

ПИРОЛИЗ ЖИДКОГО ОСТАТКА, ПОЛУЧЕННОГО В ПРОЦЕССЕ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Н.Д. Максимова, А.В. Чистяков, Е.С. Бобкова

Наталия Дмитриевна Максимова, Елена Сергеевна Бобкова*

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Ленинский пр., 65, Москва, Российская Федерация

E-mail: natmaximova@gmail.com, lenabobkova777@gmail.com*

Андрей Валериевич Чистяков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Ленинский пр., 29, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Плазмохимическая деструкция отходов – это процесс разложения отходов в результате воздействия на них частиц, образующихся в неравновесной плазме обычно атмосферного давления, обладающих высокой химической (в частности, электрохимической) активностью. Основным преимуществом данного подхода является отсутствие градиентов температур внутри реактора и устойчивость поглотителей микроволнового излучения к каталитическим ядам, таким как оксиды серы и азота, сероводород и соляная кислота, что положительно влияет на экономические характеристики процесса. Энергия, разрушающая структуру отходов, генерируется за счет плазменного разряда. Возможно также сочетание плазменных технологий с традиционными методами утилизации. Предложен способ утилизации жидкого остатка, образующегося при переработке твердых бытовых отходов в процессе низкотемпературного тления в недостатке кислорода и частично воздействия плазмы. Для утилизации смолоподобного жидкого остатка были проведены исследования по его переработке в водородсодержащий газ под воздействием микроволнового излучения. Частицы угля добавляются в смолоподобный остаток и через полученную смесь продувается газ-носитель. Микроострия частичек угля выступают в качестве поверхности для инициации микроразрядов: на них накапливаются заряды и происходит локальный пробой. Исследованы различные виды промышленных адсорбентов, при обработке которых микроволновым излучением достигается наилучшая скорость их нагрева. Подобран наиболее эффективный угольный адсорбент (Березовый Угольный Адсорбент), частицы которого выступают в качестве локальных точечных источников для генерации плазмы. Определены оптимальные энергетические параметры разряда и скорость подачи плазмообразующего газа. Найдено оптимальное соотношение угольного адсорбента к исследуемому образцу, позволяющее достигнуть максимальной степени превращения утилизируемого остатка. Определен состав жидких и газообразных продуктов, образующихся в результате плазмохимической деструкции отходов.

Ключевые слова: микроволновое излучение, утилизация отходов, пиролиз органических соединений, плазмохимическая деструкция, параметры разряда, угольный адсорбент, переработка отходов

Для цитирования:

Максимова Н.Д., Чистяков А.В., Бобкова Е.С. Пиролиз жидкого остатка, полученного в процессе утилизации отходов под действием микроволнового излучения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 12. С. 129–138. DOI: 10.6060/ivkkt.20256812.7158.

For citation:

Maximova N.D., Chistyakov A.V., Bobkova E.S. Pyrolysis of liquid residue obtained in the process of waste disposal under the action of microwave radiation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 12. P. 129–138. DOI: 10.6060/ivkkt.20256812.7158.

PYROLYSIS OF LIQUID RESIDUE OBTAINED IN THE PROCESS OF WASTE DISPOSAL UNDER THE ACTION OF MICROWAVE RADIATION

N.D. Maximova, A.V. Chistyakov, E.S. Bobkova

Natalya D. Maximova, Yelena S. Bobkova*

Russian Gubkin State University of Oil and Gas (National Research University), Leninskyi pr., 65, Moscow, 119991, Russia

E-mail: natmaximova@gmail.com, lenabobkova777@gmail.com*

Andrey V. Chistyakov

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the RAS, Leninskyi pr., 29, Moscow, Russian Federation, 119991

E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Plasma-chemical destruction of waste is the process of waste decomposition as a result of the impact on it of particles formed in a nonequilibrium plasma, usually at atmospheric pressure, possessing high chemical (in particular, electrochemical) activity. The main advantage of this compound is the absence of the need for supply of oxidizing agents to the reaction mass and the simplicity of the hardware process of molding, which has a positive effect on the economic characteristics of the process. The energy that destroys complex waste enters the plasma discharge. It is also possible to combine plasma technologies with conservative disposal methods. A method for the disposal of liquid residue formed during waste processing in the process of low-temperature smoldering in the absence of oxygen and partial artificial exposure is proposed. To utilize the resinous liquid residue, studies on its processing into a hydrogen-containing gas under the influence of a microwave oven have been conducted. Coal particles are added into a resinous residue, and a carrier gas is blown through the resulting mixture. Micropoints of coal particles appear as a surface for initiation of microdischarges: charges accumulate on them and a local breakdown occurs. The most effective carbon adsorbent (Birch Carbon Adsorbent), the particles of which act as local point sources for plasma generation, has been selected. Optimal energy parameters of the discharge and the rate of plasma-forming gas supply have been determined. An optimal ratio of carbon adsorbent to the studied sample is found, allowing the maximum degree of conversion of the utilized residue to be achieved. An analysis of the composition of liquid and gaseous products formed as a result of plasma-chemical destruction of waste has been conducted.

Keywords: microwave radiation, waste disposal, pyrolysis of organic compounds, plasma-chemical destruction, discharge parameters, carbon adsorbent, waste recycling

ВВЕДЕНИЕ

Общее количество отходов в России к концу 2023 г. составило 8,5 млрд. т. Ежегодно образуется около 50 млн. т твердых бытовых отходов (ТБО). По данным Росприроднадзора российские свалки занимают 136 тыс. га, и площади захоронения мусора постоянно расширяются [1]. В случае сохранения такой тенденции к 2025 г. свалки составят 1% от площади страны. На 2019 г. только 2% ТБО используется в качестве источника энергии на одном из десяти мусороперерабатывающих заводов. Таким образом, большее количество отходов транспортируется и утилизируется на одном из 760 официально зарегистрированных полигонов [2].

Количество отходов, отправляемых на мусороперерабатывающие предприятия, составляет

всего 12% от общей массы [3], поэтому важной экологической задачей является освоение новых методов утилизации отходов и их внедрение. Одним из таких направлений является использование плазмохимических технологий для деструкции ТБО [4].

Актуальные проблемы плазменной утилизации отходов с применением различных типов плазмотронов и технологические схемы действующих плазменных установок приведены в обзоре [5]. Результаты исследований очистки газовых сред и растворов под действием разрядов, кинетические и энергетические характеристики данных процессов, изложены в работах [6-8]. Использование низкотемпературной плазмы находит широкое применение в экологии и биотехнологии [9,10], в частности для переработки ТБО [11, 12].

В России существуют промышленные установки по плазмохимической утилизации отходов ПК-200 (ООО «Меридиан-ЭКОСИСТЕМА»). Установки ПК-200 могут быть использованы для обезвреживания широкого ряда отходов, в т.ч. и ТБО. Истоки технологии установок ПК-200 уходят в СССР шестидесятых годов, где под руководством Валерия Ивановича Попкова был заложен фундамент на тот момент новой области науки-электронно-ионной технологии. В ходе эволюции электронно-ионной технологии были внедрены в промышленность ее прикладные аспекты, в т.ч. для резки и сварки металлов, обработки поверхности твердых тел с целью улучшения адгезионных свойств, нейтрализации или фильтрации газообразных выбросов.

Реактор установок серии ПК – это, так называемый, турбоблок, включает оригинальный электростатический фрикционный импульсный генератор, систему индукторов, опорную решетку и рубашку охлаждения. Суть процесса заключается в создании интенсивного движения газовой фазы внутри реакционной зоны при помощи турбоблока, что позволяет за счет контакта частиц золы, состоящих из главным образом диоксида кремния, при взаимодействии с индукторами накапливать электрический заряд, который импульсно в виде коронного разряда действует на газовую фазу, приводя к образованию активных частиц (радикалы $\text{H}\cdot$ и $\text{HO}\cdot$), являющихся инициаторами процесса радикально-цепного окисления, далее протекает полное окисление отходов кислородом воздуха.

После выхода из реактора газообразные продукты проходят очистные сооружения и выбрасываются в атмосферу. В состав очистных сооружений на установке ПК-200 входит скруббер, в котором накапливается смолоподобный остаток, требующий дополнительной переработки. Сложность переработки остатка заключается в его высокой химической устойчивости и переходе в жидкое состояние при температурах более 50 °С, что делает невозможным его возврат в камеру деструкции ПК-200.

В настоящей работе представлены результаты по переработке смолоподобного остатка обезвреживания отходов на установке ПК-200 путем его пиролиза в среде газа элюента под действием микроволнового излучения (МВИ).

УСТАНОВКА ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ЖИДКОГО ОСТАТКА

С целью утилизации смолоподобного жидкого остатка были проведены исследования по его переработке в водородсодержащий газ под воздей-

ствием микроволнового излучения (МВИ). Микроволновое излучение обладает рядом преимуществ, к которым относятся малая тепловая инерционность процесса, передача энергии не к поверхности материала, а непосредственно в его объем [13]. Микроволновой нагрев основан на способности конкретного материала поглощать электромагнитные волны и генерировать тепло за счет увеличения частоты колебания молекул. Электрическая компонента микроволнового излучения, благодаря явлениям дипольной поляризации и ионной проводимости обуславливает нагрев образца [14]. Степень поглощения излучения биомассой невелика, однако добавление веществ, интенсивно поглощающих микроволны, положительно влияет на показатели процесса. В исследовании [15] изучался процесс микроволнового облучения биомассы с добавками неорганических веществ в качестве поглотителей МВИ и без них. Было установлено, что микроволновые поглотители способны повышать температуру реакции при относительно низкой мощности излучения за счет косвенного нагрева окружающих частиц биомассы. В исследовании [16] результаты, полученные в ходе утилизации ТБО данным методом, показали, что процесс микроволновой плазменной обработки превращает 96% твердых отходов в незагрязняющие окружающую среду газы. В качестве остатка образуются чистый углерод и неорганический порошок.

Основной идеей утилизации жидкого остатка является превращение электромагнитной энергии МВИ в тепловую при помощи поглощающих углеродных материалов [17]. Уголь выступает также в качестве поверхности для инициации плазмы. Частишки угля обладают микроостриями, на которых накапливаются заряды. В этих местах внешнее поле увеличивается в 3-5 раз, происходит локальный пробой газа [18]. Вокруг частички угля возникают микроразряды. Процесс необходимо проводить в газообразной среде, так как именно он обуславливает возникновение разрядов на поверхности угля. Когда мощный электромагнитный импульс концентрируется в одной точке и взаимодействует с газом, последний нагревается до температуры порядка тысячи градусов за несколько микросекунд, высвобождает электроны и становится ионизированным. В газообразной среде возникает электронный пробой, который сопровождается световой вспышкой [19, 20], в результате чего ионизируются компоненты газовой среды в реакционной зоне, образуя ионы и радикалы. Активные частицы в области разряда взаимодействуют

со смолоподобным остатком, приводя к его деградации.

Такая технология позволяет за короткое время равномерно прогревать весь реакционный объем, избегая образования холодных зон, и эффективно передавать энергию с КПД, превышающим 80%.

К факторам, оказывающим наибольшее влияние на эффективность процесса, следует отнести количество добавляемого поглотителя МВИ и его эффективность в переводе энергии МВИ в тепловую, расход и природу газа элюента и время пребывания субстрата в реакционной зоне. От взаимосвязи данных параметров меняется состав конечных продуктов. Известно, что конверсия углеводородного сырья (например, биомасса, ТБО) при температурах ниже 600 °С приводит к образованию, главным образом, жидких продуктов, а конверсия при температурах выше 600 °С позволяет получать кокс и газообразные продукты [21].

Таким образом, в задачи исследования входил подбор марки угольного адсорбента, обладающего наибольшей поглощающей способностью МВИ, определение его оптимального соотношения к смолоподобным остаткам и выбор газа элюента.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования является смолоподобный жидкий остаток, отобранный из скруббера, встроенного в систему очистки газообразных выбросов промышленной установки по утилизации твердых бытовых отходов ПК-200 (ООО «Меридиан-Экосистема»). По физическим свойствам образец обладает высокой вязкостью, резким, неприятным запахом, нерастворим в воде и плохо растворим в органических растворителях. По внешнему виду напоминает тяжелые нефтяные дистилляты. Анализ образца был проведен центром лабораторного анализа и технических измерений по центральному федеральному округу (ФГБУ «ЦЛАТИ по ЦФО») [22]. Элементный состав исследуемого образца приведен в табл. 1.

С, Н, N, S – анализ исходного образца смолоподобного жидкого остатка, полученного в процессе утилизации твердых бытовых отходов, производился на CHNS-анализаторе Thermo Flash 2000 (табл. 2). Анализ основан на сжигании навески исследуемого образца массой 1-1,5 г при температуре 2000 °С с последующим определением на хроматографе содержания образовавшихся оксидов азота, серы, углерода и водорода. Относительная погрешность прибора составляет 0,1-0,3%.

Зольность смолянистых остатков, определенная по методике, представленной в ГОСТ 15973-82, составила 0,2%.

Таблица 1

Содержание простых элементов в исследуемом образце

Table 1. The content of simple elements in the sample under study

Компонент	Содержание, мг/кг	Погрешность МИ
Магний	295,62	± 0,78
Бор	8,72	± 2,62
Барий	47,21	± 4,16
Бериллий	0,10	± 0,03
Висмут	3,05	± 0,92
Кальций	1779,54	± 234,16
Литий	94,26	± 13,25
Селен	7,35	± 2,21
Стронций	14,33	± 2,9
Теллур	$8,67 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,73 \cdot 10^{-3}$
Талий	$6,64 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,33 \cdot 10^{-3}$
Молибден	1,34	± 0,27
Сурьма	0,77	± 0,15
Кремний	4,75	± 0,95
Олово	94,64	± 4,43
Титан	29,73	± 5,95
Ванадий	0,71	± 0,14
Серебро	2,13	± 0,43
Фосфор	22,55	± 4,51
Вольфрам	3,72	± 0,74

Таблица 2

Результаты С, Н, N, S - анализа смолоподобного жидкого остатка*

Table 2. Results of C, H, N, S - analysis of resinous liquid residue*

Элемент	Содержание, масс. %	Погрешность МИ
С	65,06	± 0,48
Н	10,36	± 1,21
N	0,43	± 0,09

Примечание: * - До баланса (оставшиеся 24 %) – это кислород, который входит в состав смол, получаемых из биологического материала, утилизируемого на ПК-200 и не идентифицируемый методом CHNS

Note: * - Up to the balance (the remaining 24%) is oxygen, which is part of the resins obtained from biological material disposed of at PC-200 and is not identified by the CHNS method

Эксперименты по плазменному пиролизу жидкого остатка проводились на оригинальной лабораторной микроволновой установке [23], схема которой представлена на рис. 1.

Источник микроволнового излучения – магнетрон М-140 с регулируемой мощностью, частотой $2,45 \pm 0,05$ ГГц, силой тока 100-150 мА и переменным напряжением 220 В (50 Гц) [16]. В ходе эксперимента с использованием блока управления магнетроном 1 и волновода 2 микроволновое излучение направлялось в кварцевый реактор проточного типа 3 объемом 20 см³, установленный на керамической площадке. Не поступившее в реакционную

зону излучение поглощалось с помощью U-образной трубки, заполненной водой 5. Через регулятор расхода 6 проводилась подача газа-элюента в нижнюю часть реактора 3 со скоростью 55–60 см³/мин. Температура в реакционной зоне составляла 700–750 °С и измерялась с помощью вольфрам-рениевой термопары 8, установленной в кармане реактора. Полученная парогазовая смесь после прохождения через дефлегматор 7 поступала в холодильник 9, сконденсировавшиеся продукты отбирались в приемник 13. Парогазовые продукты после холодильника поступали в хроматограф 10, оборудованный компьютером 11, для дальнейшего анализа. Газ-носитель подавался в реакционную зону из баллона 12.

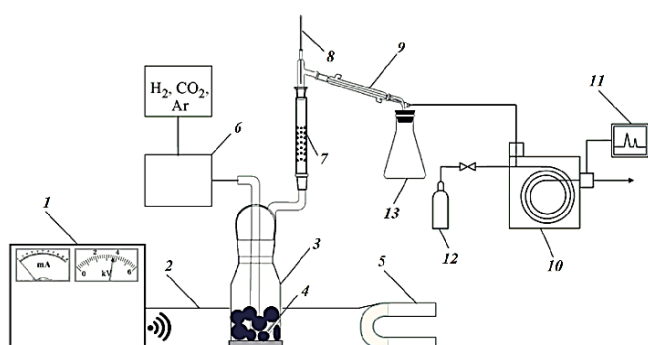


Рис. 1. Схема установки микроволнового излучения: 1 – блок управления магнетроном; 2 – волновод; 3 – кварцевый реактор, установленный на изоляторе (реакционная зона ограничена волноводом, черными кружками схематично показана загрузка субстрата); 4 – термопара; 5 – U-образный сосуд для поглощения остаточного микроволнового излучения; 6 – смеситель газовых потоков; 7 – дефлегматор; 8 – термометр; 9 – холодильник Либиха; 10 – хроматограф; 11 – компьютер для расшифровки хроматограмм; 12 – баллон с газом-носителем для хроматографа; 13 – пробоботборник для жидких продуктов

Fig. 1. Schematic diagram of the microwave setup: 1 – magnetron control unit; 2 – waveguide; 3 – quartz reactor mounted on an insulator (the reaction zone is limited by the waveguide, the black circles show the substrate loading); 4 – thermocouple; 5 – U-shaped vessel for absorption of residual microwave radiation; 6 – gas flow meter; 7 – dephlegmator; 8 – thermometer; 9 – Liebig condenser; 10 – chromatograph; 11 – computer for decoding chromatograms; 12 – cylinder with carrier gas for the chromatograph; 13 – sampler for liquid products

Угольный адсорбент в разных соотношениях добавлялся к пробам жидкого остатка в качестве поверхности для инициирования плазмы и передачи тепловой энергии по всей реакционной зоне [23]. В качестве угольных сорбентов использовали промышленные марки углей БАУ (ГОСТ 6217-74), АК-703 (<https://sorbis-group.com/products/ugol-aktivirovan/ugol-aktivirovan-kokosovy.php>) и уголь ZK-1,5 на основе каменного угля, аналогичный по свой-

ствам углю АГ-3 (ГОСТ 20464-75). В типовом эксперименте в реактор помещали 10 г активированного угля. Эксперименты по определению влияния массового соотношения загружаемых смолянистых остатков к активированному уголю проводили, варьируя количество смолянистых остатков, загружаемых в реактор, количество загружаемого активированного угля не изменяли.

Мощность, подаваемая на магнетрон во всех экспериментах, составляла 300 Вт. Переработка жидкого остатка в смеси с углем проводилась в течение 70 мин. Каждые 10 мин производился отбор парогазовой пробы с последующим хроматографическим анализом. Некоторая часть жидкого остатка во время проведения процесса адсорбируется на поверхности угля, что незначительно влияет на показатели конверсии.

Анализ углеводородных газов C₁–C₅ проводился на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ Мета-Хром»). В хроматографе установлен пламенно-ионизационный детектор (ПИД), разрушающий исходную пробу. ПИД является наиболее чувствительным к органическим соединениям. В качестве элюента применяется гелий марки 6.0 (ООО «Баллонгаз»). Температура анализа составляла 120 °С, давление – 1,65 Мпа, расход гелия – 70 см³/мин.

Анализ газов CO₂, CO, H₂ и CH₄ проводился на хроматографе Кристалл-4000 с детектором по теплопроводности (ДТП) с использованием углеродной фазы марки СКТ. Газ-носитель аргон, расход 30 мл/мин, температура анализа составляла 130 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Был проведен скрининг способности промышленных активированных углей поглощать энергию МВИ и за счет этого нагреваться, т.е. время нагрева угля до 800 °С при действии на него МВИ было выбрано как индикаторный показатель эффективности (рис. 2). Оказалось, что наибольшей скоростью нагрева обладают угли АК-703 и БАУ, что объясняется высоким значением их теплотворной способности. Время нагрева угля марки БАУ до 800 °С в обеих средах аргона и углекислоты оказалось минимальным по сравнению с другими испытываемыми образцами и составило 70 с. Уголь АК-703 показал более высокую динамику нагрева в среде аргона, хотя нагрев до температуры 800 °С был достигнут только через 90 с после начала эксперимента. Таким образом, для дальнейшей работы был выбран именно уголь БАУ.

Для определения оптимального количества угля, добавляемого к жидкому остатку в качестве

среды для инициирования плазмы, был произведен ряд параллельных экспериментов с различным соотношением исследуемого образца к углю БАУ. После каждого испытания определялась конверсия жидкого остатка (рис. 3).

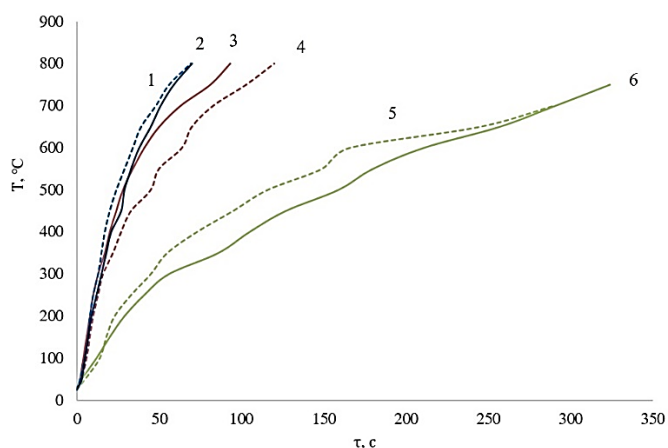


Рис. 2. Скорость нагрева активированных углей в среде аргона и углекислого газа: кривая 1 – скорость нагрева БАУ в среде аргона; кривая 2 – скорость нагрева БАУ в среде углекислого газа; кривая 3 – скорость нагрева АК-703 в среде аргона; кривая 4 – скорость нагрева АК-703 в среде углекислого газа; кривая 5 – скорость нагрева ЗК-1,5 в среде углекислого газа; кривая 6 – скорость нагрева ЗК-1,5 в среде углекислого газа

Fig. 2. Heating speed of activated carbons in argon and carbon dioxide atmospheres: curve 1 - heating rate of BAU in an argon atmosphere; curve 2 - heating rate of BAU in a carbon dioxide atmosphere; curve 3 - heating rate of AK-703 in an argon atmosphere; curve 4 - heating rate of AK-703 in a carbon dioxide atmosphere; curve 5 - heating rate of ZK-1.5 in a carbon dioxide atmosphere; curve 6 - heating rate of ZK-1.5 in a carbon dioxide atmosphere

Наивысший показатель конверсии смолянистых остатков – 95% – был достигнут в среде аргона при массовом соотношении загружаемого смолянистого остатка и активированного угля равном 1:2 (5 г смолянистых остатков и 10 г активированного угля). Степень превращения в случае проведения процесса в среде углекислоты оказалась чуть меньше и составила 88%. Проведение эксперимента в среде углекислоты при недостатке адсорбента показало минимальное значение конверсии по сравнению с другими испытаниями – 31%.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что переработка жидкого остатка с помощью МВИ наиболее эффективно протекает в среде аргона при избытке углерода по отношению к утилизируемому образцу. Это объясняется тем, что уголь в данном процессе играет роль поверхности нагрева. За счет тепла, генерируемого этой поверхностью, происходит разрушение остатка. В случае недостатка угля в реакционной

массе, генерируемой на его поверхности тепловой энергии, недостаточно для достижения высокого значения конверсии.

Большая конверсия исходного смолянистого остатка достигается в среде аргона, т.к. при проведении процесса в среде аргона легче создать разряд, так как происходит ионизация прямым электронным ударом. В многоатомном газе, к которому относится углекислота, ионизация идет в две стадии: вначале молекула возбуждается (колебательное и вращательное возбуждение), а затем уже происходит ударная ионизация (ступенчатая ионизация).

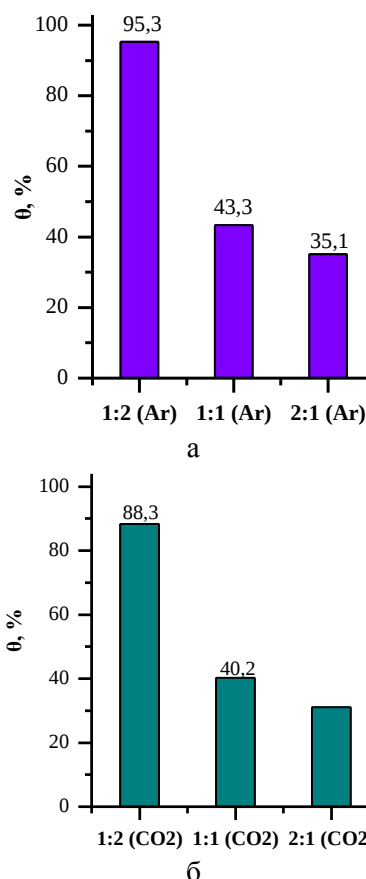


Рис. 3. Значения конверсии переработки жидкого остатка при различных соотношениях исходных компонентов и средах Ar (а) и CO₂ (б)

Fig. 3. Conversion values of liquid residue processing at different ratios of initial components in Ar (a) and CO₂ (b) atmospheres

В табл. 2 представлен выход основных фракций продуктов пиролиза и состав газообразных продуктов процесса утилизации жидкого остатка при различных соотношениях образец/уголь и средах проведения переработки.

При увеличении содержания угля в реакционной смеси количество метана и этана в продуктах реакции линейно уменьшалось при проведении

экспериментов как в среде аргона, так и в среде углекислоты. При обработке образца в среде углекислоты образовывалось больше углеводородов C_1 - C_2 . Количество предельных и непредельных углеводородов ряда C_3 и C_4 в продуктах при увеличении количества угля, наоборот, уменьшалось. Содержание этих компонентов в газообразном остатке оказалось выше в среде аргона. Содержание углеводородов ряда пентана также убывало с увеличением массы угля в реакционной смеси по сравнению с жидким остатком.

Количество оксида углерода (II) возрастало при увеличении содержания угля в реакционной массе. Очевидно, наибольшее количество угарного газа образовывалось в среде углекислоты при избытке углеродного материала. Количество образующегося газа в среде углекислоты в балансе не учитывается. При наименьшем содержании жидкого остатка в реакционной смеси образовывалось

наибольшее количество водорода. Среда аргона оказалась наиболее благоприятной для образования H_2 , содержание которого составило более половины от общего объема полученных газов в процессе переработки жидкого остатка.

Дальнейшие исследования были посвящены нахождению наиболее подходящей среды процесса микроволновой утилизации. Было определено влияние различных типов угля на степень превращения жидкого остатка в средах аргона (рис. 4) и углекислоты (рис. 5). Испытания проводились с использованием углей, которые продемонстрировали максимальную эффективность поглощения МВИ и, в результате, обеспечивали наибольшую скорость нагрева реакционной зоны. Угли БАУ, АК-703, ЗК-1.5 испытывали в течение 70 мин, при массовом избытке адсорбента, равном 2, при скорости подачи газа-элюента 30 мл/мин, и мощности, подаваемой на магнетрон, равной 300 Вт.

Таблица 2

Состав газообразных продуктов утилизации жидкого остатка при различных параметрах проведения процесса
Table 2. Composition of gaseous products of liquid residue utilization under different process parameters

Газ-носитель образец/уголь	выход продуктов, %					
	Ar			CO ₂		
	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2
Газообразные	1,4	18,4	24,0	4,9	30,0	51,2
жидкие	84,1	77,5	71,3	70,5	51,3	37,1
твердый остаток	14,5	4,2	4,7	24,6	18,7	11,7
Состав газов, об. %						
C_1	25,2	19,6	13,2	29,1	23,6	19,1
C_2	10,5	3,8	2,8	13,5	9,8	5,7
$C_{2=}$	3,2	3,7	4,2	4,8	5,2	5,7
C_3	5,0	1,4	1,2	3,3	2,5	2,3
$C_{3=}$	3,2	1,7	1,6	3,5	3,1	2,7
C_4	2,3	0,4	0,5	2,4	0,9	0,8
$C_{4=}$	2,8	1,1	0,9	2,7	2,1	1,7
C_5	1,4	0,5	0,5	1,5	0,8	0,7
CO	4,0	6,9	11,8	15,1	23,7	30,8
CO ₂	6,3	4,5	8,6	-	-	-
H_2	36,0	56,5	54,8	24,1	28,3	30,5
Итого:	100	100	100	100	100	100

Максимальная степень превращения образца достигается при использовании угля БАУ за 20 мин эксперимента и составляет 95%. Адсорбенты АК-703 и ЗК-1.5 характеризуются более низкими показателями по степени достижения максимальной конверсии образца.

Использование аргона в качестве газа-элюента требует меньше времени для достижения более высокой степени конверсии отхода по сравнению с углекислотой. При использовании адсор-

бента БАУ за 20 мин в среде аргона достигается конверсия 95%, а в среде углекислого газа за 20 мин достигается конверсия 88%.

Для исследования влияния скорости подачи газа-элюента на параметры деструкции жидкого остатка была проведена серия экспериментов с различными скоростями подачи газа в реактор (рис. 6). Испытания проводились с массовым избытком жидкого остатка 2:1, в средах аргона и углекислоты. Скорость варьировалась от 10 до 90 мл/мин, мощность магнетрона составляла 300 Вт.

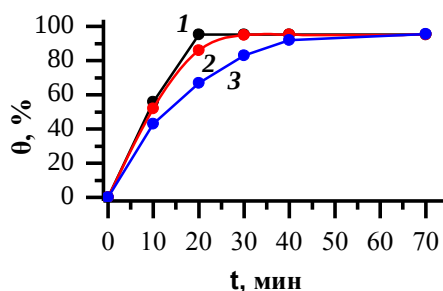


Рис. 4. Зависимость степени превращения жидкого остатка от типа используемого угольного адсорбента в среде аргона:

1 - БАУ, 2 - АК-703, 3 - ЗК-1.5

Fig. 4. Dependence of the degree of conversion of the liquid residue on the type of carbon adsorbent used in an argon gas carrier:

1 - BCA, 2 - AK-703, 3 - ZK-1.5

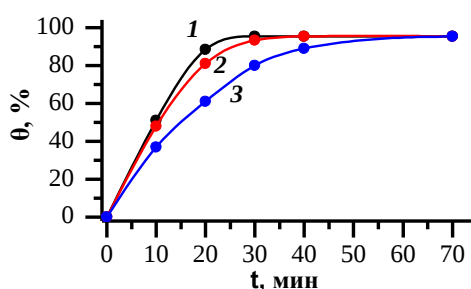


Рис. 5. Зависимость степени превращения жидкого остатка от типа используемого угольного адсорбента в среде углекислого газа: кривая 1 - угольный адсорбент БАУ, 2 - угольный адсорбент АК-703, 3 - угольный адсорбент ЗК-1.5

Fig. 5. Dependence of the degree of conversion of the liquid residue on the type of carbon adsorbent used in a CO₂ gas carrier: curve 1 - carbon adsorbent BAU, 2 - carbon adsorbent AK-703, 3 - carbon adsorbent ZK-1.5

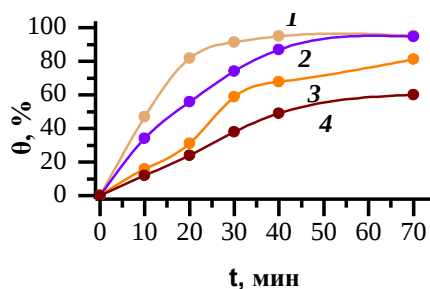


Рис. 6. Зависимость степени превращения жидкого остатка от скорости подачи углекислоты: кривая 1 – 90 мл/мин; кривая 2 – 80 мл/мин; кривая 3 – 60 мл/мин; кривая 4 – 40 мл/мин

Fig. 6. Dependence of the degree of conversion of the liquid residue on the rate of CO₂: flow curve 1 – 90 ml/min; curve 2 – 70 ml/min; curve 3 – 50 ml/min; curve 4 – 30 ml/min

При всех скоростях подачи аргона в качестве газа-элюента в процессе микроволновой утилизации жидкого остатка конверсия существенно

не изменялась по причине того, что аргон не вступает в реакцию с угольным адсорбентом и реакционной массой. В случае проведения утилизации испытуемого образца жидкого остатка в среде углекислого газа оказалось, что скорость его подачи значительно влияет на степень превращения субстрата (рис. 6). При скорости подачи углекислоты, равной 90 мл/мин, максимальная степень конверсии была достигнута уже за 30 мин проведения эксперимента и составила 91,5%.

Рост конверсии смолянистого остатка при увеличении скорости подачи углекислого газа, вероятно, связан с уменьшением диффузионного барьера между ядром газового потока и поверхностью субстрата. Увеличение интенсивности диффузии приводит к более активному химическому взаимодействию углекислого газа и углерода, входящего в состав жидкого остатка, по реакции, обратной реакции Белла-Будуара [21]:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен высокоэффективный подход по переработке жидкого остатка, образующегося в процессе утилизации твердых бытовых отходов, в водородсодержащий газ с использованием микроволнового излучения.

Определена марка углеродного адсорбента с наилучшими показателями теплотворной способности, подходящими для проведения утилизации жидкого остатка в совмещенном с адсорбентом СВЧ-процессе.

В ходе исследования были подобраны оптимальные значения соотношения утилизируемого отхода и адсорбента. Произведено сравнение плазмообразующего газа, оптимального для деструкции и выхода газообразных продуктов.

Установлено, что максимальные значения конверсии достигаются в среде аргона при избытке углеродного адсорбента по отношению к исходному образцу. Также эти условия процесса определяются наибольшим содержанием водорода в газообразных продуктах утилизации жидкого остатка.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Леонова В.В.** Современное состояние обращения с твердыми бытовыми отходами в Российской Федерации. Молодежь и научно-технический прогресс: Сб. докл. XIII Междунар. науч.-практ. конф. 2020. С. 395-399.

REFERENCES

1. **Leonova V.V.** Current state of solid household waste management in the Russian Federation. Molod. I I Nauch.-Tech. Prog.: Sbornik Dokl. XIII Mezhd. Nauch.-Pract. Conf. 2020. P. 395-399 (in Russian).

2. Альбрехт М., Яровой Г., Каргинова-Губинова В. Мусорная политика России и утилизация отходов в сельской местности в Республике Карелия. *Международ. геогр. журн. Фенния*. 2020. Т. 198. № 1-2. С. 135–150. DOI: 10.11143/fennia.95519.
3. Лебедева М.А. Барьеры перехода к нулевым отходам в сфере обращения с твердыми коммунальными отходами в регионах СЗФО. *Проблемы развития территории*. 2022. Т. 26. № 5. С. 110–123. DOI: 10.15838/ptd.2022.5.121.8.
4. Пояснительная записка к технологии обезвреживания отходов производств, потребления, медицинских и биологических отходов в деструкторах серии ПК, ТР 38.22.29-72523948-2022, 2022.
5. Сон Э.Е., Гаджиев М.Х., Куликов Ю.М. Плазменная утилизация в проблемах экологии (обзор). *Теплофизика высоких температур*. 2020. Т. 58. № 4. С. 536–562. DOI: 10.31857/S0040364420040146.
6. Kangana P. Bhatt, Sanjay Patel, Darshit S. Upadhyay, Rajesh N. Patel. A critical review on solid waste treatment using plasma pyrolysis technology. *Chem. Eng. Proc. – Proc. Intensif.* 2022. V. 177 P. 108989. DOI: 10.1016/j.cep.2022.108989.
7. Гушин А.А., Гриневич В.И., Гусев Г.И., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Манукян А.С., Рыбкин В.В. Газовые разряды как инструмент очистки газовых и растворных сред и синтеза неорганических материалов. *Изв. вузов, Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 120–131. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6835j.
8. Kuo W.-C., Lasek J., Slowik K., Glód K., Jagustyn B., Li Y.-H., Cygan A. Low-temperature pre-treatment of municipal solid waste for efficient application in combustion systems. *Energy Convers. Manag.* 2019. V. 196. P. 525–535. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.06.007.
9. Moreau M., Orange N., Feuilloy M.G.J. Non-Thermal Plasma Technologies: New Tools for Bio-Decontamination. *Biotechnol. Adv.* 2008. V. 26. N 6. P. 610–617. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.08.001.
10. Сотников В.Г., Сафин Р.Г. Энергосберегающая установка переработки органических отходов в топливо и адсорбенты. *Рос. хим. журн.* 2023. Т. 67. № 3. С. 17–24. DOI: 10.6060/rcj.2023673.3.
11. Макаревич Е.А., Папин А.В., Черкасова Т.Г. Кинетические характеристики процессов термолитиза отходов резинотехнических изделий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 107–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6937.
12. Ismail N., Ani F.N. A Review on Plasma Treatment for the Processing of Solid Waste. *J. Technol.* 2015. V. 72. N 5. DOI: 10.11113/jt.v72.3938.
13. Ethaib S., Omar R., Mazlina M.S., Radiah A.D., Zuwaini M. Evaluation solvent level effect on sugar yield during microwave-assisted pretreatment. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 871. 012034. DOI: 10.1088/1757-899X/871/1/012034.
14. Kappe C. O., Stadler A., Dallinger D. Microwaves in organic and medicinal chemistry. John Wiley & Sons. 2012. 52 p. DOI: 10.1002/9783527647828.
15. Mushtaq F., Mat R., Ani F.N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 39. P. 555–574. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.073.
16. Ziyao Jie, Cheng Liu, Daolu Xia, Guixin Zhang. Microwave plasma torches for solid waste treatment and vitrification. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023. V. 31. P. 32827–32838. DOI: 10.1007/s11356-022-24523-2.
2. Albrecht M., Yarovoy G., Karginova-Gubinova V. Russia's waste policy and rural waste management in the Karelian Republic: building up a ruin to come? *Fennia: Mezhd. Geograf. Zhurn.* 2020. V. 198. N 1-2. P. 135–150 (in Russian). DOI: 10.11143/fennia.95519.
3. Lebedeva M.A. Barriers to the transition to zero waste in the field of solid household waste management in the regions of the Northwestern Federal District. *Probl. Razv. Terr.* 2022. V. 26. N 5. P. 110–123 (in Russian). DOI: 10.15838/ptd.2022.5.121.8.
4. Explanatory note to the technology of neutralization of industrial, household, medical and biological waste in PK series destructors, Tech. Regl. 38.22.29-72523948-2022. 2022 (in Russian).
5. Son E.E., Gadzhiev M.H., Kulikov Yu.M. Plasma utilization in environmental problems (review). *Teplofiz. Vysokikh Temper.* 2020. V. 58. N 4. P. 536–562 (in Russian). DOI: 10.31857/S0040364420040146.
6. Kangana P. Bhatt, Sanjay Patel, Darshit S. Upadhyay, Rajesh N. Patel. A critical review on solid waste treatment using plasma pyrolysis technology. *Chem. Eng. Proc. – Proc. Intensif.* 2022. V. 177 P. 108989. DOI: 10.1016/j.cep.2022.108989.
7. Guschin A.A., Grinevich V.I., Kvitkova E.Yu., Gusev G.I., Shutov D.A., Ivanov A.N., Manukyan A.S., Rybkin V.V. Gas discharges as a tool for cleaning gas and solution mediums and synthesis of inorganic materials. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 120–131 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6835j.
8. Kuo W.-C., Lasek J., Slowik K., Glód K., Jagustyn B., Li Y.-H., Cygan A. Low-temperature pre-treatment of municipal solid waste for efficient application in combustion systems. *Energy Convers. Manag.* 2019. V. 196. P. 525–535. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.06.007.
9. Moreau M., Orange N., Feuilloy M.G.J. Non-Thermal Plasma Technologies: New Tools for Bio-Decontamination. *Biotechnol. Adv.* 2008. V. 26. N 6. P. 610–617. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.08.001.
10. Sotnikova V.G., Safin R.G. Energy-saving plant for processing organic waste into fuel and adsorbents. *Russ. Khim. Zhurn.* 2023. V. 67. N 3. P. 17–24 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2023673.3.
11. Makarevich E.A., Papin A.V., Cherkasova T.G. Kinetic characteristics of thermolysis processes of rubber waste products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 5. P. 107–113 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6937.
12. Ismail N., Ani F.N. A Review on Plasma Treatment for the Processing of Solid Waste. *J. Technol.* 2015. V. 72. N 5. DOI: 10.11113/jt.v72.3938.
13. Ethaib S., Omar R., Mazlina M.S., Radiah A.D., Zuwaini M. Evaluation solvent level effect on sugar yield during microwave-assisted pretreatment. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 871. 012034. DOI: 10.1088/1757-899X/871/1/012034.
14. Kappe C. O., Stadler A., Dallinger D. Microwaves in organic and medicinal chemistry. John Wiley & Sons. 2012. 52 p. DOI: 10.1002/9783527647828.
15. Mushtaq F., Mat R., Ani F.N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 39. P. 555–574. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.073.
16. Ziyao Jie, Cheng Liu, Daolu Xia, Guixin Zhang. Microwave plasma torches for solid waste treatment and vitrification. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023. V. 31. P. 32827–32838. DOI: 10.1007/s11356-022-24523-2.

17. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Kozlov A.A., Kvitkova E.Yu., Shutov D.A., Rybkin V.V. Destruction of 2,4 dichlorophenol in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in oxygen. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. N 5. P. 1331-1341. DOI: 10.1007/s11090-017-9828-4.
18. Королев А.П., Мордасов Д.М. Поведение материалов в электрическом поле. Тамбов: Изд. ТГТУ. 2012. 42 с.
19. Булат П., Есаков И., Грачев Л., Волков К., Волобуев И. Экспериментальное исследование пробоя воздуха, вызванного субкритическим стримерным микроволновым разрядом. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2021. Т. 49. № 3. С. 1041–1049. DOI: 10.1109/tps.2021.3064286.
20. Гусев Г.И., Гушин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю., Рыбкин В.В. Деструкция водных растворов 2,4-дихлорфенола в плазменно-каталитическом реакторе барьерного разряда. *Изв. вузов, Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 103-111. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6507.
21. Ethaib S., Omar R., Kamal S.M.M., Awang Biak D.R., Zubaidi S.L. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Waste: A Mini Review. *Processes.* 2022. V. 8. N 9. P. 1190. DOI: 10.3390/pr8091190.
22. Количественный химический анализ почв: методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-2002. Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. 2011.
23. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Константинов Г.И., Николаев С.А., Борисов Р.С., Левин И.С., Максимов Ю.В., Гехман А.Е. Стимулирование микроволновым излучением превращение смеси гудрона и лигнина в углеводороды в плазменно-каталитическом режиме. *Журн. приклад. химии.* 2021. Т. 94. № 10-11. С. 1336-1348. DOI: 10.31857/s004446182110008x.
24. Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И., Чернуха А.С. Анализ фазовых равновесий в системе «Оксиды железа – углерод – CO – CO₂». *Вестн. Южно-Урал. гос. ун-та.* 2013. Т. 13. № 1. С. 6 – 13.
17. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Kozlov A.A., Kvitkova E.Yu., Shutov D.A., Rybkin V.V. Destruction of 2,4 dichlorophenol in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in oxygen. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. N 5. P. 1331-1341. DOI: 10.1007/s11090-017-9828-4.
18. Korolev A.P., Mordasov D.M. Behavior of materials in an electric field. Tambov: Izd. TGTU. 2012. 42 p. (in Russian).
19. Bulat P., Esakov I., Grachev L., Volkov K., Volobuev I. Experimental investigation of air breakdown caused by subcritical streamer microwave discharge. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2021. V. 49. N 3. P. 1041-1049 (in Russian). DOI: 10.1109/tps.2021.3064286.
20. Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Y., Rybkin V.V. Destruction of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol in a plasma-catalytic discharge reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 103-111 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6507.
21. Ethaib S., Omar R., Kamal S.M.M., Awang Biak D.R., Zubaidi S.L. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Waste: A Mini Review. *Processes.* 2022. V. 8. N 9. P. 1190. DOI: 10.3390/pr8091190.
22. Quantitative chemical analysis of soils: a method for measuring the total content of cadmium, cobalt, manganese, copper, nickel, lead, chromium and zinc in soils, bottom sediments, sewage sludge and waste using flame atomic absorption spectrometry. PND F 16.1:2.2:2.3:3.36-2002. Fed. Sluzh. po Nadz. v Sph. Prirod. 2011. (in Russian).
23. Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Nikolaev S.A., Borisov R.S., Levin I.S., Maksimov Yu.V., Gekhman A.E. Microwave-stimulated conversion of a tar/lignin blend into hydrocarbons in a plasma-catalytic mode. *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. P. 1513–1524 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427221110069.
24. Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I., Chernukha A.S. Analysis of phase equilibria in the system "Iron oxides - carbon - CO - CO₂". *Vest. Yuzh. Ural. Gos. Univ.* 2013. V. 13. N 1. P. 6-13 (in Russian).

Поступила в редакцию 02.11.2024

Принята к опубликованию 30.06.2025

Received 02.11.2024

Accepted 30.06.2025