

УДК 502.36



О.С. Кузьменко



А.В. Нехорошева



С.В. Нехорошев

## Концепция рациональной утилизации промышленных отходов полиолефинов на предприятиях нефтедобычи

## The Concept of Rational Utilization of Industrial Wastes of Polyolefins at the Oil Production Enterprises

*О.С. Кузьменко, ведущий инженер Центра коллективного пользования научным оборудованием Югорского государственного университета; А.В. Нехорошева, д. т. н, профессор, директор Института природопользования Югорского государственного университета; С.В. Нехорошев, к. х. н., заведующий комплексной научно-образовательной лабораторией №1 Центра коллективного пользования научным оборудованием Югорского государственного университета*

*O. Kuzmenko, A. Nekhorosheva, S. Nekhoroshev*

### АННОТАЦИЯ

*Обоснованы возможность и необходимость закачки в магистральный нефтепровод продуктов термической деструкции различных полиолефинов с целью увеличения объемов товарной нефти. Тем самым предложен принципиально новый способ утилизации целого ряда полимерных отходов как на предприятиях, так и в регионах нефтедобычи.*

**Ключевые слова:** углеводороды, промышленные отходы, полимерные отходы, утилизация, полиолефины, нефтедобыча, товарная нефть, искусственная нефть, полиэтилен, полипропилен, термическая деструкция, широкая фракция углеводородов, полиметилзамещенные алканы,  $\alpha$ -алкены.

### ABSTRACT

*Essentially new way of increase in volumes of commodity oil is offered. The volume of oil can be increased in the main oil pipeline. Products of thermal destruction of polyolefins need to be downloaded in it. Polyolefins are one of the main components of polymeric waste at the enterprises and oil production regions.*

**Keywords:** hydrocarbons, industrial wastes, polymeric waste, utilization, polyolefins, oil production, commodity oil, artificial oil, polyethylene, polypropylene, thermal destruction, wide fraction of hydrocarbons, polimetilsubstitute alkanes,  $\alpha$ -alkenes.



Процессы образования отходов сопровождают деятельность всех нефтедобывающих предприятий, поэтому существует потребность в поиске эффективных технологий утилизации отходов производства. Кроме прочего, в состав отходов нефтедобычи входят полимерные материалы, основными источниками которых являются упаковочные материалы, использованная тара, изоляция изношенных электрических кабелей и вышедшее из строя оборудование. Учитывая неуклонное развитие в России нефтедобывающей отрасли, можно утверждать, что динамика образования полимерных отходов также имеет нарастающий характер. Трудности при обращении с полимерными отходами на предприятиях нефтедобычи связаны с их повышенной нефтезагрязненностью, а также со значительной удаленностью производств от мест вторичной переработки отходов. В связи с этим большинство нефтедобывающих предприятий утилизирует полимерные отходы путем их захоронения на близлежащих специализированных полигонах [1].

Для поиска путей рациональной утилизации полимерных отходов был изучен химический состав полимерных отходов производства и проведен критический анализ существующих технологических решений в этой области. Было обнаружено, что более половины всех полимерных отходов составляют полиолефины, которые в основном представлены полиэтиленом и полипропиленом. В то же время отдельной трудновыполнимой задачей оказалось установление реального количества отходов полиолефинов, образующихся на отечественных предприятиях нефтедобычи [2].

В настоящее время в мировой практике выделяют четыре направления переработки: первичная (механическая переработка в изделия с эквивалентными

свойствами), вторичная (механическая переработка в изделия с более низкими товарными свойствами), третичная (выделение исходных химических составляющих – мономеров) и четвертичная (выделение заложенной в химических связях энергии) [3]. Особенностью не деструктивного направления является то, что полимер перерабатывается без существенных изменений его химической структуры. Конечный продукт представляет собой гранулы (или измельченные до определенного размера частицы), которые могут быть использованы для изготовления ограниченного круга изделий. Деструктивная технология, включающая в себя как третье, так и четвертое направление, основанная на различных способах химической модификации полимеров, активно развивается за рубежом и является более перспективным методом утилизации отходов полимеров. Например, термическая деструкция (пиролиз) полимеров с получением высококалорийного топлива для бытовых и промышленных нужд, а также различных низкомолекулярных продуктов [4, 5, 6]. Однако по объективным причинам отечественные нефтедобывающие предприятия не заинтересованы в переработке полимерных отходов во вторичное полимерное сырье. В то время как данные процессы легко осуществимы технически, в большинстве случаев они оказываются нерентабельны без существенных субсидий из-за низкой цены нефтехимического сырья по сравнению с понесенными затратами на установки и процесс для получения мономеров из пластиковых отходов [7, 8].

Для выхода из создавшейся ситуации в лабораториях ЦКП НО Югорского государственного университета были проведены эксперименты по термической деструкции первичных и вторичных образцов полиолефинов (полиэтилена и



полипропилена) в инертной среде при температуре 420–450 °С. В зависимости от состава сырья и условий деструкции полиолефинов выход жидких продуктов деструкции составил 60–90%, твердых (воски) – 5–25%, а газообразных (потери) – 10–15% (табл. 1, 2). Химический состав жидких и твердых продуктов термической деструкции полиолефинов изучали методами ИК-спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии с масс-селективным и пламенно-ионизационным детектированием, а также ЯМР-спектроскопии. Изучение химического состава продуктов термической деструкции полиолефинов показало, что они представляют собой сложные смеси гомологов линейных и полиметилзамещенных алканов и  $\alpha$ -алкенов с числом атомов углерода в молекулах от 3 до 45 для полиэтилена и от 3 до 35 для полипропилена. Фракционный состав продуктов деструкции полиэтилена достаточно однороден, тогда как большая часть продуктов деструкции полипропилена состоит из углеводородов с 6–18 атомами углерода в молекуле. Кроме этого, в продуктах деструкции полиолефинов имеются примеси разветвленных и циклических алканов, алкенов и диенов.

**Таблица 1 – Содержание (С) углеводородов в жидкой фракции деструктированного ПЭ**

Углеводород	С, % (масс.)	Углеводород	С, % (масс.)
н-гексен-1	2,9	н-додецен-1	2,4
н-гексан	3,3	н-додекан	3,0
н-гептен-1	3,3	н-тетрадецен-1	2,2
н-гептан	4,1	н-тетрадекан	3,4
н-децен-1	2,7	н-октадецен-1	0,3
н-декан	2,5	н-октодекан	2,0

**Таблица 2 – Содержание (С) основных углеводородов в деструктированном ИПП**

Углеводород	С, % (масс.)	Углеводород	С, % (масс.)
Пропан	0,9	Диметилгептен	24,0
Изобутан	1,0	Циклоалкан С-9	2,3
2-метилбутан	6,7	Триметилгептен	1,1
Метилпентен	8,3	Триметилгептен (2 изомера)	5,9
4-метилгептан	2,0	Тетраметилнонадиен	1,6
Циклоалкан С-9	1,1	Тетраметилундецен (3 изомера)	8,3

Результаты исследования хорошо соотносятся с недавно опубликованными результатами, изложенными в отчете по вопросу изучения пиролиза биомассы лигноцеллюлозы, полиэтилена и их смесей, выполненного под руководством доктора Р.К. Сингх на факультете химической технологии Национального института технологии Rourkela (India) в 2013–2014 годах [9]. По результатам данного исследования было установлено, что выход жидкого продукта постепенно увеличивается с повышением температуры, он повысился до 74,40% при 500 °С. Время реакции уменьшается с ростом температуры. Химический состав жидкого продукта пиролиза полиэтилена –  $C_9$ – $C_{20}$  алкены (45,72%),  $C_9$ – $C_{20}$  алканы (21,15%), 1,3-дифенилолпропана (10,62%). В таблице 3 представлен выход продуктов пиролиза с температурой для полиэтилена.

**Таблица 3 – Выход продуктов пиролиза с температурой для полиэтилена**

Температура, С°	Жидкие продукты, %	Твердые продукты (воски), %	Газообразные продукты, %
450	68,75	20,50	10,75
500	74,40	20,70	4,90
550	65,25	31,00	3,75
600	60,60	36,9	2,50



Важно то, что алканы состава  $C_9-C_{20}$  являются основным компонентом авиатоплива и дизельного топлива, также они являются наиболее важным компонентом мазута и смазочных масел и могут выступать в качестве антикоррозионных агентов в смазочное масло.

Кроме этого, изучалась совместимость полученных продуктов деструкции полиолефинов со сборной товарной нефтью, поступающей для транспортировки в отечественную трубопроводную систему. Результаты проведенной совместно с Институтом химии нефти СО РАН (г. Томск) серии экспериментов со сборной нефтью Самотлорского месторождения показали, что даже пятипроцентная добавка продуктов термической деструкции полиолефинов не ухудшает товарные свойства нефти (согласно ГОСТ 31378-2009).

Таким образом, нами в результате исследования было установлено, что отходы полиолефинов, образующиеся на предприятиях нефтедобычи, могут эффективно перерабатываться на установках термической деструкции полимеров с получением широкой фракции углево-

дородов, близкой по составу к легким и средним нефтяным дистиллятам, которая в свою очередь может служить добавкой к товарной нефти, поступающей в нефтепроводы от нефтедобывающих предприятий. Другими словами, предлагается в регионах нефтедобычи основную часть полимерных отходов перерабатывать на установках термической деструкции в «искусственную нефть» и в смесях с товарной нефтью реализовывать данный продукт. Это позволит решить проблему накопления полимерных отходов в нефтедобывающих регионах, обеспечить рентабельность предприятий по переработке полимерных отходов и сформировать в регионах нефтедобычи новый источник углеводородного сырья объемом в несколько десятков тысяч тонн в год. В дальнейшем, с началом производства широкой фракции углеводородов в значительных количествах, следует организовать разработку технологий выделения из этого продукта различных групп углеводородов или индивидуальных веществ и приступить к получению из отходов полиолефинов более ценных продуктов органического синтеза.

- ЛИТЕРАТУРА
1. Базунова, М.В., Прочухан Ю.А. Способы утилизации отходов полимеров//Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – №. 4. – С. 875–885.
  2. Гаев Ф.Ф., Девяткин В.В. Проблемы рециклинга полимерных отходов России [Электронный ресурс]. URL: <http://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=8>. (дата обращения: 28.08.2014).
  3. Доклад об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре: электрон. версия 2013. URL: <http://www.ecology.admhmao.ru/>. (дата обращения: 28.08.2014).
  4. Зубайдуллин А.А., Салихова Н.М., Коротаев В.Н., Анфимова Ю.В., Ильиных Г.В. Организация системы комплексного обращения с отходами на территории населенных пунктов ХМАО – Югры [Электронный ресурс]. URL: <http://www.sibnipirp.ru/files/zubaidullin.doc>. (дата обращения: 28.08.2014).
  5. A.R. Dewangan. A report on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and synthetic polymer. Roll No. – 110CH0464, Department of Chemical Engineering National Institute of Technology Rourkela 2013 – 2014 [Электронный ресурс]. URL: <http://ethesis.nitrkl.ac.in/5735/1/110CH0464-2.pdf>, (дата обращения: 31.08.2014)
  6. Fisher M. 2003 Plastics recycling. In Plastics and the environment (ed. Andrady A.), pp. 563–627.
  7. Hoboken, NJ: Wiley Interscience, Andrady A. L., Neal M. A. 2009 Applications and societal benefits of plastics//Phil. Trans. R. Soc. B 364, 1977–1984.
  8. Jefferson Hopewell, Robert Dvorak and Edward Kosior. Plastics recycling: challenges and opportunities//Phil. Trans. R. Soc. B. 2009 364 1526 2115-2126doi:10.1098/rstb.2008.0311 (published 14 June 2009) 1471-2970.
  9. Patel M., von Thienen N., Jochem E., Worrell E. 2000 Recycling of plastics in Germany//Resour., Conserv. Recycling 29, 65–90.