/кг. По удельной теплоте сгорания полученный концентрат сопоставим с каменными углями и может

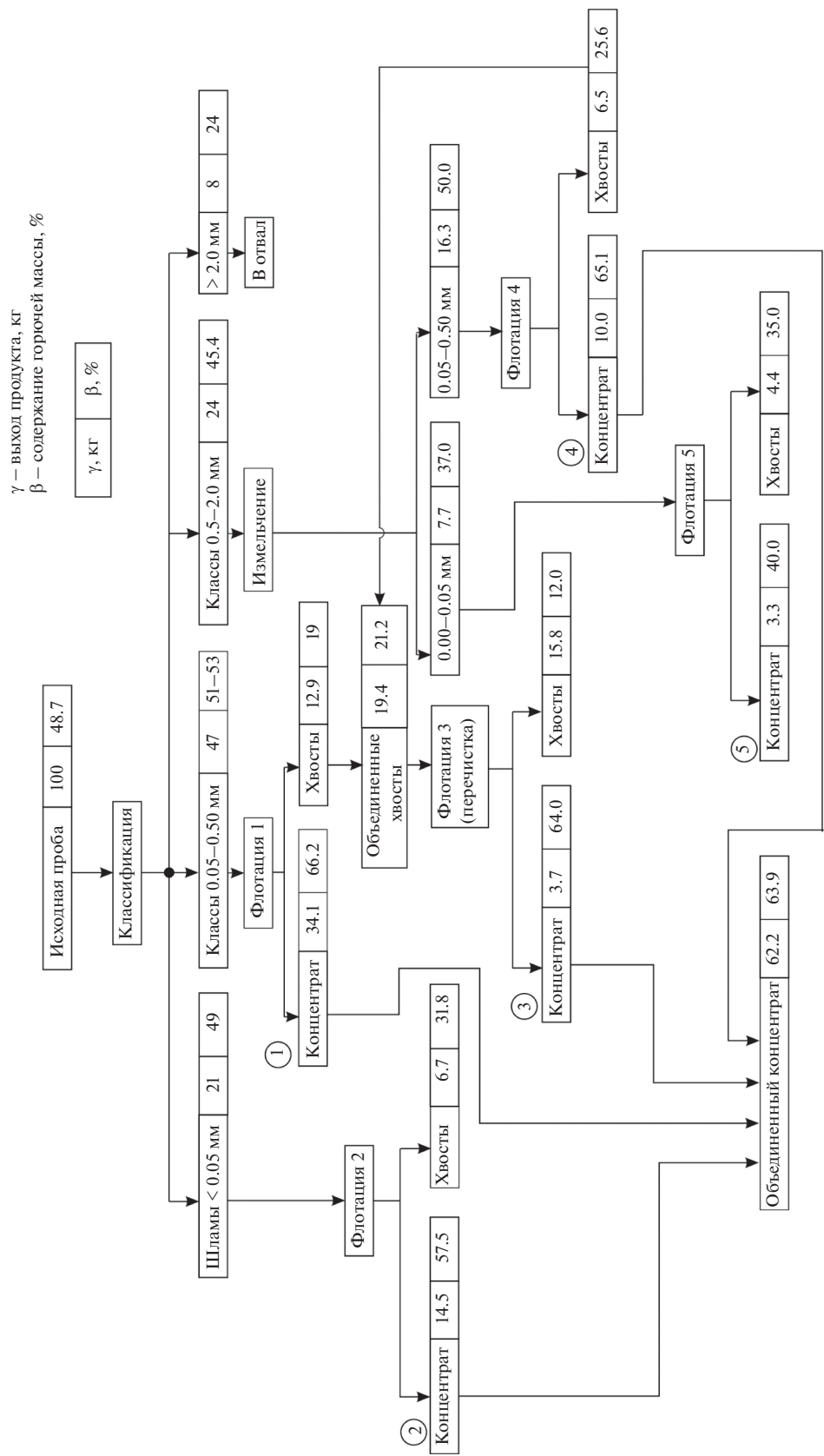


Рис. 12. Принципиальная схема материальных потоков получения объединенного углеродсодержащего концентрата из 100 т ТППКО

быть рекомендован к использованию в качестве топлива для выработки энергии. Горючая масса в концентрате на 2/3 состоит из углерода и на 1/3 из летучих углеродсодержащих соединений.

4. Ультразвуковая обработка флотационных реагентов позволяет улучшить показатели флотации ТППКО.

5. Водорастворимые соли в составе ТППКО представляют собой хлориды натрия и калия, а также сульфат кальция.

6. Крупная фракция ТППКО более 2 мм (выход примерно 8%) из-за высокого содержания стеклобоя не пригодна для флотации. Если предварительно удалить из нее стеклобой (до стадии пиролиза), то она после измельчения может быть использована для извлечения дополнительного количества углеродсодержащего концентрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Оценка** объемов образования твердых бытовых отходов при построении локальных и региональных материальных балансов отходов / Ю.М. Макарова, Г.В. Ильиных, Н.Н. Слюсарь, В.Н. Коротаев, Я.И. Вайсман // *Экология и промышленность России*. 2012. № 11. С. 22–27. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2012-11-22-27>
2. **Sanjeevi V., Shahabudeen P.** Optimal routing for efficient municipal solid waste transportation by using Arc-GIS application in Chennai, India // *Waste Manage. Res.* 2016. V. 34. Is. 1. P. 11–21. <https://doi.org/10.1177/0734242x15607430>
3. **Нефедов Б.Н., Павлов В.Ф., Зеньков И.В.** Высокотемпературное сжигание промышленных и бытовых отходов в едином технологическом процессе // *Экология и промышленность России*. 2014. № 11. С. 4–7. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2014-11-4-7>
4. **Guidelines** on promoting people-first public-private partnerships waste-to-energy projects for the circular economy // Proc. of the Fourth Session of the Committee on Innovation, Competitiveness and Public-Private Partnerships “Economic and Social Council”. Geneva, Switzerland, 1–2 Dec. 2020. https://un-ece.org/sites/default/files/2020-12/ECE_CECI_W-P_PPP_2020_05-en.pdf
5. **Тугов А.Н.** Энергетическая утилизация ТКО: мировой и отечественный опыт (обзор) // *Теплоэнергетика*. 2022. № 12. С. 5–22. <https://doi.org/10.56304/S0040363622120098>
6. **Тугов А.Н.** Энергетическая утилизация твердых коммунальных отходов на ТЭС: монография. М.: ОАО ВТИ, 2017.
7. **Chemical** recycling of various PET plastic waste under alkaline hydrolysis via the LSR method / Zhiliang Guo, Qianheng He, Helin Wang, Changan Lai, Shuai Ji, Jian Sun, Donghuai Zhang, Liu Nie, Lixu Lei // *Inorg. Chem. Commun.* 2024. V. 159. P. 111744. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111744>
8. **Food** waste-based bio-fertilizers production by bio-based fermenters and their potential impact on the environment / Mamun Mandal, Anamika Roy, Sujit Das, Randeep Rakwal, Ganesh Kumar Agrawal, Pardeep Singh, Amit Awasthi, Abhijit Sarkar // *Chemosphere*. 2024. V. 353. P. 141539. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141539>
9. **Ивахнюк Г.К., Аверьянова Н.А., Талдыкин Ю.А.** Пиролиз – способ решения термической переработки твердых коммунальных отходов // *Журн. прикладной химии*. 2006. Т. 79. № 7. С. 1229.
10. **Payam Ghorbannezhad, Nesa Soleymani, Maryam Ab-basi.** Co-pyrolysis of municipal and horticultural wastes for enhanced biochar and bio-oil production: A response surface methodology approach // *Fuel*. 2023. V. 350. P. 128795. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128795>
11. **A new** pyrolysis technology and equipment for treatment of municipal household garbage and hospital waste / Zhang Yufeng, Deng Na, Ling Jihong, Xu Changzhong // *Renewable Energy*. 2003. V. 28. P. 2383–2393. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(03\)00065-X](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(03)00065-X)
12. **Практикум** по обогащению полезных ископаемых: учеб. пособие / А.В. Фатьянов, Л.Г. Никитина, К.К. Размахнин, А.А. Тетерин. Чита: Забайкал. гос. ун-т, 2014.
13. **Запорожан Е.А., Егорова Е.Ю., Цыганок С.Н.** Влияние параметров ультразвуковой обработки на дисперсность жировых капель в эмульсиях типа “растительное молоко” // Материалы XII Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием “Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности”. Россия, г. Бийск, 22–24 мая 2019 г. С. 614–618.
14. **Изучение** влияния тонкодисперсных угольных шламов на их флотуемость / В.Н. Петухов, Н.Ю. Свечникова, О.В. Кукулина, А.С. Пузина, Т.Н. Ахметзянов, Я.В. Гаврюшина // *Науч.-техн. вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2019. Т. 19. № 5. С. 840–847. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2019-19-5-840-847>
15. **Ибрагимов Д.Ф.** Исследование свойств бетона с добавкой технического углерода // *Молодой ученый*. 2023. Т. 466. № 19. С. 96–99. <https://moluch.ru/archive/466/102408/> (Дата обращения 03.07.2024.)
16. **Влияние** дисперсий технического углерода на свойства мелкозернистого бетона / С.В. Никитина, Г.И. Яковлев, В.П. Грахов, А.Ф. Гордина, А.В. Шайбадуллина, З.С. Саидова, Е.В. Бегунгова, А.Э.М.М. Эльрефаи // *Строительные материалы*. 2018. № 8. С. 89–92. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-89-92>
17. **Повышение** прочности бетона пластифицирующей добавкой на основе наноструктурированного углерода / С.А. Жданок, Е.Н. Полонина, С.Н. Леонович, Б.М. Хрусталева, Е.А. Коледа // *Строительные материалы*. 2018. № 6. С. 67–72. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-760-6-67-72>
18. **Пыкин А.А.** Высокоэффективный мелкозернистый бетон с добавкой углерод-кремнеземистого наномодификатора: дис. ... канд. техн. наук. Белгород: Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова, 2012.
19. **Равич М.Б.** Эффективность использования топлива. М.: Наука, 1977.

Recycling of Solid Products of Municipal Waste Pyrolysis with Production of Energy Fuel

R. V. Kulumbegov^a, L. M. Delitsyn^{a, *}, O. S. Popel'^a,
A. I. Karpov^b, N. Yu. Svechnikova^c, and Yu. V. Ryabov^a

^a Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

^b Green Recycling Technologies, Moscow, 123242 Russia

^c Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, 455000 Russia

*e-mail: delitzin@ihed.ras.ru

Abstract—The purpose of the study was development of a technology for the extraction of a carbon-rich concentrate suitable for use as an energy fuel from solid products of municipal waste pyrolysis (SPMWP). To do this, the effect of reagents and different flotation conditions on the yield and quality of the carbon-rich concentrate was investigated. The results are presented of the experimental study into the features of the SPMWP flotation process. A relationship has been established between the SPMWP fraction size, the yield of carbon-rich concentrate, and its quality. The fact has been demonstrated that SPMWP flotation characteristics can be improved by ultrasonic dispersion of flotation agents in water and production of concentrates containing, depending on the size distribution of SPMWP particles, from 60 to 67% of combustible matter. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry methods have revealed that the combustible matter of the concentrate consists of 65% carbon and 35% volatile carbon-containing compounds. According to the results of X-ray phase analysis, the main water-soluble salts of SPMWP are chlorides of potassium, sodium, and calcium sulfate. As to its heating value ($q = 18.4$ MJ/kg), the obtained combined concentrate is comparable to coal and can be considered as a renewable energy source since, according to forecasts, the annual increase in the amount of municipal solid wastes (MSWs) will be from 1 to 7%. A schematic diagram of material flows for processing 100 t of SPMWP has been constructed on the basis on the results of performed studies. An additional economic effect can be obtained by using hydroseparation at the stage of municipal waste sorting to separate crushed glass, as a result of which large SPMWP particles may be sent to flotation after grinding.

Keywords: municipal waste pyrolysis product, disposal, classification, flotation, pulp, foaming agent, collecting agent, particle size distribution, carbon-rich concentrate