

Вінницький національний технічний університет
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОРІНЕНКО БОГДАН ВАЛЕРІЙОВИЧ

УДК 628.475.043(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОЛІЗНОЇ
ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ

Спеціальність 183 – Технології захисту навколишнього середовища
Галузь знань 18 – Виробництво та технології

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Б. В. Коріненко

Науковий керівник Ранський Анатолій Петрович, доктор хімічних наук, професор

Вінниця 2023

АНОТАЦІЯ

Коріненко Б. В. Удосконалення технології піролізної переробки полімерних відходів. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертаційна робота на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 18 – «Виробництво та технології» за спеціальністю 183 – «Технології захисту навколишнього середовища». – Вінницький національний технічний університет, Вінниця, 2023.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню термохімічного та каталітичного низькотемпературного піролізу полімерних відходів (ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 %, ПП, АБС-пласту, ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2,8 % мас.), з метою зниження їх негативного впливу на довкілля, отримання та дослідження можливого використання альтернативних джерел енергії: піролізної рідини/синтез-нафти, газової суміші та пірокарбону.

Систематизовано і узагальнено дані щодо особливостей накопичення і переробки полімерних відходів у світі і в Україні, які складають серйозну екологічну проблему для довкілля та здоров'я людини. Існуючі на сьогодні найбільш поширені методи механічного рециклінгу, спалювання та захоронення пластикових відходів на полігонах не вирішують цю важливу проблему. Інші термохімічні методи переробки полімерних відходів: газифікація (1100 – 1300 °C), плазма (3500 – 5000 °C) – є енергоємними технологічними процесами, які вимагають спеціального обладнання та технічного персоналу з підвищеними професійними навичками. У випадку використання газифікації для переробки пластику продуктами переробки є газова суміш та синтез-газ ($CO + H_2$); використання плазми передбачає повну (> 99 %) деструкцію полімерних відходів, утворення високотемпературної газової суміші та твердого шламового компаунда. Використання низькотемпературного піролізу (350 – 450 °C) для переробки полімерних відходів вигідно відрізняється від вище наведених термічних методів тому, що такий процес не є енергоємним та не вимагає використання складного технологічного обладнання. Піроліз розрахований, в основному, на отримання з максимальним виходом піролізної рідини/синтез-нафти. При цьому використання

каталітичного піролізу забезпечує утворення майже таких же продуктів термохімічної деструкції полімерних відходів що і термічний/некаталітичний. Цеоліти різних типів і модифікацій забезпечують утворення більшої кількості газоподібних продуктів, а глинисті каталізatori – більше рідких вуглеводнів бензинової фракції. Відмічається, що в Україні не використовується низькотемпературний піроліз для переробки полімерних відходів. Відсутні також комплексні дослідження цього процесу з врахуванням природи та хімічного складу полімерної сировини, систематичного дослідження впливу температури, часу та, в першу чергу, природних каталізаторів на вихід кінцевих продуктів термохімічної деструкції полімерів.

Розвинуті основні методологічні положення піролізної переробки ПВ, які передбачають отримання піролізної рідини з максимальним виходом: ПВ повинні мати близькі структурні та технологічні характеристики, що забезпечує ефективність і енергоощадність їх переробки; до складу ПВ повинні входити карбон та гідроген у подавляючій кількості; каталітичний піроліз ПВ економічно доцільний з використанням природних каталізаторів.

Встановлено вплив температури і часу термохімічної переробки відходів ПП на вихід піролізної рідини та виявлено, що основна частина піролізної рідини утворюється у температурному інтервалі 250 – 412 °С протягом 3,5 годин. При цьому вихід піролізної рідини складає 78,49 % мас., газової суміші – 13,56 % мас. та пірокарбону – 5,08 % мас. Методом хроматографічного аналізу (газовий хроматограф «Agilent Technologies 7890 A», США) визначено хімічний склад бензинової, лігроїнової, керосинової та дизельної фракцій. За хімічним складом переважна кількість сполук у різних фракціях є насиченими вуглеводнями $C_6 - C_{19}$ нормальної та ізомерної будови: у бензиновій фракції 47,81 % – це вуглеводні $C_6 - C_9$; у лігроїновій 84,15 % – вуглеводнів $C_9 - C_{12}$; у керосиновій 73,08 % – вуглеводні $C_{11} - C_{13}$ нормальної та ізомерної будови і, лише, 43,94 % складають насичені вуглеводні $C_6 - C_{10}$ для дизельної фракції. Методом хроматографічного аналізу (газовий хроматограф «Chrom-5», Чехія) визначено хімічний склад газової суміші, що була отримана при піролізі відходів ПП. Вона складається із насичених

вуглеводнів $C_1 - C_3$ в кількості 44,91 % об. та ненасичених вуглеводнів $C_2 - C_3 - 30,81$ % об., що в сумі складає 75,72 % об'ємних горючих газів. Незначна кількість із загального об'єму припадає на оксиди карбону CO та CO_2 , відповідно, 0,52 та 0,78 % об'ємних.

Встановлено вплив температури і часу термохімічної переробки відходів АБС-пластику на вихід піролізної рідини та виявлено, що основна частина піролізної рідини утворюється в температурному інтервалі 250 – 412 °C протягом 4,4 години. При цьому вихід піролізної рідини складає 61,65 % мас., газової суміші – 4,21 % мас. та пірокарбону – 28,33 % мас. Методом хроматографічного аналізу визначено хімічний склад бензинової, лігроїнової, керосинової та дизельної фракцій. За хімічним складом переважна кількість, як і у випадку термохімічної переробки відходів ПП, є насиченими вуглеводнями $C_8 - C_{15}$ нормальної та ізомерної будови: у випадку бензинової фракції 83,34 % – це вуглеводні $C_8 - C_{11}$; у лігроїновій 61,46 % – вуглеводні $C_9 - C_{15}$; у керосиновій 44,54 % – вуглеводні $C_{10} - C_{15}$ нормальної та ізомерної будови і, лише, 23,96 % складають насичені вуглеводні $C_{10} - C_{15}$ у дизельній фракції. На хроматограмах керосинової та дизельної фракцій виявлена наявність вихідного стиролу, відповідно, 4,56 та 17,18 % масових.

Встановлено вплив температури і часу термохімічної переробки суміші відходів ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 % на вихід піролізної рідини та виявлено, що основна частина піролізної рідини утворюється у температурному інтервалі 240 – 395 °C протягом 3,5 годин. При цьому вихід піролізної рідини складає 85,57 % мас., газової суміші – 5,57 % мас. та пірокарбону – 3,83 % мас. Методом хроматографічного аналізу визначено хімічний склад бензинової та дизельної фракцій. За хімічний складом, як і у випадку попередніх досліджень термохімічної переробки відходів ПП та АБС-пластику, переважна більшість сполук є насиченими вуглеводнями $C_6 - C_{18}$ нормальної та ізомерної будови: у випадку бензинової фракції 94,98 % – це вуглеводні $C_8 - C_{11}$; у дизельній фракції 91,57 % – вуглеводні $C_8 - C_{18}$ нормальної та ізомерної будови.

Встановлено вплив температури, часу і каталізатора (природний бішофіт $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) на переробку суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % та вихід піролізної рідини. Виявлено, що основна частина піролізної рідини утворюється в температурному інтервалі 290 – 400 °С протягом 2,5 годин. При цьому вихід піролізної рідини складає 72,60 % мас., газової суміші – 14,60 % мас. та пірокарбону – 4,24 % мас. Використання кислотного каталізатора ($\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$) в інтервалі температур 285 – 400 °С, в середньому, в 3 рази збільшує вихід піролізної рідини. Методом хроматографічного аналізу визначено хімічний склад бензинової та дизельної фракцій. За хімічний складом, як і у випадку термохімічної переробки суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 %, переважна більшість сполук є насиченими вуглеводнями $\text{C}_6 - \text{C}_{21}$ нормальної та ізомерної будови: у випадку бензинової фракції 72,83 % мас. – це вуглеводні $\text{C}_6 - \text{C}_{14}$; у дизельній фракції 89,97 % – вуглеводні $\text{C}_6 - \text{C}_{21}$.

Досліджена та, на основі визначеного хімічного складу, обґрунтована можливість використання окремих фракцій/дистилятів піролізної рідини, як складових компонентів альтернативних бензинових ($\text{C}_6 - \text{C}_{12}$) та дизельних ($\text{C}_{13} - \text{C}_{21}$) палив для ДВЗ.

На принципах «зеленої хімії» та циклічної економіки запропонована загальна інтегрована схема отримання пластичних мастил спеціального призначення з використанням промислових відходів інших виробництв. Розроблено технологію отримання нових N, S-вмісних пластичних мастил спеціального призначення, досліджено їх навантажувальні та антифрикційні властивості. Встановлено, що розроблені пластичні мастила за антифрикційними властивостями в 1,25 – 1,45 рази перевищують промислове мастило Консталін-1 та можуть ефективно використовуватись в роботі промислових машин і механізмів.

Розроблено технологію низькотемпературного виробництва паливних брикетів шляхом пресування отриманої шихти та послідуочим їх висушуванням в природніх умовах. Показано, що використання суміші гофрокартону, пірокарбону та тирси деревної в кількості 40 – 60 % мас. дозволяє отримати висококалорійні паливні брикети. Так, теплота згоряння отриманих паливних брикетів складу:

пірокарбон, гофрокартон та тирса деревна у співвідношенні 6 : 2 : 2, складає 4715,5 кКал/кг, що майже відповідає теплоті згоряння промислового деревного вугілля.

Розроблено удосконалену піролізну технологію переробки полімерних відходів шляхом додавання до основної технології переробки (Блок А) додаткових блоків по переробці пірокарбону: Блока Б – технології отримання пластичних мастил спеціального призначення та Блока В – технології отримання паливних брикетів, що дозволило більш ефективно використовувати отримані альтернативні джерела енергії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у створенні та науковому обґрунтуванні удосконаленої технології піролізної переробки полімерних відходів, яка забезпечує не лише суттєве зменшення негативного впливу полімерних відходів на довкілля та людину, а і дозволяє отримати альтернативні джерела енергії. При цьому:

- вперше досліджено термодеструкцію суміші відходів поліетилену в присутності природнього бішофіту, як каталізатора кислотного типу, що дозволило збільшити вихід піролізної рідини та зробити процес менш енергозатратним та екологічно доцільним;

- удосконалено метод піролізної переробки полімерних відходів, який на відміну від аналогів, базується на комбінованому використанні отриманих продуктів піролізу, що дає змогу більш ефективно застосовувати отримані альтернативні джерела енергії;

- дістав подальшого розвитку метод низькотемпературного піролізу полімерних відходів (ПП, суміші ПЕ, АБС-пластику), що дозволило встановити раціональні умови його проведення та забезпечити максимальний вихід піролізної рідини;

- на підставі даних хроматографічного аналізу піролізної рідини досліджених полімерних відходів, показано суттєву різницю їх хімічного складу та можливість подальшого практичного використання як складової бензинових та дизельних палив для двигунів внутрішнього згоряння.

Практичне цінність одержаних результатів дисертаційної роботи полягає у розробці технологічних та конструктивних рішень піролізної переробки небезпечних для довкілля полімерних відходів, а саме:

– розроблено удосконалену технологію переробки полімерних відходів з використанням установки періодичної дії, що працює в замкненому об'ємі без кисню повітря та забезпечує екологічну чистоту процесу;

– розроблено технологію виробництва паливних брикетів з використанням отриманого пірокарбону та інших відновлювальних джерел енергії, що дозволяє економити невідновлювальні джерела енергії;

– в рамках циркулярної економіки з використанням промислових відходів різних виробництв розроблена комплексна технологія отримання нових N, S-вмісних пластичних мастил спеціального призначення;

– запропоновано галузі ефективного використання отриманих паливних брикетів, зокрема, для локальних котлів опалення у міській та сільській місцевостях, в школах, дитячих садках та на невеликих підприємствах громадського харчування.

Практична значущість роботи підтверджена патентом України на корисну модель 139177 Україна. С01В 17/22, С01В 17/16. – № u201906138; Заявл. 03.06.2019; опубл. 26.12.2019. Бюл. №24. Спосіб очищення промислових стічних вод від сульфід- і гідросульфід-іонів. Ранський А. П., Худоярова О. С., Коріненко Б. В., Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Церклевич Д. Р. (Додаток А) та патентом України 146975 Україна. С10М 175/02, С01В 32/00, В01J 20/34. – № u202007009; Заявл. 02.11.2020; опубл. 31.03.2021. Бюл. №13. Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних олив. Худоярова О. С., Гордієнко О. А., Коріненко Б. В., Тітов Т. С., Ранський А. П., Петров О. В. (Додаток А).

Ключові слова: промислові та побутові відходи, термічна переробка, забруднення, біопаливо, паливні брикети, очищення стічних вод, каталізатор, конверсія, піроліз, пластичні мастила, енергетика, полімери, бензини та дизельні пальне.

ABSTRACT

Korinenko B. V. Improvement of pyrolytic processing technology of polymer waste. – Qualifying scientific work on as the manuscript.

Ph.D. thesis in the knowledge field 18 – «Production and technologies» by specialty 183 – «Environmental protection technologies». – Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, 2023.

The dissertation is devoted to the study of thermochemical and catalytic low-temperature pyrolysis of polymer waste (LDPE 50 % + HDPE 50 %, PP, ABS plastic, LDPE 50 % + HDPE 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.8 % wt.), with the aim of reducing their negative impact on the environment, obtaining and researching the possible use of alternative energy sources: pyrolysis liquid/synthesis oil, gas mixture and pyrocarbon.

Data on the features of the accumulation and processing of polymer waste in the world and in Ukraine, which constitute a serious environmental problem for the environment and human health, have been systematized and summarized. The most common methods of mechanical recycling, incineration and disposal of plastic waste in landfills do not solve this important problem. Other thermochemical methods of polymer waste processing: gasification (1100 – 1300 °C), plasma (3500 – 5000 °C) are energy-intensive technological processes that require special equipment and technical personnel with advanced professional skills. In the case of using gasification for plastic processing, the processing products are a gas mixture and synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$); the use of plasma involves complete (>99 %) destruction of polymer waste, the formation of a high-temperature gas mixture and a solid sludge compound. The use of low-temperature pyrolysis (350 – 450 °C) for the processing of polymer waste is advantageously different from the above-mentioned thermal methods because such a process is not energy-intensive and does not require the use of complex technological equipment. Pyrolysis is mainly designed to obtain the maximum yield of pyrolysis liquid/synthesis oil. At the same time, the use of catalytic pyrolysis ensures the formation of almost the same products of thermochemical destruction of polymer waste as thermal/non-catalytic. Zeolites of various types and modifications ensure the formation of more gaseous products while clay catalysts – more liquid hydrocarbons of the gasoline fraction. It is

noted that Ukraine does not use low-temperature pyrolysis for the processing of polymer waste. There are also no comprehensive studies of this process taking into account the nature and chemical composition of polymer raw materials, a systematic study of the influence of temperature, time and, first of all, natural catalysts on the yield of the final products of the thermochemical destruction of polymers.

The main methodological principles of the pyrolysis processing of household waste (HW) have been developed, which provide for obtaining a pyrolysis liquid with the maximum yield: HW should have close structural and technological characteristics, which ensures the efficiency and energy saving of their processing; the composition of HW should include carbon and hydrogen in an overwhelming amount; catalytic pyrolysis of HW is economically feasible using natural catalysts.

The effect of temperature and time of thermochemical processing of PP on the yield of pyrolysis liquid has been established and it has been found that the main part of pyrolysis liquid is formed in the temperature range of 250 – 412 °C within 3.5 hours. At the same time, the yield of pyrolysis liquid is 78.49 % wt., gas mixture – 13.56 % wt. and pyrocarbon – 5.08 % wt. The chemical composition of gasoline, ligroin, kerosene and diesel fractions has been determined by the method of chromatographic analysis (gas chromatograph "Agilent Technologies 7890 A", USA). According to the chemical composition, the majority of compounds in different fractions are saturated $C_6 - C_{19}$ hydrocarbons of normal and isomeric structure: in the gasoline fraction, 47.81 % are $C_6 - C_9$ hydrocarbons; in ligroin 84.15 % – hydrocarbons $C_9 - C_{12}$; in kerosene, 73.08 % are $C_{11} - C_{13}$ hydrocarbons of normal and isomeric structure, and only 43.94 % are saturated $C_6 - C_{10}$ hydrocarbons for the diesel fraction. The chemical composition of the gas mixture obtained during the pyrolysis of PP has been determined by the method of chromatographic analysis (gas chromatograph "Chrom-5", Czech Republic). It consists of saturated hydrocarbons $C_1 - C_3$ in the amount of 44.91 % vol. and $C_2 - C_3$ unsaturated hydrocarbons – 30.81 % vol., which in total is 75.72 % vol. of combustible gases. An insignificant amount of the total volume is accounted for by carbon oxides CO and CO₂, respectively, 0.52 and 0.78 % voluminous.

The effect of temperature and time of thermochemical processing of ABS plastic waste on the yield of pyrolysis liquid has been established and it has been found that the main part of pyrolysis liquid is formed in the temperature range of 250 – 412 °C within 4.4 hours. At the same time, the yield of pyrolysis liquid is 61.65 % wt., gas mixture – 4.21 % wt. and pyrocarbon – 28.33 % wt. The chemical composition of gasoline, ligroin, kerosene and diesel fractions has been determined by the method of chromatographic analysis. In terms of chemical composition, the predominant amount, as in the case of thermochemical processing of PP waste, is saturated C₈ – C₁₅ hydrocarbons of normal and isomeric structure: in the case of the gasoline fraction, 83.34 % are C₈ – C₁₁ hydrocarbons; in ligroin 61.46 % – hydrocarbons C₉ – C₁₅; in kerosene, 44.54 % are C₁₀ – C₁₅ hydrocarbons of normal and isomeric structure, and only 23.96 % are saturated C₁₀ – C₁₅ hydrocarbons in the diesel fraction. Chromatograms of kerosene and diesel fractions revealed the presence of initial styrene, respectively, 4.56 and 17.18 % wt.

The effect of the temperature and time of thermochemical processing of the mixture of LDPE 50 % + HDPE 50 % waste on the yield of pyrolysis liquid has been established and it has been found that the main part of the pyrolysis liquid is formed in the temperature range of 240 – 395 °C within 3.5 hours. At the same time, the yield of the pyrolysis liquid is 85.57 % wt., the gas mixture is 5.57 % wt. and pyrocarbon – 3.83 % wt. The chemical composition of gasoline and diesel fractions has been determined by the method of chromatographic analysis. According to the chemical composition, as in the case of previous studies of thermochemical processing of PP and ABS plastic waste, the vast majority of compounds are saturated hydrocarbons C₆ – C₁₈ of normal and isomeric structure: in the case of the gasoline fraction, 94.98 % are C₈ – C₁₁ hydrocarbons; in the diesel fraction 91.57 % – hydrocarbons C₈ – C₁₈ of normal and isomeric structure.

The influence of temperature, time and catalyst (natural bischofite MgCl₂ · 6H₂O) on the processing of a mixture of wastes LDPE 50 % + HDPE 50 % and yield of pyrolysis liquid has been established. It has been found that the main part of the pyrolysis liquid is formed in the temperature range of 290 – 400 °C within 2.5 hours. At the same time, the yield of the pyrolysis liquid is 72.60 % wt., the gas mixture is 14.60 % wt. and pyrocarbon – 4.24 % wt. The use of an acid catalyst (MgCl₂ + NaCl) in the temperature

range of 285 – 400 °C, on average, increases the yield of pyrolysis liquid by 3 times. The chemical composition of gasoline and diesel fractions has been determined by the method of chromatographic analysis. According to the chemical composition, as in the case of the thermochemical processing of the mixture of waste LDPE 50 % + HDPE 50 %, the vast majority of compounds are saturated hydrocarbons $C_6 - C_{21}$ of normal and isomeric structure: in the case of the gasoline fraction, 72.83 % wt. – these are $C_6 - C_{14}$ hydrocarbons; in the diesel fraction, 89.97 % are $C_6 - C_{21}$ hydrocarbons.

The possibility of using individual fractions/distillates of pyrolysis liquid as components of alternative gasoline ($C_6 - C_{12}$) and diesel ($C_{13} - C_{21}$) fuels for internal combustion engines has been studied and, based on the determined chemical composition, substantiated.

Based on the principles of "green chemistry" and circular economy, a general integrated scheme for obtaining plastic lubricants for special purposes using industrial waste from other industries has been proposed. The technology for obtaining new N, S-containing plastic lubricants for special purposes has been developed, and their loading and antifriction properties has been investigated. It has been established that the antifriction properties of the developed plastic lubricants are 1.25 – 1.45 times higher than the Konstalin-1 industrial lubricant and can be effectively used in the operation of industrial machines and mechanisms.

The technology of low-temperature production of fuel briquettes by pressing the obtained feedstock and their subsequent drying in natural conditions has been developed. It has been shown that the use of a mixture of corrugated cardboard, pyrocarbon and wood sawdust in the amount of 40 – 60 % wt. allows obtaining high-calorie fuel briquettes. Thus, the heat of combustion of the obtained fuel briquettes of the composition: pyrocarbon, corrugated cardboard and wood sawdust in the ratio 6 : 2 : 2 is 4715.5 kcal/kg, which almost corresponds to the heat of combustion of industrial charcoal.

An improved pyrolysis technology for the processing of polymer waste has been developed by adding to the main processing technology (Block A) additional pyrocarbon processing blocks: Block B – technology for obtaining plastic lubricants for special

purposes and Block C – technology for obtaining fuel briquettes, which made it possible to more effectively use the obtained alternative energy sources.

The scientific novelty of the obtained results lies in the creation and scientific justification of the improved technology of pyrolysis processing of polymer waste, which ensures not only a significant reduction of the negative impact of polymer waste on the environment and people, but also allows obtaining alternative sources of energy. With:

- for the first time, the thermal destruction of a mixture of polyethylene waste was investigated in the presence of natural bischofite as an acid-type catalyst, which made it possible to increase the yield of pyrolysis liquid and make the process less energy-consuming and environmentally appropriate;

- the method of pyrolysis processing of polymer waste has been improved, which, unlike analogues, is based on the combined use of the obtained pyrolysis products, which makes it possible to use the obtained alternative energy sources more effectively;

- the method of low-temperature pyrolysis of polymer waste (PP, PE mixtures, ABS plastic) was further developed, which made it possible to establish rational conditions for its implementation and ensure the maximum yield of pyrolysis liquid;

- on the basis of data from the chromatographic analysis of the pyrolysis liquid of the studied polymer waste, a significant difference in their chemical composition and the possibility of further practical use as a component of gasoline and diesel fuels for internal combustion engines are shown.

The practical value of the obtained results of the dissertation consists in the development of technological and constructive solutions for the pyrolytic processing of environmentally hazardous polymer waste, namely:

- an improved technology for the processing of polymeric waste was developed using a periodic installation that works in a closed volume without air oxygen and ensures an ecologically clean process;

- the technology for the production of fuel briquettes using the obtained pyrocarbon and other renewable energy sources has been developed, which allows saving non-renewable energy sources;

– within the framework of the circular economy, using industrial waste from various industries, a complex technology for obtaining new N, S-containing special purpose plastic lubricants;

– areas of effective use of the obtained fuel briquettes are proposed, in particular, for local heating boilers in urban and rural areas, in schools, kindergartens and small catering enterprises.

The practical significance of the thesis is confirmed by a Ukrainian patent No 139177, C01B 17/22, C01B 17/16. – № u201906138; Appl. June 3, 2019; Publ. Dec 26, 2019, Bull. No 24. The method of purification of industrial wastewater from sulfide and hydrosulfide ions. Ranskiy A. P., Khudoyarova O. S., Korinenko B. V., Gordienko O. A., Titov T. S., Tserklevych D. R. and Ukrainian patent No 146975, C10M 175/02, C01B 32/00, B01J 20/34. – № u202007009; Appl. Nov 2, 2020; Publ. May 31, 2021, Bull. No 13. The method of regeneration of used mineral oils. Khudoyarova O. S., Gordienko O. A., Korinenko B. V., Titov T. S., Ranskiy A. P., Petrov O. V.

Keywords: industrial and household waste, thermal processing, pollution, biofuels, fuel briquettes, wastewater treatment, catalyst, conversion, pyrolysis, plastic lubricants, energy, polymers, gasoline and diesel fuels.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

– матеріали дисертаційної роботи, викладені у виданнях, що внесені до переліку фахових для захисту дисертацій з технічних наук:

[1] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, М. В. Хутько, та А. П. Ранський, «Особливості термодеструкції вторинної полімерної сировини», *Вісник ВПІ*, № 1, с. 29-36, Лют. 26, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-154-1-29-36>.

[2] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, К. Ю. Гура, та А. П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів», *Вісник ВПІ*, № 4, с. 7-19, Серп. 31, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>.

[3] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, та О. С. Худоярова, «Каталіз низькотемпературного піролізу полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, № 5, с. 27-37, Жовт. 29, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-158-5-27-37>.

[4] Б. В. Коріненко, «Мікропластик як глобальне джерело забруднення навколишнього середовища», *Вісник ВПІ*, вип. 6, с. 6-12, Груд. 30, 2022. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2022-165-6-6-12>.

[5] А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, Є. О. Євдокименко, «Альтернативна енергетика: отримання паливних брикетів із пірокарбону термодеструкції полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, № 1, с. 13-20, Лют. 28, 2023. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-166-1-13-20>.

[6] Б. В. Коріненко, та А. П. Ранський, «Альтернативна енергетика: отримання синтез-нафти при піролізній переробці поліпропіленових відходів», *Вісник ВПІ*, вип. 2, с. 6-14, Трав. 04, 2023. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-167-2-6-14>.

– матеріали дисертаційної роботи, викладені у квазіперіодичному виданні, що внесено до міжнародних науково-метричних баз Scopus / WoS:

[7] O. Khudoyarova, A. Ranskiy, B. Korinenko, O. Gordienko, T. Sydoruk, N Didenko, and R. Kryklyvyi, “Integration of Technological Cycles of Industrial

Waste Processing”, *J. Ecol. Eng.*, vol. 22, iss. 6, pp. 209-214, 2021.
<https://doi.org/10.12911/22998993/137821>.

– документи інтелектуальної власності, що отримані за результатами дисертації – патенти на корисну модель:

[8] А. П. Ранський, О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Д. Р. Церклевич, та Б. В. Коріненко «Спосіб очищення промислової стічної води від сульфід- і гідросульфід-іонів», *Патент 139177 Україна: МПК C01B17/22, C01B17/16. № u2019 06138*, Груд. 26, 2019.

[9] О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, та О. В. Петров, «Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних олив», *Патент 146975 Україна: МПК (2021.01), C10M 175/02 (2006.01), C01B 32/00, B01J 20/34 (2006.01). № u202007009*, Берез. 31, 2021.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[10] А. П. Ранський, та Б. В. Коріненко, «Морфологічний склад твердих побутових відходів та можливість їх переробки в умовах низькотемпературного піролізу», на *XLVIII науково-технічну конференцію підрозділів ВНТУ*, Вінниця, 2019. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-ebmd/all-ebmd-2019/paper/view/6798>.

[11] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, С. П. Прокопчук, «Регенерація відпрацьованих індустріальних олив», на *XLIX науково-технічну конференцію підрозділів ВНТУ*, Вінниця, 2020. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-ebmd/all-ebmd-2020/paper/view/9481>.

[12] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, О. С. Худоярова, та Д. Р. Латуша, «Практичне використання пірокарбону низькотемпературного піролізу», на *Всеукраїнську науково-практичну конференцію з міжнародною участю «Хімічна наука і освіта у контексті сучасних інтеграційних процесів : збірник наукових праць, за матеріалами»*, Київ, 2020. Режим доступу: <https://prf.udu.edu.ua/online/>.

[13] А. П. Ранський, та Б. В. Коріненко, «Термодеструкція вторинної полімерної сировини», на *L науково-технічну конференцію підрозділів ВНТУ*,

Вінниця, 2021. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-ebmd/all-ebmd-2021/paper/view/12365>.

[14] Б. В. Коріненко, та А. П. Ранський, «Термічне розкладання полімерних відходів», на *VIII Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2021)*, Вінниця, 2021. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/ecology/ecology2021/paper/view/13582>.

[15] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, В. І. Савуляк, та В. О. Євдокименко, «Каталітичні процеси термодеструкції органічної сировини полімерних відходів», на *I Міжнародну науково-практичну конференцію «Подолання екологічних ризиків та загроз для довкілля в умовах надзвичайних ситуацій – 2022»*, Полтава, 2022. Режим доступу: <https://nupr.edu.ua/event/i-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-podolannya-yekologichnikh.html>.

[16] Б. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, та М. В. Хутько, «Сучасний ринок виробництва та переробки полімерних відходів», на *LI науково-технічну конференцію підрозділів ВНТУ*, Вінниця, 2022. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-fbtegp/all-fbtegp-2022/paper/view/15193>.

[17] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, та Т. С. Тітов, «Ефективність переробки полімерних відходів при низькотемпературному піролізі», на *LI науково-технічну конференцію підрозділів ВНТУ*, Вінниця, 2022. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-fbtegp/all-fbtegp-2022/paper/view/15185>.

[18] О. Гордієнко, А. Ранський, Б. Коріненко, та О. Сандул, «Розроблення та дослідження нових пластичних мастил на основі вторинної сировини», на *IX Міжнародній науково-технічній конференції «Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів»*, Київ, 2023. Режим доступу: <http://chemmotology.kpi.ua/index/pages/view/sampler-conf>.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ.....	21
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1 ПОЛІМЕРНІ ВІДХОДИ. УТВОРЕННЯ, ПЕРЕРОБКА ТА ВИКОРИСТАННЯ	29
1.1 Загальний аналіз виробництва і переробки пластмас у світі та Україні.....	29
1.2 Способи переробки пластикових відходів	39
1.2.1 Механічний рециклінг	41
1.2.2 Хімічні методи перероблення.....	41
1.2.3 Термічні методи перероблення: аналіз їх переваг та недоліків.....	43
1.3 Теоритичні основи низькотемпературного піролізу полімерних відходів....	54
1.3.1 Реакції радикальної термодеструкції.....	55
1.3.2 Реакції термодеструкції полімерів з відривом бокових груп у макроланцюзі.....	58
1.4 Термодеструкція полімерних відходів методом низькотемпературного піролізу.....	59
1.4.1 Термічний/некаталітичний піроліз	60
1.4.2 Каталітичний піроліз пластмасових відходів	61
1.4.3 Порівняльний аналіз термічного та каталітичного методі впереробки ...	63
1.5 Сучасні перспективи використання продуктів низькотемпературного піролізу.....	65
1.6 Висновки до 1 розділу. Обґрунтування задач наукових досліджень	66
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	69
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	81
2.1 Фізико-хімічні та механічні характеристики полімерних матеріалів,що досліджувались	81
2.1.1 Поліетилен низької щільності	82
2.1.2 Поліетилен високої щільності	83
2.1.3 Вторинний поліетилен низької та високої щільності	84
2.1.4 Поліпропілен	85

2.1.5 Акрилонітрилбутадієнстирольний пластик	86
2.2 Характеристики інших реагентів та промислових об'єктів дослідження.	87
2.3 Методика фракційної дробної перегонки/дистиляції отриманої піролізної рідини	88
2.3.1 Лабораторний метод фракційної перегонки	88
2.3.2 Перегонка піролізної рідини згідно до ГОСТ 2177-99	89
2.4 Хроматографічний метод хімічного аналізу продуктів термодеструкції полімерних відходів.....	91
2.4.1 Хроматографічний аналіз піролізної рідини.....	91
2.4.2 Хроматографічний аналіз газової суміші.....	92
2.5 Методи дослідження практичного використання пірокарбону, отриманого при термодеструкції досліджених полімерних відходів	93
2.5.1 Регенерація відпрацьованої індустріальної оливи І-40А.....	93
2.5.2 Методики дослідження фізико-хімічних характеристик регенованої оливи І-40А.....	94
2.5.3 Мастильні композиції до складу яких входить пірокарбон, як продукт термодеструкції полімерних відходів.....	95
2.5.4 Отримання нових N, S-вмісних мастильних композицій.....	95
2.5.5 Дослідження триботехнічних властивостей нових N, S-вмісних пластичних мастил.....	96
2.5.6 Отримання паливних брикетів	97
2.5.7 Калориметричне визначення теплотворної здатності паливних брикетів та обробка їх статистичних даних	98
2.6 Висновки до 2 розділу	101
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	102
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОГО ТА КАТАЛІТИЧНОГО ПІРОЛІЗУ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ	105
3.1 Основні методологічні положення проведених досліджень.....	105
3.2 Переробка відходів поліпропілену.....	107
3.3 Переробка відходів АБС-пластику	116

3.4 Термічна та каталітична переробка суміші відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 %	123
3.5 Висновки до 3 розділу	136
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	138
РОЗДІЛ 4 ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ	144
4.1 Утворення продуктів піролізу полімерних відходів як відновлювальних джерел енергії.....	145
4.2 Використання продуктів фракційної перегонки синтез-нафти як складових до автомобільних палив	147
4.3 Використання пірокарбону як продукту піролізу полімерних відходів	150
4.3.1 Дослідження пірокарбону у складі нових N, S-вмісних пластичних мастил.....	150
4.3.2 Дослідження пірокарбону у складі паливних брикетів	157
4.3.3 Техніко-економічне обґрунтування виробництва паливних брикетів... ..	164
4.4 Висновки до 4 розділу	168
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	170
РОЗДІЛ 5 КОМПЛЕКСНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ ТА ОТРИМАННЯ НОВОЇ ПРОДУКЦІЇ ПІРОЛІЗНОЇ ПЕРЕРОБКИ	176
5.1 Розробка технології переробки полімерних відходів з отриманням піролізної рідини, газової суміші та пірокарбону	178
5.2 Розробка технології використання пірокарбону у складі нових N, S-вмісних пластичних мастил (Блок Б)	182
5.3 Розробка технології використання пірокарбону у складі паливних брикетів (Блок В)	184
5.4 Технічні рішення удосконаленої технології переробки полімерних відходів	185
5.5 Висновки до 5 розділу	187
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	188

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	189
Додаток А	192
Додаток Б	196
Додаток В.....	208

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АБС-пластик/ABS – акрилонітрилбутадієнстирол

AB – активоване вугілля

БОР – борорганічна речовина, $C_2H_8BNO_3$

ВІО – відпрацьована індустріальна олива

ВМО – відпрацьовані моторні оливи

ГДК, mg/m^3 – гранично допустима концентрація

ГК – гофрокартон, капілярно-пористий колоїдний матеріал із целюлози

ДВЗ – двигун внутрішнього згорання

К – кізельгур

МО – масляна основа для пластичних мастил

МЕА – моноетаноламін

ПБ – паливні брикети

ПВ – полімерні відходи

ПВА – полівінілацетат

ПВХ – полівінілхлорид

ПЕ – поліетилен

ПЕВТ/ПЕНЦ – поліетилен високого тиску/поліетилен низької щільності

ПЕНТ/ПЕВЦ – поліетилен низького тиску/поліетилен високої щільності

ПЕТ, ПЕТФ – поліетилентерефталат

ПМ – пластичні мастила

ПММА – поліметилметакрилат

ПП – поліпропілен

ПС – полістирол

ТБА – тіобензанлід, $C_{13}H_{11}NS$

ТПВ – тверді побутові відходи

ТЕС – теплоелектричні станції

ρ , g/cm^3 – густина для піролізної рідини

ВСТУП

Актуальність теми. В останній час суттєво збільшилось світове промислове виробництво полімерних матеріалів різного призначення, що, в свою чергу, супроводжується значним та неконтрольованим їх накопиченням у навколишньому середовищі. В Україні загальна кількість відходів щорічно збільшується на 10 – 12 млн тонн. За усередненими даними на полімерні відходи припадає 10 – 12 % від їх загальної кількості, тобто 1,0 – 1,2 млн тонн на рік. При цьому рівень утилізації твердих органічних побутових та промислових відходів, включно з полімерними, не перевищує 20 %, із них: 4,72 % – спалюються або регенеруються в тепло і електричну енергію, 3,93 % – утилізуються і, лише, 10 – 15 % використовують як вторинну сировину. Загальноприйнятним є також те, що полімерні відходи погіршують екологічний стан довкілля та складають суттєву загрозу для здоров'я людини. Між тим, величезна кількість полімерних відходів в рамках циркулярної економіки дозволяє ефективно переробляти їх до кінцевих альтернативних джерел енергії: піролізної рідини, газової суміші та пірокарбону. Тому, актуальність проведення зазначених досліджень визначається не лише вирішенням екологічних проблем пов'язаних із глобальним забрудненням довкілля полімерними відходами, а і вирішенням проблеми суттєвого скорочення природних викопних енергоресурсів: нафти, газу та кам'яного вугілля. Однак, існуючі на сьогодні методи переробки полімерних відходів не дозволяють в повній мірі вирішити проблему їх утилізації. На сьогодні перспективним методом переробки полімерних відходів є їх термодеструкція/піроліз за низьких температур за відсутності кисню повітря. Поглиблено досліджується також каталітичний піроліз полімерних відходів, використання якого дозволяє селективно збільшити вихід рідких або газоподібних кінцевих продуктів при більш низьких температурах проведення процесу. При цьому економічно перспективним та комерційно привабливим виглядає використання природних алюмосилікатних каталізаторів, їх модифікованих структур, а також хлоридів металів підгрупи заліза.

Таким чином, можна констатувати, що розробка економічно безпечної технології піролізної переробки полімерних відходів є актуальним та перспективним науково-практичним завданням, вирішення якого дозволяє покращити екологічний стан довкілля та запровадити для практичного використання альтернативні джерела енергії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до плану науково-дослідних робіт Вінницького національного технічного університету за темами «Розробка ресурсо- та енергозберігаючих технологій переробки екологічно небезпечних промислових та побутових відходів» (№ держ. реєстрації 0114U004690; 2014 – 2018 р.р.). «Наукові засади енергоресурсощадних та екологічно безпечних технологій переробки промислових та побутових відходів» (№ держ. реєстрації 0119U000497; 2019 – 2023 р.р.) та Угоди про навчально-наукове та науково-технічне співробітництво між Вінницьким національним технічним університетом та Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України № 49 від 19.11.2021р.

Мета і задачі досліджень. Метою роботи є розробка удосконаленої технології низькотемпературного піролізу полімерних відходів та дослідження продуктів його переробки як альтернативних видів енергії.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- проаналізувати негативний вплив пластикових відходів на навколишнє середовище та обґрунтувати найбільш прийнятні методи їх переробки;
- здійснити аналіз процесу низькотемпературного піролізу пластмасових відходів (поліетилену низької щільності (ПЕНЩ), поліетилену високої щільності (ПЕВЩ), поліпропілену (ПП), акрилонітрилбутадієнстиролу (АБС-пластик)) та встановити фактори, що впливають на ступінь їх термодеструкції та вихід кінцевих продуктів;
- дослідити каталітичну активність природного бішофіту та термохімічну деструкцію на суміш полімерних відходів (ПЕНЩ 50 % + ПЕВЩ 50 %) та його вплив на вихід кінцевих продуктів перетворень;

- проаналізувати рідкі і газоподібні продукти термохімічної деструкції полімерних відходів методом хроматографічного аналізу;
- дослідити можливість використання отриманих рідких фракцій термодеструкції полімерних відходів, як складових компонентів до палив для двигунів внутрішнього згоряння;
- дослідити можливість використання пірокарбону у складі нових N, S-вмісних мастильних композицій;
- дослідити можливість використання пірокарбону у складі паливних брикетів (ПБ);
- удосконалити технологію низькотемпературного піролізу полімерних відходів.

Об’єкт дослідження: процеси термохімічної деструкції та переробки полімерних відходів.

Предмет дослідження: низькотемпературний і каталітичний піроліз полімерних відходів (ПЕВЩ, ПЕНЩ, ПП, АБС-пластик) та можливість використання кінцевих продуктів процесу як альтернативних джерел енергії.

Методи дослідження. Фізико-хімічні властивості досліджуваних речовин вивчали стандартизованими методами. Температуру спалаху у відкритому тиглі, густину, вміст води, масову частку механічних домішок, кінематичну в’язкість, кислотне число та забрудненість регенованої оливи I-40 А визначали стандартизованими методами. Триботехнічні властивості нових N, S-вмісних пластичних мастил визначали на машині тертя типу СМЦ-2. Визначення теплотворної здатності паливних брикетів проводили в калориметрі ІКА С200 (Німеччина). Визначення хімічного складу рідких фракцій піролізної переробки відходів ПП, АБС-пластику, (ПЕНЩ 50 % + ПЕВЩ 50 %) та суміші (ПЕНЩ 50 % + ПЕВЩ 50 % + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2,8 % мас.) проводили з використанням газового хроматографа «Agilent Technologies 7890 А» (компанія Agilent Technologies, США) з полум’яно-іонізаційним детектором. Обробку результатів аналітичних досліджень проводили з використанням аналітичної програми Chem Station. Хроматографічний аналіз газової суміші піролізної

переробки полімерних відходів проводили з використанням хроматографа «Chrom-5» (Чехія) та використанням, у разі необхідності, деяких еталонних сполук.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у створенні та науковому обґрунтуванні удосконаленої технології піролізної переробки полімерних відходів, яка забезпечує не лише суттєве зменшення негативного впливу полімерних відходів на довкілля та людину, а і дозволяє отримати альтернативні джерела енергії. При цьому:

– вперше науково обґрунтовано та експериментально підтверджено процес термодеструкції суміші відходів поліетилену в присутності природнього бішофіту, як каталізатора кислотного типу, що дозволило збільшити вихід піролізної рідини та зробити процес менш енергозатратним та екологічно доцільним;

– удосконалено метод низькотемпературного піролізу полімерних відходів, який на відміну від аналогів, базується на комбінованому використанні отриманих продуктів піролізу, що дає змогу більш ефективно застосовувати отримані альтернативні джерела енергії;

– одержав подальшого розвитку метод низькотемпературного піролізу полімерних відходів (ПП, суміші ПЕ, АБС-пластику), що дозволило встановити раціональні умови його проведення та забезпечити максимальний вихід піролізної рідини;

– на підставі даних хроматографічного аналізу піролізної рідини досліджених полімерних відходів встановлено суттєву різницю їх хімічного складу та можливість подальшого ефективного використання як складової бензинових та дизельних палив для двигунів внутрішнього згорання.

Практична цінність одержаних результатів дисертаційної роботи полягає у розробці технологічних та конструктивних рішень піролізної переробки небезпечних для довкілля полімерних відходів, а саме:

– розроблено удосконалену технологію переробки полімерних відходів з використанням установки періодичної дії, що працює в замкненому об'ємі без кисню повітря та забезпечує екологічну безпеку процесу;

– розроблено технологію виробництва паливних брикетів з використанням отриманого пірокарбону та інших відновлювальних джерел енергії, що дає можливість зменшити використання невідновлювальних джерел енергії;

– в рамках циркулярної економіки з використанням промислових відходів різних виробництв розроблена комплексна технологія отримання нових N, S-вмісних пластичних мастил спеціального призначення;

– запропоновано практичне використання отриманих паливних брикетів, зокрема, для локальних котлів опалення у міській та сільській місцевостях, в школах, дитячих садках та на невеликих підприємствах громадського харчування.

Практична значущість роботи підтверджена патентом України на корисну модель 139177 Україна. С01В 17/22, С01В 17/16. – № u201906138; Заявл. 03.06.2019; опубл. 26.12.2019. Бюл. №24. Спосіб очищення промислових стічних вод від сульфід- і гідросульфід-іонів. Ранський А. П., Худоярова О. С., Коріненко Б. В., Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Церклевич Д. Р. (Додаток А) та патентом України 146975 Україна. С10М 175/02, С01В 32/00, В01J 20/34. – № u202007009; Заявл. 02.11.2020; опубл. 31.03.2021. Бюл. №13. Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних олив. Худоярова О. С., Гордієнко О. А., Коріненко Б. В., Тітов Т. С., Ранський А. П., Петров О. В. (Додаток А).

Практичне впровадження отриманих результатів роботи знайшло своє застосування, також, на кафедрі екології, хімії та технології захисту довкілля Вінницького національного технічного університету у навчальному процесі студентів спеціальностей 101 – «Екологія» та 183 – «Технології захисту навколишнього середовища» під час викладання дисципліни «Технології переробки відходів» (Додаток В) та на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського під час викладання дисципліни «Хімія навколишнього середовища», для студентів спеціальності 102 – «Хімія» (Додаток В).

Особистий внесок здобувача. Поставка мети, визначення завдань досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка публікацій, обговорення висновків дисертаційної роботи здійснено спільно із науковим керівником д-р хім.

наук, професором Ранським А. П. Аналіз та систематизацію літературних джерел за темою досліджень, проведення експериментів, обробку експериментальних даних та апробацію отриманих наукових результатів роботи на наукових конференціях здійснено автором особисто. Триботехнічні дослідження нових N, S-вмісних пластичних мастил були проведені на кафедрі галузевого машинобудування Вінницького національного технічного університету спільно з д-р. тех. наук, професором Савуляком В. І. Хроматографічний аналіз рідких та газоподібних продуктів термохімічної деструкції досліджених полімерних відходів, а також теплотворну здатність отриманих паливних брикетів було проведено в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України за сприянням завідуючого відділом № 8 Органічного та нафтохімічного синтезу канд. хім. наук, старш. наук. співроб. Євдокименко В. О.

Результати у роботах, що опубліковані у співавторстві, підготовлено здобувачем особисто або за його безпосередньої участі. Конкретна участь здобувача у кожній публікації відзначена у списку опублікованих праць за темою дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Результати та основні наукові положення пройшли апробацію на: XLVIII науково-технічній конференції підрозділів ВНТУ «Морфологічний склад твердих побутових відходів та можливість їх переробки в умовах низькотемпературного піролізу» (м. Вінниця, 2019 р.), XLIX науково-технічній конференції підрозділів ВНТУ «Регенерація відпрацьованих індустріальних олив» (м. Вінниця, 2020 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Хімічна наука і освіта у контексті сучасних інтеграційних процесів : збірник наукових праць» (м. Київ, 2020 р.), L науково-технічній конференції підрозділів ВНТУ «Термодеструкція вторинної полімерної сировини» (м. Вінниця, 2021 р.), VIII Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2021) «Термічне розкладання полімерних відходів» (м. Вінниця, 2021 р.), I Міжнародній науково-практичній конференції «Подолання екологічних ризиків та загроз для довкілля в умовах надзвичайних ситуацій – 2022» (м. Полтава, 2022 р.), LI науково-технічній

конференції підрозділів ВНТУ «Сучасний ринок виробництва та переробки полімерних відходів» (м. Вінниця, 2022 р.), LI науково-технічній конференції підрозділів ВНТУ «Ефективність переробки полімерних відходів при низькотемпературному піролізі» (м. Вінниця, 2022 р.), IX Міжнародній науково-технічній конференції «Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (м. Київ, 2023 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 18 наукових праць. Із них 1 стаття у закордонному виданні, що включене до наукометричної бази Scopus та Web of Science Core Collection; 6 статей, що опубліковані у наукових фахових виданнях МОН України; 2 патенти України на корисну модель та 9 тез доповідей на Всеукраїнських та Міжнародних конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із анотації, переліку умовних позначень, вступу, 5-ти розділів, висновків, списків джерел інформації (сумарною кількістю 214 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 210 сторінок, з яких на основний текст припадає 147 сторінки. Робота містить 45 рисунків і 54 таблиці.

РОЗДІЛ 1

ПОЛІМЕРНІ ВІДХОДИ. УТВОРЕННЯ, ПЕРЕРОБКА ТА ВИКОРИСТАННЯ

1.1 Загальний аналіз виробництва і переробки пластмас у світі та Україні

Світовою проблемою глобального масштабу є поводження з усіма видами, перш за все, твердих побутових відходів (ТПВ). Згідно до даних світових аналітичних видань щорічно утворюється 2.01 млрд тонн ТПВ різного складу (рис. 1.1), [1].

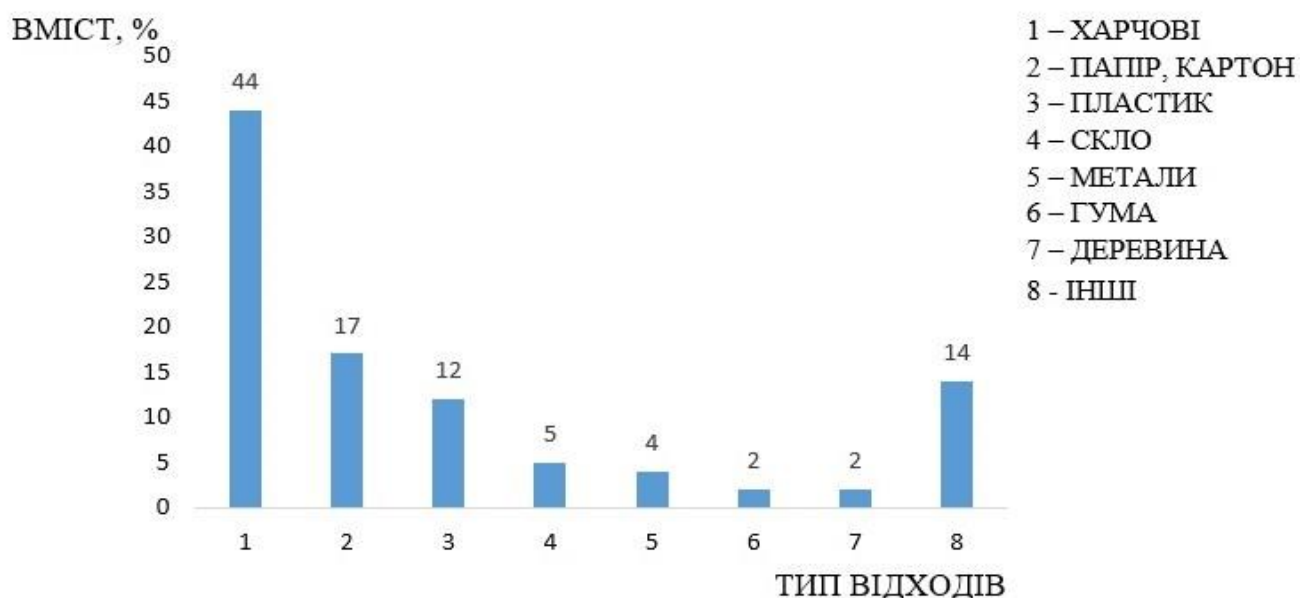


Рис. 1.1. Світова структура твердих побутових відходів [1]

Не дивлячись на відносно невелику частину пластикових відходів (12 %) від загальної кількості ТПВ, вони складають величезну загрозу всьому навколишньому середовищі:

- забруднюють світовий океан, моря та земні водойми;
- забруднюють землю та сільськогосподарські угіддя;
- забруднюють атмосферу повітря.

Такий всебічний вплив на довкілля обумовлений цілою низкою економічних, фізико-хімічних та токсикологічних властивостей цього типу ТПВ:

– стійкою динамікою до зростання виробництва всіх видів пластичних матеріалів та синтетичних волокон (рис. 1.2), що обумовлено їх фізико-хімічними властивостями, можливістю ефективною заміни металів, скла, натуральних тканин, деревини, інших конструктивних матеріалів у різноманітних виробничих та технологічних процесах;

– хімічною стійкістю пластмас до корозії, дії кислот, лугів, води та тепла, що сприяє їх масовому та довготривалому накопиченню у навколишньому середовищі;

– наявність у їх складі великої кількості функціональних додатків із різних класів органічних та металоорганічних сполук, що характеризує їх завуальовану/скритну токсичність для людей та тварин.

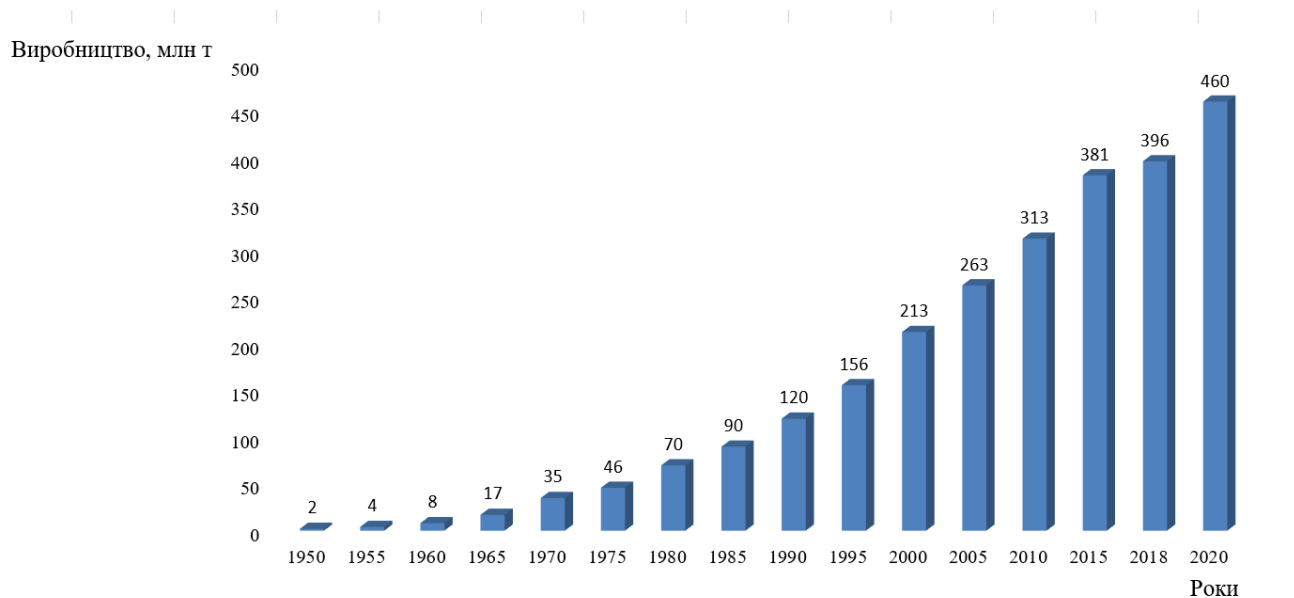


Рис. 1.2. Річне виробництво полімерних матеріалів і волокон у світі за 1950 – 2020 р.р. [2] – [4]

Наведені на рис. 1.2 дані показують, що світове виробництво полімерних матеріалів збільшилось з 2 млн т в 1950 році до 460 млн т в 2020 році, при цьому сукупний річний темп росту склав 8,4 %, що приміром в 2,5 рази вище, ніж середньорічний об'єм світового валового внутрішнього продукту за цей період [2]. Якщо динаміка росту та темпи виробництва пластмас залишаться такими ж, то до кінця 2050 р. в світі буде вироблено 26000 млн т полімерів та 6000 млн т

поліпропіленових і акрилових волокон. Прогнозовано, що із цієї кількості пластикових відходів 12000 млн т (~ 37 %) буде спалено, 900 млн т (~ 26 %) перероблено, а 12000 млн т (~ 37 %) викинуто на звалища або в навколишнє середовище [5]. Наведені дані свідчать про глобальну світову пластикову кризу, юридичну і фінансову відповідальність за неї повинні нести провідні світові компанії DOW, Exxon Mobil, Imperial Oil (США), Sinopec (Китай), NOVA Chemicals (Канада): за зростання об'ємів виробництва пластмас, їх накопичення та відсутність належного їх перероблення в продукцію з меншим вмістом у їх складі токсичних добавок.

Стан та динаміка поводження з ТПВ в Україні мають критичний характер. За даними [6] лише у 2019 р. утворилось понад 10 млн т ТПВ. Із цієї кількості 93,9 % відходів захоронено, 4,1 % перероблено та 2 % спалено. На сьогодні в Україні працює лише один сміттєспалювальний завод «Енергія» (м. Київ), потужність якого дозволяє спалювати лише 20 % ТПВ столиці. Крім того, у м. Люблін (Харківська обл.) експлуатується одна установка та дві мобільні установки у самому м. Харкові [7]. Побутові відходи захороняються на 6000 сміттєзвалищ і полігонах загальною площею майже 9 тис. га [6]. Особливістю експлуатації полігонів ТПВ в Україні є те, що із загальної кількості сміттєзвалищ 30 % потребують паспортизації, 16 % не відповідають нормам безпеки, 7,7 % потребують рекультивациі, 4,2 % перевантажені, тобто їх більшість (57,9 %) експлуатується з порушенням розробленої в Україні в 2017 році Національної стратегії управління відходами до 2030 року. Критичним виглядає також системне утворення в Україні кожного року більше ніж 26 тис. несанкціонованих звалищ, що займають площу 0,75 тис. га [7]. На сьогодні визначення морфологічного складу ТПВ і, відповідно, кількості пластикових відходів в Україні ускладнюється тим, що у різних регіонах існують різні способи обліку сміття. У деяких регіонах у структурі ТПВ пластикові відходи складають 0,6 – 6,0 % [7], а за іншою інформацією їх кількість може досягати 25 % [8].

При розробці правильної політики поводження з полімерними відходами важливими є питання врахування галузей цільового використання (рис. 1.3) та типу полімерних відходів (рис. 1.4).

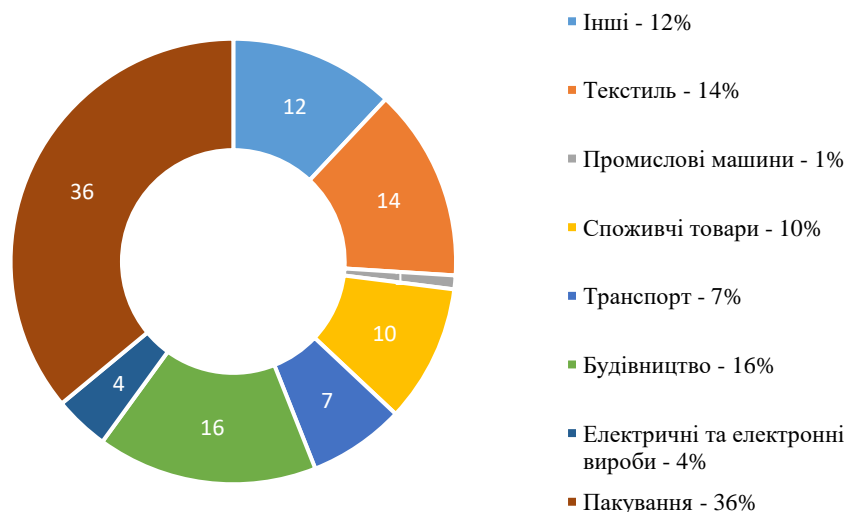


Рис. 1.3. Сфери застосування пластику за галузями промисловості [5]

Необхідно зазначити, що пластикова тара, упаковка та сільськогосподарська плівка використовуються менше року; посуд, побутові електротовари, інші товари мають термін придатності від 1 до 10 років; будівельні матеріали, деталі автомобіле-, судно- та літакобудування експлуатуються більше 10 років. У цілому щорічно із загального об'єму полімерів до 75 % матеріалів попадають у відходи на переробку, спалювання або на несанкціоновані звалища [9]. На рис. 1.4 наведено розподіл різних типів полімерів по різних галузях використання, в основному, країн ЄС, США, Китаю та Індії за період з 2002 по 2014 р.р. [10], [11]. Характер наведеного розподілу полімерних матеріалів у вказаних країнах та регіонах приблизно однаковий. Як свідчать наведені на рис. 1.4 дані ПЕВЩ, ПЕНЩ, ПП та поліетилентерефталат (ПЕТ) в основному використовуються для виробництва тари та упаковки, а полівінілхлорид (ПВХ) – у будівництві. Більше 50 % полістиролу (ПС) використовується у рівних долях для виробництва упаковки та будівельних матеріалів. Відмічена кількість вироблених полімерів та різних полімерних виробів передбачає переробку або утилізацію полімерних відходів, як на стадії виробництва, так і після їх цільового використання. На рис. 1.5 наведені

дані 2015 року по виробництву різних видів полімерів і кількості відходів, що при цьому утворилися [5].

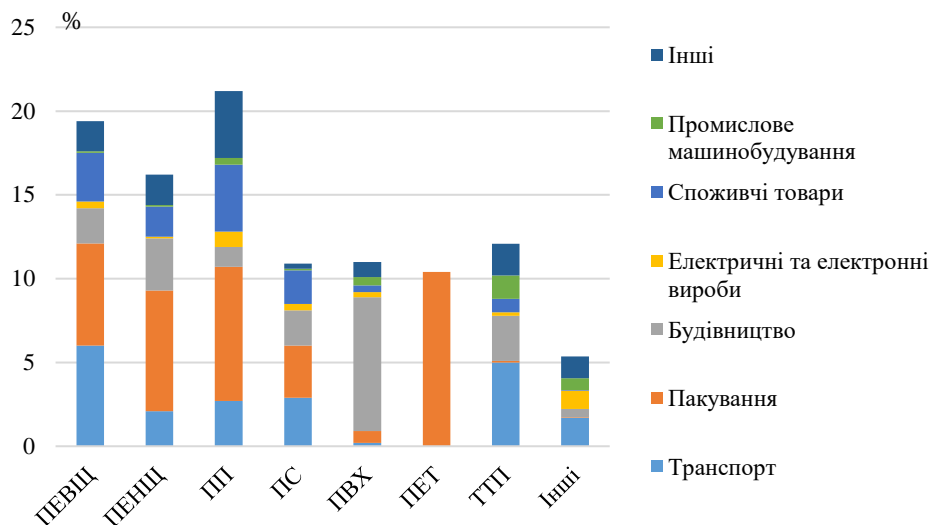


Рис. 1.4. Доля основних типів полімерних матеріалів в різних галузях промисловості

Загальний річний об'єм виробництва всіх видів полімерних матеріалів в 2015 році склав 382 млн т, а загальний річний об'єм утворених пластикових відходів у цьому ж році склав 285 млн т, тобто 74,6 %.

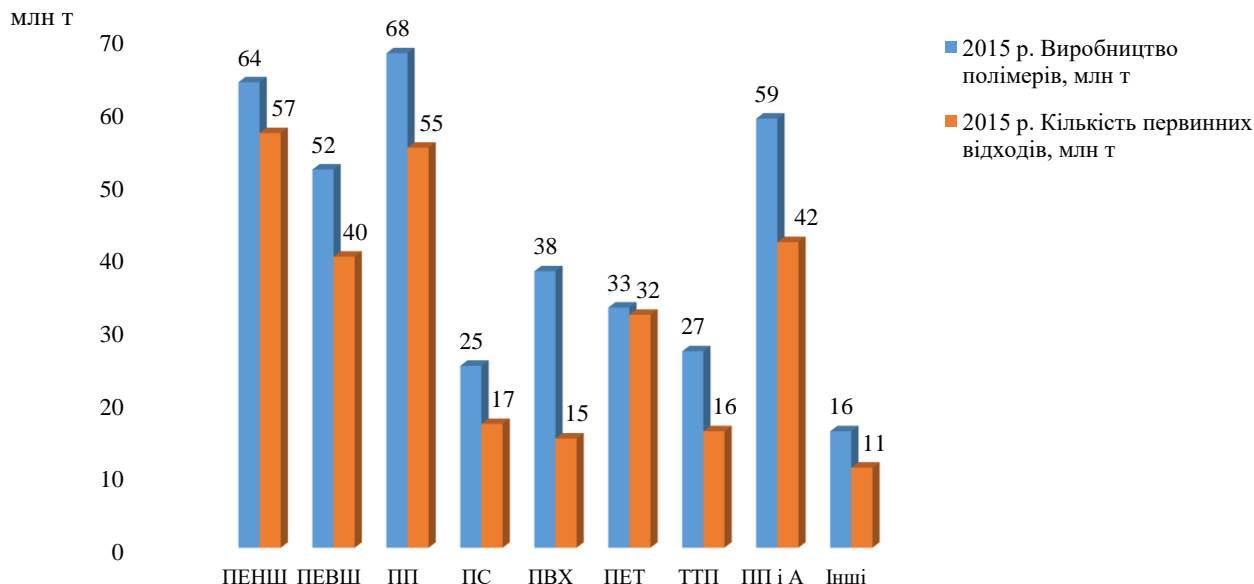


Рис. 1.5. Світове виробництво полімерних матеріалів та утворення первинних відходів по типу полімерів в 2015 році

Не дивлячись на ці, з технологічної точки зору, абсурдні цифри, світове виробництво пластикових матеріалів стрімко зростає (рис. 1.2) і, мабуть, у такій же прогресії зростають і надприбутки провідних світових компаній по виробництву різноманітних пластмас.

Раніше ми відмічали відсутність даних по кількості полімерних відходів, що накопичуються кожного року в Україні. Це, в свою чергу, не дозволяє об'єктивно оцінити ситуацію з накопиченням пластику та нанесенням ним прямого та опосередкованого негативного впливу на довкілля. На сьогодні в Україні виробляється близько 10 – 12 % пластику, що складає 180 тис. т їх річної кількості [12]. При цьому відсутні дані по кількості пластику, що спалюється або попадає на сміттєзвалища. Між тим, існуючі в Україні потужності в 338 тис. т по переробці пластикових відходів уже на сьогодні, при їх повному завантаженні, могли б збільшити об'єм його переробки майже у два рази [12]. Такий низький об'єм переробки пластикових відходів та недозавантаженість підприємств-переробників пояснюється наступними факторами:

- відсутність на державному рівні належних законодавчих та економічних важелів стосовно роздільного збирання сміття серед населення та відповідальності серед виробників полімерної продукції за її використання та збір, сортування і підготовку полімерних відходів для їх утилізації або подальшого перероблення, що, наприклад, є основою законодавчих актів ЄС у сфері екологічного права (Директиви 94/62 ЄС [13], Директиви 2004/12 ЄС [14], Директиви 2015/720 ЄС [15],);

- високою вартістю перероблення пластикових відходів у порівнянні з їх захороненням на сміттєзвалищах, що знижує економічні стимули підприємств-переробників;

- відсутністю знаків екологічного маркування на деяких виробках та видах пластикової упаковки, що не дозволяє їх правильно ідентифікувати.

Важливою проблемою забруднення довкілля є також утворення мікропластику (вторинного пластику), як продукту природного фізико-механічного або іншого впливу на пластикові відходи (первинний пластик). Ця глобальна проблема

сьогодні свідомо замовчується, але від цього не стає менш актуальною. Так, в огляді Суспільства ендокринологів (Endocrine Society) та Міжнародної мережі з ліквідації забруднювачів (IPEN) «Пластик, РВЕС і здоров'я: керуючі принципи по хімічним речовинам, що вражають ендокринну систему для громадських організацій і політичних керівників» представлені результати багаторічних досліджень про негативні наслідки впливу РВЕС (речовин, що вражають ендокринну систему), які містяться в пластмасах, на здоров'я людини. РВЕС, що входять до складу пластмас, блокують, імітують або іншим чином втручаються в дію гормонів організму, створюють ризик для здоров'я людини в ключові моменти життєвого циклу (вагітність, дитинство та статеве дозрівання) та можуть, у таким спосіб, чином негативно впливати на декілька поколінь [16]. Багаторічна робота та дослідження багатьох міжнародних громадських організацій закінчилась тим, що 30 травня 2022 року в Дакарі, Сенегал відбулося засідання Робочої групи відкритого складу (РГВС) з підготовки міжурядових переговорів щодо нової глобальної угоди з пластику. В доповідях РГВС озвучені тези, відносно того, що [17]:

- «морське сміття», включаючи і мікропластик, є глобальним забруднювачем усього технологічного циклу: видобування нафти – переробка нафти – синтез мономерів – виробництво полімерів – використання полімерів та їх утилізація;

- при зменшенні об'ємів виробництва пластмас та покращенні управління пластиковими відходами можливе суттєве покращення ситуації з глобальним забрудненням мікропластиком;

- ключові питання нових технологій та інновацій лежать в основі скорочення виробництва пластмас та їх ефективної утилізації.

На сьогодні встановлено, що у пластику використовується понад 140 хімічних речовин, відомих як небезпечні для здоров'я людини. Вони виконують різні функції: антипіренів, пластифікаторів, розчинників, УФ-стабілізаторів та антимікробних добавок. Але лише невелика кількість із зазначених хімічних сполук була детально досліджена на токсичність відносно живих організмів

(бісфенол А, фталати). Порівняльний аналіз споживчих товарів із пластмас, що охоплював вісім основних типів полімерів, був проведений німецькими вченими [18]. Більшість (74 %) із 34 досліджених екстрактів пластмас містили небезпечні хімічні сполуки, що спричиняли гостру токсичність, окислювальний стрес і призводили до порушення роботи ендокринної системи. Загалом було виявлено 1411 хімічних сполук, включно з мономерами, добавками та несанкціонованими забруднювачами. Висока токсичність була виявлена у всіх «біопластиках», виготовлених із полілактичної кислоти. Тобто, в межах глобальної пластикової кризи можна говорити, що мікропластик виконує ідеальну функцію транспортної форми для масового розповсюдження небезпечних для людини хімічних речовин. Фізичні особливості мікропластику та свідоме замовчування існуючих загроз виробниками не дозволяють на сьогодні ефективно вирішити проблему масового його розповсюдження або, щонайменше, ізоляції. При цьому біля 8 млн т пластикових відходів кожного року потрапляє в океани. Основна маса пластикових відходів припадає на Атлантичний, Тихий, Індійський океани та коралові рифи Азіатсько-Тихоокеанського регіону. Пластик не лише дрейфує на поверхні, утворюючи «сміттєві острови», а і опускається у вигляді осаджень мікропластику на дно океанських глибин. У звіті [19] зазначено, що понад 690 видів морських істот, від мікроскопічного зоопланктону до великих морських ссавців, споживають мікропластик. Останній знайдений і у представників багатьох видів, що мають комерційне значення. Основною характеристикою мікропластику є розмір його частинок, який варіюється від 1 мм до 1 мікрона. З хімічної точки зору мікропластик є інертним, однак накопичуючись в значних кількостях в живих організмах, негативно впливає на фізичний стан морської фауни: риб, раків, морських кільчастих червів, коралових рифів тощо.

Мікропластик в агрохімікатах та сільськогосподарському виробництві. Центром міжнародного екологічного права (CIEL) встановлено, що мікропластик, яким покривають добрива та і так токсичні пестициди робить останні ще більш токсичними при використанні в сільському господарстві. Такий комбінований вплив хімікатів негативно впливає на структуру ґрунтів, клімат, якість продуктів

харчування та екологічні системи загалом. Швидкість накопичення мікропластику в ґрунтах складає 50 кг/га за рік, погіршуючи при цьому ґрунтові екосистеми, бактеріальний склад та склад мікроорганізмів, що створюють необхідні умови для здорового зростання рослин. Необхідно зазначити, що країни Європейської економічної зони через ядохімікати вносять в ґрунти 36000 т мікропластику щорічно, що складає понад 65 % мікропластику, яким забруднюється навколишнє середовище цього регіону. При цьому забруднення мікропластиком наземних ґрунтів у 4 – 23 рази більше, ніж у морському середовищі. Агрохімікати, що вкриті мікропластиком, несуть потенційну загрозу здоров'ю фермерів, що призводить до підвищеної нейротоксичності, раку та інших видів захворювання. Крім того, існує загроза потрапляння мікропластику в організм людини при вживанні забрудненої сільськогосподарської продукції [20], [21].

Мікропластик в питній воді, продуктах харчування та його визначення. В роботі [22] встановлено наявність частинок мікропластику в усіх досліджених зразках питної води, а також той факт, що існуючі на сьогодні досконалі методи очищають воду від мікропластику лише на 90 %. Забрудненими мікропластиком виявились і більшість проаналізованих зразків бутельованої води, придбаних у різних країнах на різних континентах [23]. Авторами роботи [24] також встановлена наявність частинок мікропластику і в рослинних оліях. Частинки мікропластику знайдено в океанічному планктоні [25], рибах [26] та птахам [27]. Враховуючи те, що продукти тваринного та рослинного походження складають харчові ланцюги людини, логічним було виявлення частинок мікропластику в організмі людини. Такі дослідження були проведені з продуктами виділення восьми людей із різних континентів світу вченими Віденського університету та встановлена наявність частинок мікропластику, який за хімічним складом переважно відповідав поліпропілену та поліетилентерефталату [28]. З врахуванням того, що учасники досліджень представляли дуже широку географію, можна стверджувати, що на Землі, мабуть, не залишилося місця, де людина не споживала б воду та їжу з мікропластиком. Необхідно зазначити, що традиційні фізико-хімічні методи дослідження рідин, як то визначення рН, густини або показника заломлення

не дають змогу визначити мікро- або наночастинки пластику. Тобто, традиційні методи дослідження не дозволяють визначити дисперсність, розміри та розподіл мікро- або наночастинок пластику в розчині за окремими фракціями. Для вирішення цих завдань використовують метод Динамічного Лазерного Світлорозсіювання (Dynamic Light Scattering – DLS). Метод DLS є швидким, інформативним, що дозволяє оптично вимірювати розмір частинок. В цьому методі лазерний промінь проходить через розчин і розсіюється частинками, що знаходяться в русі [29]. Після визначення характеру розсіювання променя визначається розмір мікро- або наночастинок пластику. Крім того, як один із ключових параметрів, що характеризують колоїдні системи, є дзета потенціал частинок, який також можна ефективно визначати методом DLS. Визначена величина дзета потенціалу дає можливість визначати стійкість колоїдних систем, включаючи і ті, що мають у своєму складі частинки мікропластику.

Таким чином, наведені дані свідчать про те, що:

- величезна кількість пластикових відходів на сьогодні складає серйозну екологічну проблему світового рівня;
- традиційні методи поводження з пластиковими відходами, а саме їх розміщення на полігонах ТПВ не вирішують цієї проблеми;
- у країнах, включно з Україною, що мають дефіцит природних викопних енергетичних ресурсів (нафта, газ, кам'яне вугілля) пластикові відходи з врахуванням їх величезної кількості у світі необхідно розглядати як перспективний відновлювальний енергоресурс.

Для вирішення цих нагальних проблем утворення, переробки та накопичення ТПВ, включаючи і пластикові відходи, в Україні в 2017 році було схвалено Національну стратегію управління відходами до 2030 р. Стратегія розроблена на принципах політики ЄС згідно з зобов'язаннями, взятими Україною за Угодою про Асоціацію. Відповідно до ухваленої стратегії до 2030 року в Україні заплановано [12]:

- переробляти 65 % ТПВ, серед них не менше 70 % пластикової упаковки;
- виготовляти пластикову упаковку яка повністю підлягає переробці;

- вивозити на сміттєзвалище не більше 10 % твердих побутових відходів.

1.2 Способи переробки пластикових відходів

Світова масштабність та незворотність необхідності переробки відходів повинна вирішуватись з урахуванням таких основних складових: технологічних, екологічних, економічних та соціальних. Так, в роботі [30] частково розглянуті еколого-економічні проблеми плазмових технологій переробки ТПВ. Автори наголошують, що визначальним є економічні, екологічні і соціальні фактори, а технологічні аспекти проблеми переробки ТПВ є лише дотичними, тобто другорядними при вирішенні зазначених проблем. Однак, саме удосконалення існуючих технологій переробки ТПВ та розробки нових технологій сумісно з активним використанням альтернативних джерел енергії зможуть корінним чином змінити негативну тенденцію на краще. На рис. 1.6 наведена інтегральна схема/взаємозв'язок різних факторів (I)-(IV), що впливають на ефективне вирішення проблеми переробки промислових і побутових відходів різними методами, включаючи і термічні.

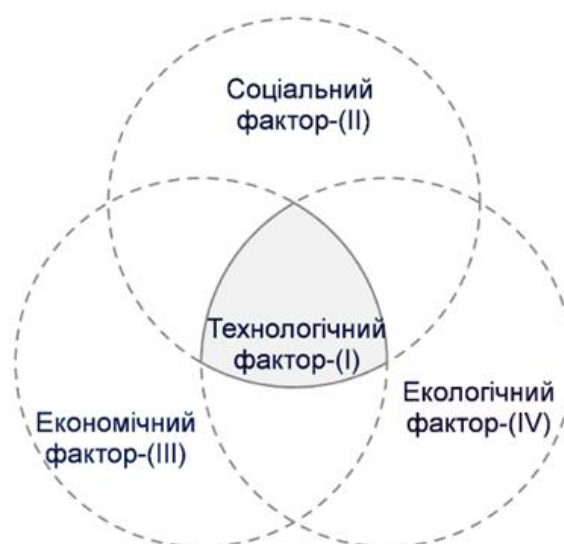


Рис. 1.6. Інтегральний взаємозв'язок впливу різних факторів на ефективність переробки

Цілком закономірно, що загальною платформою на базі якої вирішуються проблеми переробки відходів і яка має безпосереднє відношення до соціальних (II), економічних (III) і екологічних (IV) проблем є технологічний фактор (I), який може бути представлений низкою найбільш поширених на сьогодні методів переробки пластикових відходів (рис. 1.7).



Рис. 1.7. Основні методи переробки пластикових відходів

На сьогодні найбільш поширеним методом переробки полімерних відходів в Україні є метод механічного рециклінгу, який не передбачає використання коштовного спеціального обладнання і може бути реалізованим в будь-якому місці накопичення відходів. При цьому технологічні відходи виробництва нічим не відрізняються від високоякісної первинної сировини і, як правило, переробляються/утилізуються на тому ж виробництві. Полімерні відходи різних виробництв (тара і упаковка, сільськогосподарська плівка, мішки із під добрив та інше) є однорідними, відносно чистими і тому є найбільш затребуваною сировиною підприємств-переробників. Найбільш складними для переробки є змішані полімерні відходи, що входять до складу ТПВ населених пунктів та акумулюються на відповідних полігонах або сміттєзвалищах. Причиною тому є необхідність їх цільового вилучення, сортування, очищення, гранулювання та механічної переробки. Такі складнощі економічного (ціна), технологічного (відсутність спеціального обладнання) та соціального (організація свідомого роздільного збору

ТПВ) характеру призводить до того, що у кращому разі полімерні відходи спалюють або неконтрольовано накопичують на сміттєзвалищах. І перший, і другий підходи призводять до суттєвого забруднення довкілля, скорочення земельних угідь та інше.

1.2.1 Механічний рециклінг

Механічний рециклінг передбачає попередню обробку полімерних відходів – головним чином подрібнення та грануляцію. Полімерні відходи подрібнюються у ножових дробарках мокрою або сухою подрібнення до отримання рихлої маси із розміром частинок 2 – 9 мм [31]. Подрібнення – важливий етап підготовки полімерних відходів, так, як від ефективності цієї операції залежить наступна механізація, технологічні параметри процесу рециклінгу та конструкція самого обладнання. Грануляція є заключною стадією підготовки полімерних відходів перед їх наступною переробкою уже у кінцеві вироби. Найбільш широке використання отримали одночерв'ячні екструдери, що оснащені фільтрами неперервної дії та зоною дегазації. Такі екструдери ефективно працюють практично з усіма видами вторинних термопластів, окрім забруднених та змішаних. У останньому випадку використовують черв'ячні преси спеціальних конструкцій. Необхідно зазначити, що для забезпечення необхідних фізико-механічних властивостей кінцевих виробів із вторинного полімерного гранулята до його складу, як правило, добавляють модифікуючі добавки у кількостях 2.0 – 2.5 % мас., а інколи і більше (до 5 % мас.). Поширене практичне використання знайшли армовані вироби із вторинної полімерної сировини з додаванням наповнювачів мінерального та органічного походження [32].

1.2.2 Хімічні методи перероблення

Хімічне перероблення – це зміна хімічної структури полімерів з утворенням речовин, які можна використовувати як сировину, включаючи паливо та засоби для

виробництва енергії. Як правило, під час хімічного перетворення полімери деструктують на вихідні мономері, олігомери або їх суміші з іншими вуглеводнями.

Гідроліз – взаємодія полімерних відходів з водою в лужному ($\text{pH} > 7$), кислому ($\text{pH} < 7$) або нейтральному ($\text{pH} = 7$) середовищі. Зазначимо, що при цьому [33]:

- лужний гідроліз відбувається у розчинах NaOH або KOH з концентрацією 4-20 % мас. Процес проводять в автоклаві при 120 – 200 °C (водний розчин NaOH) або при 110 – 120 °C (водний розчин KOH) в метилцелозольві;

- кислий гідроліз відбувається з використанням концентрованих кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) при температурі до 100 °C. Низька температура гідроліза дозволяє задовільно контролювати саму реакцію та вихід кінцевих продуктів хімічного перетворення;

- гідроліз в нейтральному середовищі відбувається при дії гарячої води або водяної пари в автоклаві при тиску 1 – 4 МПа та температурі 200 – 300 °C. Недоліком процесу є низька якість отриманих хімічних складових, які сильно забруднені механічними домішками.

Гліколіз – взаємодія полімерних відходів з двохатомними спиртами загальної формули $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ за температури 210 – 250 °C. Для скорочення часу реакції деструкцію полімерних відходів проводять в присутності каталізаторів різної природи: гідроксидів, гідрокарбонатів, хлоридів, бромідів 1-бутил-3-метилімідазолію або ацетатів металів [34]. Процес не вибагливий до сортування пластикових відходів та їх очищення.

Метаноліз – взаємодія полімерних відходів з метанолом у спеціальних реакторах за температури > 150 °C та тиску 2-4 МПа. Для прискорення реакції використовують каталізатори: ацетати магнію(II), кобальту(II) та оксид плюмбуму (IV). Особливістю процесу є те що утворені пило-повітряні суміші є вибухонебезпечними, а самі реакції деструкції полімерних відходів сильно залежать від попереднього очищення вихідної сировини та є надто енергозатратними [33].

Отже, можна констатувати, що хімічні методи перетворення полімерних відходів при їх ефективному використанні вимагають наявності високотехнологічного обладнання, технічно підготовлених хіміків-технологів, а також певних хімічних реагентів. Однак, у порівнянні з механічним рециклінгом при хімічній переробці можна використовувати полімерні відходи нижчої якості.

1.2.3 Термічні методи перероблення: аналіз їх переваг та недоліків

Одним із поширених шляхів вирішення проблеми утилізації відпрацьованих пластикових відходів є використання методу конверсії. Процес відбувається шляхом термохімічного розкладання відходів за високих температур і швидкостей перебігу реакцій (за винятком піролізу), рис. 1.8. При цьому, крім пластикових і побутових пластикових відходів можна переробляти біовідходи: деревину, органічні відходи агропромислового комплексу, побутові та промислові харчові відходи, торф, відходи целюлозно-паперового виробництва.

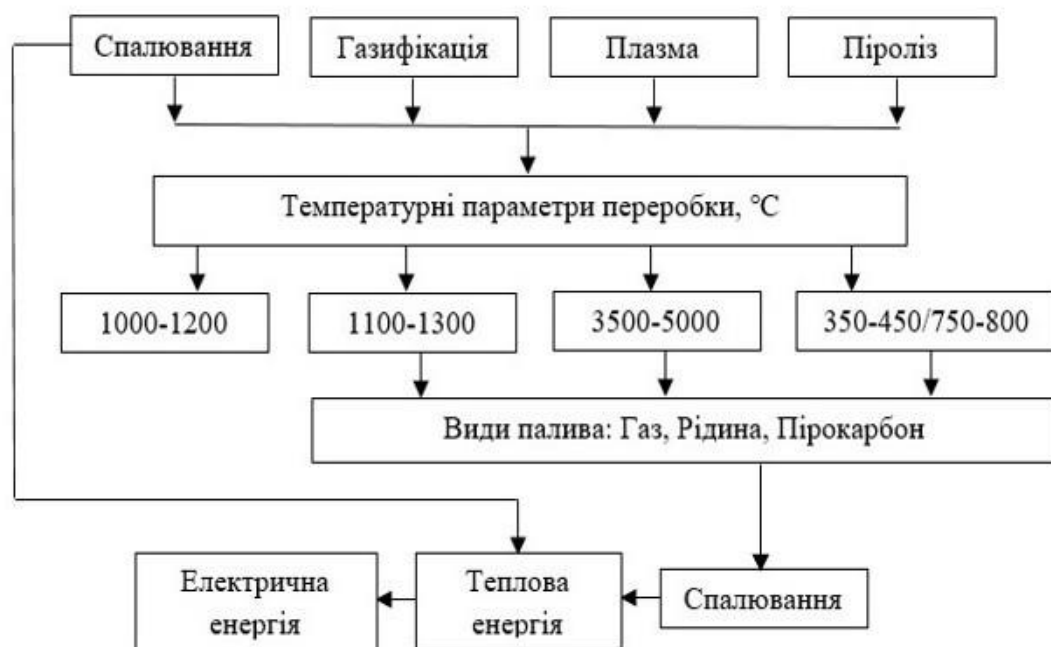


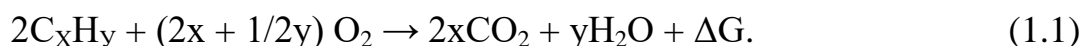
Рис. 1.8. Основні напрямки термохімічної конверсії ТПВ, включаючи і пластикові відходи

Термохімічна конверсія пластикових відходів включає наступні технологічні стадії [35]:

- сортування відходів за типом полімерів;
- очищення, подрібнення та грануляція, що сприяє стабільному протіканню процесів та утворенню більш якісних продуктів переробки;
- проведення термохімічної деструкції відходів;
- розділення газорідинної та твердої фракції процесу переробки.

В основі термохімічної реакції деструкції полімерних відходів лежать радикально-ланцюгові реакції які протікають без доступу кисню повітря або в інертній атмосфері (N₂) при температурах 360 – 800 °С. Вочевидь, такий широкий температурний інтервал обумовлений запланованим складом співвідношення піролізних газів, синтез-нафти та пірокарбону, як кінцевих продуктів термохімічних перетворень.

Спалювання – контролюємий процес окиснення твердих, пастоподібних або рідких органічних горючих відходів, який супроводжується виділенням значної кількості теплової енергії. Для найпростіших органічних вуглеводнів цей процес має наступне нагальне рівняння:



При горінні утворюється велика кількість вуглекислого/парникового газу CO₂, пари води та зола, як продукт неповного окиснення карбону. Сірка і азот, що входять до складу відходів, утворюють відповідні оксиди SO₂, SO₃, NO_x, а хлор відновлюється до HCl. Крім газоподібних відходів при згоранні відходів утворюються і тверді частинки – метали, скло, шлаки та ін., які потребують подальшої утилізації або захоронення на полігонах. Дрібнодисперсні частинки оксидів та карбонатів металів, включно і токсичні/Pb, Cd, Hg, Zn, тощо, які утворюються при згорянні та входять до складу топочних газів, уловлюються у «мокрих» скруберах або барботажних апаратах [36], [37]. Необхідно зазначити, що сучасний розвиток науки і техніки при термічному знешкодженні відходів забезпечує практично повне їх руйнування при знешкодженні в зоні реакції, що досягається за допомогою високих температур 1500 – 4000 °С. Навіть

високотоксичні органічні сполуки із класу діоксинів і фуранів при знаходженні в такій температурній зоні більше 2-х секунд руйнуються більше ніж на 90 %. Однак, будь-який термічний процес при охолодженні/гартуванні димових газів супроводжується рекомбінацією утворених радикалів з утворенням первинних діоксинів і фуранів [37]. Такі зворотні перетворення мають місце в температурному інтервалі 350 – 560 °С [37]. Для очищення таких димових газів використовують рукавні фільтри спеціального призначення [37], які включають триступеневу систему очищення. Перший ступінь передбачає очищення димових газів від кислих компонентів в абсорберах, нейтралізацією їх вапном в присутності дрібнодисперсних водяних крапель. На другому ступені в рукавному фільтрі відбувається глибоке очищення газів від летючої золи, а також від важких металів і діоксинів при їх послідовному проходженні через вапно, активоване вугілля та фільтрувальну тканину. На третьому ступені відбувається відновлення оксидів азоту, що присутні в димових газах, до молекулярного азоту з використанням аміачної води. При цьому важкі метали, які після спалювання відходів зберігають свою високу токсичність і не знешкоджуються в багатоступеневій установці по очищенню димових газів при переробці залишків спалювання, повинні виділятися у концентрованій формі і окремо ізолюватися екологічно безпечними методами. Як видно із зазначено вище, очищення димових газів сміттєспалювальних заводів є першочерговою задачею екологічно безпечної їх роботи. В технічному аспекті процес спалювання твердих відходів з дотримання відповідних екологічних норм по твердим і газоподібним продуктам згоряння характеризується високою надійністю. Важливим при цьому є лише вибір технології, яка б забезпечувала максимальну теплотворну спроможність відходів при їх згорянні. Так, в пошаровій топці можливе спалювання непідготовлених ТПВ в широкому температурному діапазоні [37]. При цьому, найбільш відомими є наступні три принципових варіанти конструктивного рішення системи топка-решітка:

– фірми «Dentshe Babcock Aulagen GMSVi» з прямою тепловою подачею газів, що є найбільш придатним для спалювання сухих відходів з високою теплотворною здатністю 2800 – 3000 кКал/кг;

– фірми «Martin GmbH» із зворотнім по відношенню до матеріалу, що переміщається, газовим потоком, який використовується для спалювання вологих відходів з низькою температурною здатністю біля 1700 кКал/кг;

– фірми «Steinmuller» із середнім потоком газів, що використовується для спалювання відходів змінного складу і вологості.

Відмічені технології використовуються для спалювання великих об'ємів ТПВ на сміттєспалювальних заводах мегаполісів проживання людей, однак не дивлячись на явні переваги цього методу, які пов'язані, в першу чергу, із зменшенням об'ємів відходів та можливістю утилізації теплової енергії, він має і свої суттєві недоліки, які наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Переваги та недоліки технології спалювання ТПВ

Переваги	Недоліки
1. Процес універсальний проходить в автоматичному режимі, невибагливий до складу та вологості відходів	1. Індустрія спалювання відходів пов'язана із викидами в атмосферу величезної кількості токсичних речовин і парникового газу CO ₂ , що складає реальну екологічну загрозу зміні клімату Землі
2. Використовується для переробки великих об'ємів відходів мегаполісів проживання людей	2. Існує реальна потенційна загроза здоров'ю людей (онкологічні та інші захворювання) та забрудненню довкілля (повітря, вода, ґрунти) високотоксичними хімічними речовинами, канцерогенами/продуктами термічної переробки при недотриманні відповідних екологічних норм по твердим і газоподібним продуктам згорання відходів
3. Утилізується тепла енергія, що виділяється, також можлива її трансформація в електричну енергію	3. Високі матеріальні та фінансові витрати при будівництві та експлуатації сміттєспалювальних заводів з дотриманням екологічних норм по твердим і газоподібним продуктам згорання
4. Відпрацьована загальна технологія спалювання відходів, наявне універсальне технічне обладнання та підготовлений інженерний склад для виконання процесу	4. Індустрія ПВЕ виступає серйозним бар'єром на шляху розробки нових безвідходних технологій переробки відходів в рамках нової економіки замкнених циклів
	5. Логістичні обмеження, що пов'язані із обмеженими можливостями їх територіального розміщення лише в мегаполісах проживання людей та економічною недоцільністю у випадку переробки ТПВ середніх міст та селищ

Продовження таблиці 1.1

Переваги	Недоліки
	6. Не бажання населення мати на своїх територіях сміттєспалювальні заводи, що пов'язане з обґрунтованим занепокоєнням щодо шкідливого впливу викидів цих об'єктів на здоров'я людей
	7. Знижує зацікавленість громад невеликих міст та селищ в ретельному сортуванні ТПВ, та зменшенні їх об'ємів з метою не спалювання, а повторного їх використання та переробки

Газифікація – це високотемпературний термохімічний процес взаємодії органічних відходів, включаючи і відходи деревообробної промисловості [38], з газифікуючими агентами (кисень/повітря, водяна пара, вуглекислий газ або їх суміші) за температури 1100 – 1300 °С з отриманням генераторного/синтез-газу (CO + H₂). Склад і кількість продуктів термічної газифікації органічних відходів залежить від їх органічної природи (пластмаса, органічні синтетичні та натуральні відходи, деревина, тощо), температури, довготривалості та відповідного апаратурного оформлення процесу. Хімізм та механізм процесу досконально не вивчений, однак із наявного фактичного матеріалу можна виділити головні стадії процесу, що наведені у табл. 1.2.

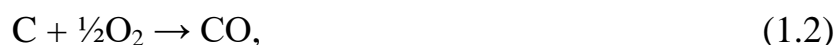
Таблиця 1.2

Стадії газифікації ТПВ

Стадія процесу	Температура, °С	Продукти процесу
1. Висушування	120 – 150	пари води
2. Початок розкладання	250 – 275	CO, CO ₂ , вуглеводні
3. Розкладання органічних речовин, що утворилися	275 – 450	CO, CO ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH, вуглеводні
4. Прожарювання карбону та вилучення летких речовин/карбонізація	450 – 550	парогазова суміш: (CO + CO ₂ + CH ₃ OH, вуглеводні) + C/карбон
5. Неповне та повне згоряння/конверсія	1100 – 1300	CO + H ₂
6. Зона відновлення	~ 800	CO + H ₂

Необхідно зазначити, що процес газифікації потребує постійного нагрівання та чіткого підтримування температурного діапазону на кожній стадії процесу. В

іншому випадку процес буде не стабільним. Початок розкладання органічних відходів без доступу кисню повітря в температурному інтервалі 250 – 275 °С та 275 – 450 °С супроводжується утворенням оксидів СО, СО₂ та органічних речовин з малою молекулярною масою – СН₄, СН₃ОН, інші вуглеводні. При карбонізації продуктів розкладу в температурному інтервалі 450 – 550 °С проходить відділення легких органічних та неорганічних речовин від карбону. Неповне та повне згоряння карбону в температурному інтервалі 1100 – 1300 °С наведено реакціями:



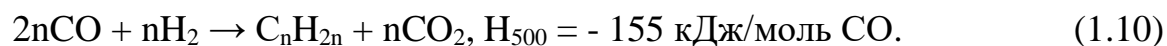
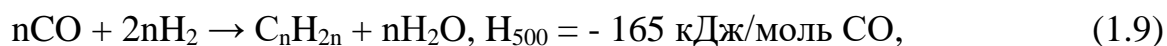
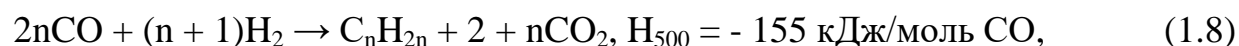
а головні реакції відновлення при температурі ~ 800 °С з утворенням кінцевого синтез – газу рівняннями:



Просумувавши рівняння (1.2) – (1.5) отримуємо загальне рівняння газифікації ТПВ, що проходить при стехіометричній недостатці окисника/О₂:



Крім синтез-газу, який утворюється за реакціями (1.2) – (1.6) при газифікації протікають реакції утворення парафінових (1.7) – (1.8) та олефінових (1.9) – (1.10) вуглеводнів:



Розгонка утвореної суміші алкан-алкенових вуглеводнів дозволяє отримувати в невеликих об'ємах рідке синтетичне паливо для двигунів внутрішнього згорання.

Наведені реакції (1.2) – (1.10) вказують на те, що газифікація є більш технологічним методом переробки ТПВ, у порівнянні з найбільш поширеним у світі методом їх спалювання у сміттєспалювальних печах. Утворені при цьому продукти термохімічної конверсії використовуються в хімічній технології [39]:

– синтез газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) за реакцією Фішера-Тропша для виробництва вуглеводнів бензинового ряду [40];

– синтез газ за реакцією Фішера-Тропша для виробництва базових олив на основі технології GTL [41].

Крім того, хімічні продукти газифікації ТПВ використовують безпосередньо для отримання теплової або електричної енергії на промислових газогенераторних міні-ТЕС, що об'єднані в єдиний енергетичний блок: паровий котел + газотурбінна установка.

Таким чином, газифікація серед сучасних технологій термічної конверсії ТПВ має найвищу ступінь полігенеративності. Сама установка включає вузол підготовки сировини, установку розділення повітря у випадку використання кисню як газифікуючого агента, газифікатор та комплексну установку очищення синтез-газу від побічних продуктів реакцій термолізу. Необхідно зазначити, що метод газифікації ТПВ успішно може застосовуватись в невеликих селищах і містах. При цьому використовується технологія пакетного окиснення, що розроблена компанією Waste to Energy Canada Inc/(WTEC) [42]. Вагомим позитивом зазначеної технології є можливість переробки ТПВ без їх сортування та попередньої підготовки в не упакованому або упакованому стані на мобільних пересувних установках. Крім цього необхідно відмітити компанії Nippon Steel, Thermoselect, Alstrom/Ebara, Entech, які активно використовують технології газифікації ТПВ з нерухомим або кип'ячим шаром. Технології газифікації ТПВ мають, як переваги, так і недоліки, що наведені у табл. 1.3.

Плазмові технології переробки відходів відносяться до їх термохімічної конверсії, як правило це анаеробний процес при температурах $1500 - 1700\text{ }^\circ\text{C}$ [43]. Тобто, цей метод низькотемпературної плазми (дугової або високочастотної) використовується, в основному, для отримання продуктів газифікації відходів. Звісно, з технічної точки зору витримувати температуру в $3500 - 5000\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1.8) в енергетичній зоні плазмотрону для газифікації відходів немає ніякого сенсу. Крім того, температурний інтервал при використанні терміну «плазмові технології» має досить умовне значення. Очевидно, в цьому випадку мова йде про температурний

Таблиця 1.3

Переваги та недоліки технології газифікації ТПВ

Переваги	Недоліки
1. Високотехнологічний метод переробки ТПВ, який в рамках циклічної економіки дозволяє отримати синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), а також широкий спектр побічних продуктів реакції	1. Необхідність у сортуванні та попередній підготовці сировини/відходів для отримання якісного складу продуктів газифікації
2. Використання отриманого газу для виробництва теплової або електричної енергії	2. Додаткове очищення синтез-газу при його використанні у реакціях Фішера-Тропша
3. Отримання за реакцією Фішера-Тропша синтетичного пального для ДВЗ* або базових олів на основі технологій GTL	3. Використання при утилізації високотоксичних речовин (Японія) рукавних фільтрів для додаткового очищення газоподібних продуктів процесу
4. Переробка відходів з використанням механізованих та автоматизованих систем контролю і виробництва на всіх стадіях технологічного процесу	4. Недостатня дослідженість окремих головних стадій газифікації відходів та екологічно чистого спалювання низькотемпературного вологого засмоленого газу
5. Використання в процесі газифікації відходів дешевих газифікуючих агентів (повітря; повітря + водяна пара; O_2 + водяна пара)	5. Суттєво менша потужність установок по переробці відходів у порівнянні із сміттєспалювальними заводами
6. Використання технології переробки відходів у невеликих селищах та містах	
7. Переробка медичних відходів, відходів біомаси, полімерів, що використовуються при виготовленні автомобільних шин	

Примітки: *ДВЗ – двигун внутрішнього згоряння

досить умовне значення. Очевидно, в цьому випадку мова йде про температурний інтервал деструкції/конверсії відходів та утворення плазмогенерованої газової суміші. Адже перебування відходів/простих або складних хімічних речовин в зоні плазми передбачає більш глибоке їх перетворення з утворенням іонізованого газу (електронів, вільних катіонів і аніонів із сумарним нульовим зарядом), що свідчить про майже повну відсутність серйозних наукових досліджень у цій галузі. Однак, отриманий склад кінцевої газової суміші плазмової газогенерації відходів: $\text{H}_2 : \text{CO} = 45-50 \% : 25 - 30 \%$ в температурному інтервалі $1500 - 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом короткого часу їх перебування у плазмотроні дозволяє у першому наближенні використати для пояснення цих процесів реакції (1.2) – (1.10), що були наведені раніше. Виходячи із кінцевих даних по газифікації ТПВ, розглянуті методи «класичної» і плазмової газифікації відрізняються один від одного лише

первинними джерелами енергії [43]. Такий підхід спрощує проведення об'єктивного аналізу переваг і недоліків цих різних за технологією методів переробки відходів, які наведені у табл. 1.3 (газифікація) та у табл. 1.4 (плазмова газогенерація).

Таблиця 1.4

Переваги та недоліки технології плазмової газогенерації відходів

Переваги	Недоліки
1. Плазмова газифікація на сьогодні є найбільш перспективним в технологічному відношенні методом переробки відходів, частка якої збільшується з кожним роком	1. Високі енергетичні затрати (0,5 – 20,0 кВт·год/кг відходів) при експлуатації плазмотронів. Необхідно констатувати, що нам на сьогодні не вистачає єдиної системи сучасних плазмотронів та геніальних генеруючих ідей Ніколи Тесли
2. Використання мобільних міні-установок для знешкодження та знезараження високотоксичних відходів та речовин	2. Висока вартість експлуатації плазмових установок по переробці ТПВ
3. Отримання висококалорійного синтез-газу в установках низькотемпературного піролізу передбачає хімічні перетворення за реакціями (1.2) – (1.10), які були розглянуті раніше при «класичній» газифікації ТПВ. Виходячи із цього, переваги «класичної» газифікації, що наведені в п.п. 2,3,4,5,6 (табл. 1.3) будуть відповідати перевагам низькотемпературної плазмової газифікації, відповідно, п.п. 3,4,5,6,7 (табл. 1.4)	3. Відсутність підготовленого інженерного персоналу для експлуатації установок
	4. Для отримання якісного синтез-газу (CO + H ₂) необхідність у подрібненні відходів (< 100 мм)
	5. Суттєво менша потужність установок по переробці відходів у порівнянні із сміттєспалювальними заводами
	6. Додаткове очищення продуктів газоутворення рукавними фільтрами при знешкодженні високотоксичних речовин

Високотемпературна плазмова газифікація (до 5000 °С) передбачає повну (> 99 %) деструкцію всіх компонентів ТПВ в інертній атмосфері з утворенням газової складової та склоподібного шламового компаунда. Так, із 1 т відходів, що складались із: 73 % – ТПВ, 7 % - відпрацьовані автомобільні шини, 20 % – кам'яне вугілля, було отримано 0,04 т смоли та 2000 м³ вологого піролізного газу. Серед світових лідерів, що займаються розробкою технологій плазмової переробки ТПВ необхідно відзначити фірми: Allter NRG [44], що об'єдналась в 2007 році із фірмою Westinghase Plasma Corporation (США) [45]; Plasco Energy Group Inc. (Канада); Europlasma (Бельгія) і CHO Power (Франція).

Піроліз в широкому сенсі – це хімічна деструкція/конверсія твердих або рідких органічних відходів різного походження під дією різних температур (350 – 490 °С, 750 – 800 °С, 900 – 1200 °С), незначного надлишкового тиску в інертному середовищі. Наведені різні температурні інтервали процесу не співпадають з існуючими значеннями низькотемпературного (< 500 °С) і високотемпературного (750 – 800 °С) піролізу, що більш за все визначається в першу чергу не хімізмом реакцій, а проведенням процесу з технологічно обґрунтованими параметрами для отримання конкретних кінцевих продуктів: газової складової (до 70 %), синтез-нафти (вихід до 80 % від маси сухої сировини) та пірокарбону (до 35 %).

З хімічної точки зору низькотемпературний піроліз (350 – 490 °С), наприклад, вторинних полімерів (ПЕВТ, ПЕНТ, ПП, ПС) проходить за класичним радикально-ланцюговим механізмом, супроводжується значним зменшенням молекулярної маси полімерів та утворенням газової суміші, синтез-нафти та пірокарбону [45]. Найбільш перспективним є проведення низькотемпературного піролізу ретельно сортованої полімерної вторинної сировини (ПЕНЩ, ПЕВЩ, ПП, ПС), яка не має у своєму складі атомів галогену (F, Cl, Br). Низький температурний інтервал (350 – 490 °С), а також відсутність кисню повітря унеможливають утворення високотоксичних речовин із класу фуранів та діоксинів, що значно здешевлює технологію їх переробки за відсутності потреби додаткового очищення піролізних газів рукавними фільтрами. Зменшити час піролізу та температурний інтервал хімічних перетворень можна використанням селективних каталізаторів процесу [47].

Підвищення температури у піролізері до температури > 800 °С змінює процес піролізу на «класичну» або плазмову (900 – 1200 °С) газифікацію відходів. Якщо проводити такі процеси у спеціальному піролізері шахтного типу, то процес газифікації буде відбуватися по двохстадійній схемі. На першій стадії напівкокс із робочої камери піролізера надходить до технологічної топки, у якій за рахунок часткового спалювання (реакція (1.2)) у нададіабатичному режимі пилогазовий потік нагрівається до температури 1300 °С. В топку подається кисень повітря і

водяна пара. Потім в циклоні розжарені тверді частинки золи та коксу, як рухомий теплоносій, надходять до камери термічного піролізу. Пилогазовий потік із циклона подається на другу стадію термоокислювального піролізу, де повністю згорає за рахунок подачі додаткового кисню (реакція (1.6)). Легко бачити, що в такому контексті по своєму хімізму це «класичний» метод газифікації, який проходить лише в піролізній камері. Необхідно зазначити, що метод піролізної переробки відходів не знайшов широкого практичного використання. Однак, в рамках циркулярної економіки отримані продукти низькотемпературного піролізу є важливими елементами відновлювальної енергетики [48]:

- піролізний газ з теплотворною здатністю 5,0 – 15,0 МДж/м³;
- синтез-нафта, як компонент пічного палива;
- піролізний кокс/пірокарбон, як основний компонент паливних брикетів.

Такий підхід до піролізної переробки відходів є перспективним і залишає для нього вільну нішу/температурний інтервал в 350 – 550 °С для термохімічної конверсії великої кількості вторинної органічної сировини. В табл. 1.5 наведені переваги і недоліки цього методу переробки відходів в рамках низькотемпературного піролізу.

На сьогодні більшість існуючих установок є дослідними зразками. Світовий ринок представлений лише установкою «Мюллер» (Франція), а ринок РФ установкою «ЄЧУТО». За деякими джерелами [49] в Данії, США, Німеччині та Японії були побудовані заводи по переробці відходів піролізним методом. Однак, у зв'язку з високими фінансовими витратами вони тимчасово не працюють.

Таким чином, наведені дані свідчать про те, що ні несанкціоноване накопичення полімерних відходів на сміттєзвалищах, ні їх захоронення на діючих полігонах, а також спалювання не вирішують проблему поводження з ТПВ, включаючи і пластик. При цьому є сенс відмітити, що у країнах ЄС спалюванню підлягає лише та частина полімерних відходів, яку неможливо використовувати як вторинну сировину. Крім того, з врахуванням світової тенденції переробки відходів в рамках циркулярної економіки впливає що:

- сміттеспалювання не тільки не сприяє розвитку рециклінгових замкнених систем, а, навпаки, не зацікавлене в їх розвитку;
- сміттеспалювальні заводи не знищують відходи остаточно. Шлаки і зола від спалювання сміття (біля 30 % первинної маси ТПВ), всерівно повинні бути додатково очищені або захоронені на полігонах.

Таблиця 1.5

Переваги та недоліки піролізної переробки відходів

Переваги	Недоліки
1. Виробництво альтернативних, відновлювальних видів теплової енергії та її конверсія у електричну енергію	1. Необхідність у сортуванні та попередній підготовці вторинної сировини/відходів для отримання якісного складу газової складової або синтез-нафти
2. Ефективне використання піролізної технології у невеликих селищах і містах	2. Суттєво менша потужність установки по переробці відходів у порівнянні із сміттеспалювальними заводами
3. Незначні капіталовкладення при будівництві та експлуатації міні-заводів у невеликих селищах і містах	3. Відсутність підготовленого інженерного складу для ефективного обслуговування установок
4. Підвищена екологічна безпечність термохімічної деструкції відходів у порівнянні з іншими термічними методами	4. Висока первинна вартість нестандартного обладнання
5. Переробка твердих залишків комунальних водоочисних споруд/полів фільтрації	5. Недостатні наукові дослідження окремих етапів термохімічної конверсії відходів в рамках теорії ансамблів/гетерогенного каталізу
6. Переробка відходів з використанням механізованих та автоматизованих систем контролю і виробництва на всіх стадіях технологічного процесу	

1.3 Теоретичні основи низькотемпературного піролізу полімерних відходів

Вуглеводневі каркаси макромолекул пластмас при низькотемпературному піролізу розкладаються під дією температури у інтервалі 360 – 590 °С та інертній атмосфері (відсутність кисню повітря або N₂). При цьому макромолекули розпадаються на більш мілкі фрагменти, що є цінною енергетичною складовою: газова складова, синтез-нафта та пірокарбон. Таким чином, якщо у процесі піролізу до полімерної маси підводиться кількість тепла яка перевищує енергію дисоціації різних хімічних зв'язків, то проходить їх розрив або термодеструкція полімерної

матриці. В таблиці 1.6 наведені енергії дисоціації хімічних зв'язків, розрив яких може полегшуватись при дії світла ($h\nu$), окисників (O_x , O_2) та каталізаторів (kat) різної природи.

Таблиця 1.6

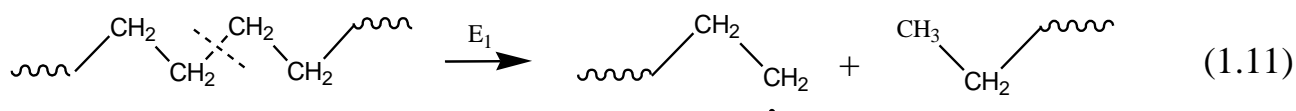
Енергія дисоціації хімічних зв'язків при 20 °С [50]

Фрагмент або зв'язок в полімері	Енергія дисоціації, $E_{\text{дис.}}$, кДж/моль	Фрагмент або зв'язок в полімері	Енергія дисоціації, $E_{\text{дис.}}$, кДж/моль
H – H	436	- C (C_6H_5) – C – (розрив $C_{\text{alk.}}$ – $C_{\text{ar.}}$)	381
H – C ($C_{\text{ВТОР}}$ у пропані)	415	C – C – C = C	231
H – O	464	C = C	425
H – F	569	C – F	439
H – Cl	432	C – Cl	330
C – C – C	374	C – O	350
- C (C_6H_5) – C – (розрив $C_{\text{alk.}}$ – $C_{\text{alk.}}$)	263	C – N	290
		C = O	741

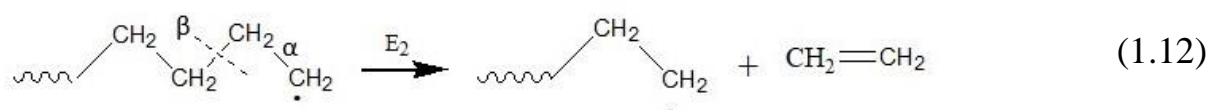
Наведені в табл. 1.6 дані свідчать про те, що у випадку термодеструкції розрив ланцюгу у карболанцюгових полімерів проходить по зв'язку C – C і ще легше по боковим розгалуженням макромолекул: четверні зв'язки атому карбону розщеплюються легше, ніж третинні. Зв'язок C – C, що знаходиться у β -положенні по відношенню до подвійного C = C зв'язку завжди ослаблений та легко дисоціює. Крім того, в залежності від будови молекул у полімерах можуть проходити різні зміни від повної деструкції до мономерів, до утворення стійких молекул з пониженою молекулярною масою або до хаотичного зшивання макромолекул з утворенням розгалужених і зшитих структур. Тобто, механізми терморозпаду вуглеводневих макромолекул в залежності від їх будови складні та неоднозначні, однак вони досить повно можуть бути представлені для деяких аліфатичних карболанцюгових полімерів (ПЕВЦ, ПЕНЦ, ПП, ПВХ).

1.3.1 Реакції радикальної термодеструкції

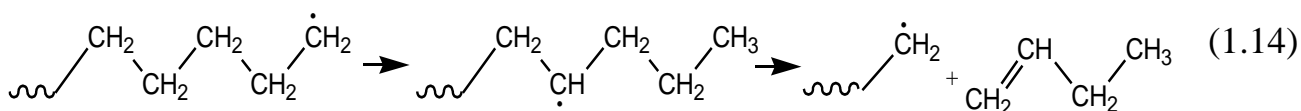
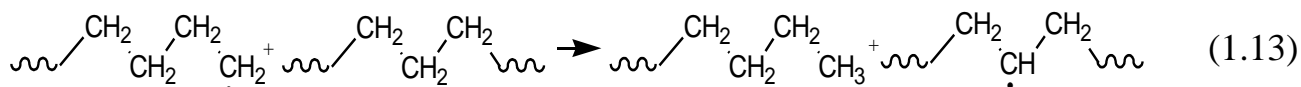
Розпад полімерних матеріалів під дією зазначених температур є нерозгалуженим радикально-ланцюговим процесом, що ініціюється розривом ланцюгу в довільному місці з утворенням вільних радикалів:



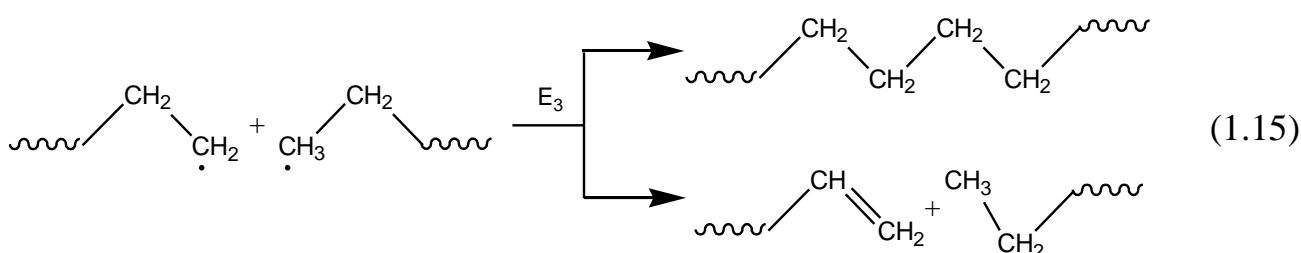
Реакції розпаду протікають переважно по β -вуглецевому зв'язку (β -розпад):



На цій же стадії протікають реакції ізомеризації макрорадикалів, що пов'язані з міграцією реакційного центра, а також перетворення, обумовлені передачею реакційного центра новій молекулі з відривом водню (реакції (1.13) – (1.14)):



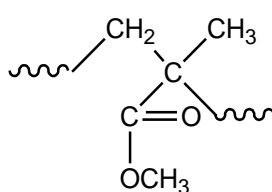
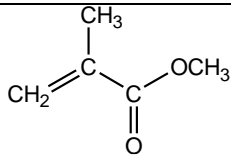
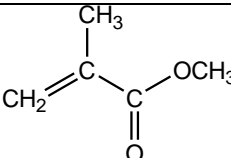
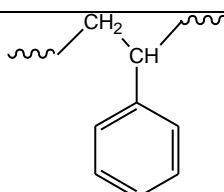
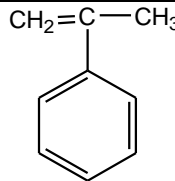
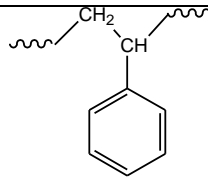
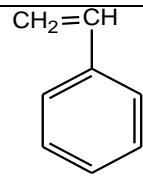
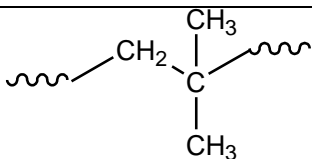
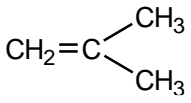
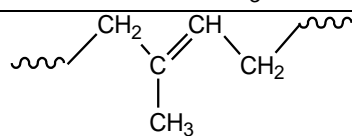
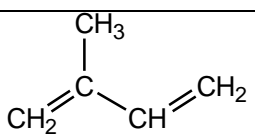
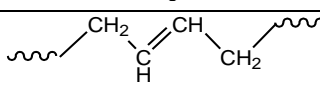
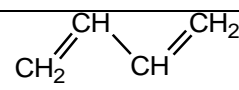
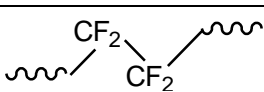
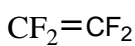
При цьому реакцію (1.13) необхідно розглядати як реакцію передачі радикального ланцюгу макромолекулі полімера, а реакцію (1.14), як внутрішньомолекулярну ізомеризацію, що пов'язана із переносом реакційного центра без зміни вуглецевого скелета з послідуною деструкцією зв'язку C – C. Тобто, якщо реакція (1.11) є зародженням ланцюгово-радикальних перетворень, а реакції (1.13) – (1.14) є реакціями розпаду (зворотні реакції полімеризації), то наступну реакцію (1.15) необхідно розглядати як рекомбінацію або диспропорціонування радикального ланцюга макромолекули полімера:



Розглядаючи наведені реакції (1.11) – (1.15) необхідно відмітити зміну енергії дисоціації у наступному ряду: $E_1 > E_2 > E_3$, що необхідно враховувати при проведенні термічної деструкції полімерних відходів. Крім того, встановлена практична залежність продуктів деструкції полімерів від їх теплоти полімеризації (табл. 1.7), що може бути доброю підмогою при ідентифікації продуктів термічної деструкції полімерів.

Таблиця 1.7

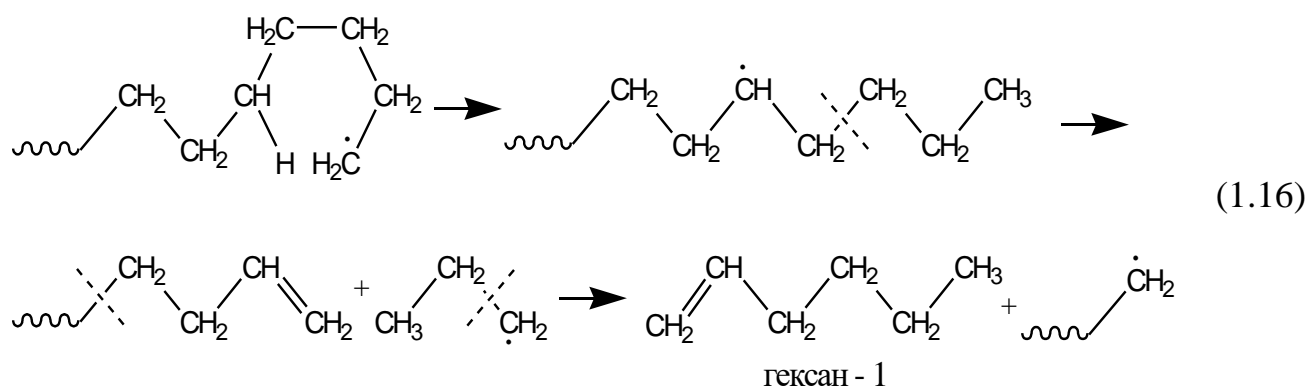
Теплота полімеризації полімерів та вихід мономерів при їх термічній деструкції [52]

Полімер	Структурний фрагмент	Теплота полімеризації, кДж/моль	Мономер, вихід	% мас.
Поліметил-метакрілат		54.3		100
		83.6		сліди
Полі- α -метилстирол		39.7		100
Полістирол		71.0		> 40
Полі-ізобутилен		66.9		до 32
Поліізопрен		-		до 12
Полібутадиєн		-		до 1,5
Політетра-фторетилен		-		до 100

Деструкції з утворенням переважно мономерів підлягають карболанцюгові полімери, що включають третинні або четвертинні атоми карбону в ланцюзі. Можна стверджувати, що при значенні теплоти полімеризації нижче 60 кДж/моль полімер деструктує в основному до мономера [51].

При деструкції ПЕВЩ, ПЕНЩ, як найбільш поширених відходів упаковки, утворюється велика кількість вуглеводнів, що включають від 1 до 70 атомів карбону. Їх утворення супроводжується швидким зменшенням молекулярної маси, при цьому швидкість розпаду зменшується при збільшенні часу нагріву поліетилену (ПЕ).

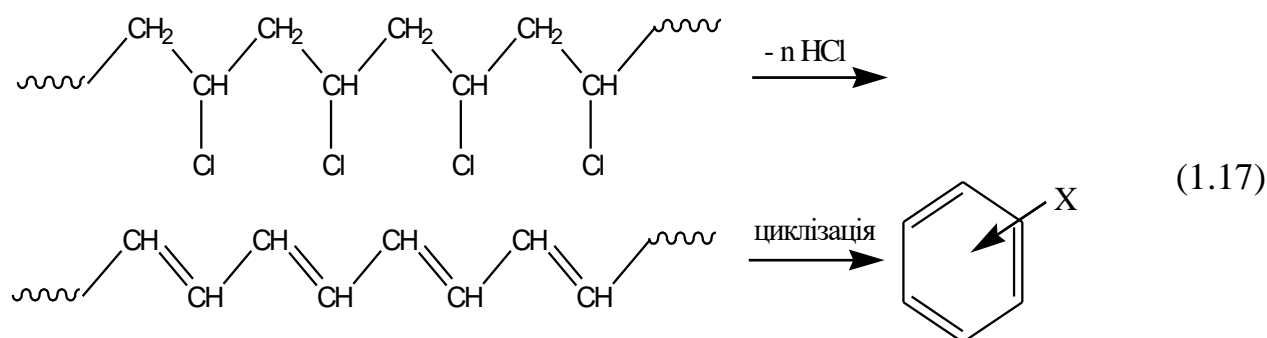
Це пояснюється тим, що спочатку розпадаються зв'язки у місцях розгалуження макромолекули і по мірі зменшення їх молекулярної маси стабільність залишків молекул полімеру зростає. В цей же час внаслідок процесів внутрішньо-молекулярного переносу/ізомеризації виділяється значна кількість моноолефінів, таких як пропілен та гексан – 1 [52]:



1.3.2 Реакції термодеструкції полімерів з відривом бокових груп у макроланцюзі

При відриві бокових груп від основного ланцюга полімера проходить зміна хімічної природи полімеру при тій же ступені полімеризації, а сам ланцюг стає поліненасиченим. Особливо важливим є процес дегідрохлорування ПВХ, який широко використовується у багатьох галузях та утворює велику кількість небезпечних полімерних відходів. Термодеструкція ПВХ починається при

температурі $\approx 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ з видаленням токсичного, газоподібного HCl та утворення спряжених подвійних зв'язків полімерного ланцюга:



X : H (бензол), CH_3 (толуол), $\text{CH} = \text{CH}_2$ (стирол).

Утворений спряжений полімерний ланцюг довільним чином розривається з утворенням ароматичних сполук. Такому ж типу розщеплення підлягають і інші полімери (полівінілацетати) з утворенням поліненасиченої полімерної матриці.

1.4 Термодеструкція полімерних відходів методом низькотемпературного піролізу

Зазвичай, термодеструкцію полімерних відходів проводять за високих температур ($350 - 490\text{ }^{\circ}\text{C}$, $750 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), незначному надлишку тиску в інертному середовищі. Наведені різні температури процесу не збігаються з існуючими значеннями низькотемпературного ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) і високотемпературного ($750 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) піролізу, що більш за все визначається переважним отриманням кінцевих продуктів реакції: газової складової (до 70 %), синтез-нафти (до 80 % від маси сухої сировини) або пірокарбону (до 35 %). Крім температури, як основного фактору термодеструкції полімерів, важливий вплив справляє і час процесу та склад вихідної сировини, швидкість нагрівання, тип каталізатора та реактора перетворення. На рис. 1.9 наведені основні показники термічного та каталітичного піролізу пластмасових відходів.

Наведені дані вказують на те, що переробка пластику в умовах термічного та каталітичного піролізу визначає не лише технологічні параметри процесу (температура, час, наявність каталізатора), а і хімічну номенклатуру та співвідношення самих продуктів процесу.



Рис. 1.9. Порівняльні характеристики продуктів термічного та каталітичного піролізу пластикових відходів

1.4.1 Термічний/некаталітичний піроліз

Найбільш дослідженим є піроліз полімерних відходів ПЕ, ПП та полістиролу (ПС) [53], в той час як ПЕТФ, ПВХ, поліуретан та поліметилметакрилат (ПММА) досліджені значно менше [54]. Термодеструкція полістиролу проходить легше, ніж піроліз ПЕВЩ, ПЕНЩ та ПП, тому як вони розкладаються при більш високих температурах, що пов'язано з більш високою енергією їх активації (табл. 1.8).

При термічному піролізу пластикових відходів утворюється синтез-нафта, яка містить вуглеводні з відносно довгими вуглеводневими ланцюгами [57], що мають низьке октанове число і досить високий вміст твердого залишку [58]. Крім твердого залишку синтез-нафта має такі домішки, як: сполуки азоту, сірки, фосфору та хлору [59].

При термічному піролізі ПП кінцевий продукт має також ненасичені вуглеводні, що вказує на те, що основними реакціями піролізу являються реакції між молекулярного переносу гідрогену та β -диспропорціонування.

Таблиця 1.8

Енергії активації розкладання індивідуальних полімерів і змішаних пластикових відходів в різних температурних режимах [55]

Тип полімера	Енергія активації, кДж/моль		Швидкість нагріву при неізотермічному режимі, °С/хв
	При ізотермічному режимі	При неізотермічному режимі	
ПС	136	168	25
ПЕНЦ	285	220	37
ПЕВЦ*	-	422	20
	-	470	50
ПП	169	154	30
ПЕТФ	161	118	40
Змішані пластикові відходи	250	187	30

При піролізі ПЕНЦ також проходять реакції β -диспропорціонування і реакції міжмолекулярного переносу гідрогену, що визначається утворенням підвищеного вмісту бензинової та дизельної фракцій та вказує на високу ефективність перетворення пластикових відходів в затребувані енергоносії [60]. Термічний піроліз ПЕВЦ утворює рідкі продукти за температури вище 450 °С [61]. Таким чином, термічний піроліз полімерних відходів вимагає більш високої температури і більшого часу у порівнянні з каталітичним та приводить до високого виходу рідких фракцій 58,0 – 79,3 % мас., газової складової 17,7 – 34,0 % мас. та пірокарбону 0,8 – 14,0 % мас. (табл. 1.9).

1.4.2 Каталітичний піроліз пластмасових відходів

Каталізатори, що використовуються при піролізі пластикових відходів, знижують їх енергію активації (табл. 1.9) та збільшують швидкість процесу розкладання. Каталізатори також впливають на склад кінцевих продуктів та їх селективність [62], що надає можливість комерційного використання піролізу для переробки пластикових відходів. На сьогодні використовується значна кількість в основному гетерогенних каталізаторів з кислотними властивостями. При цьому основною їх характеристикою є селективність, промислова ціна та можливість ефективної регенерації їх каталітичних властивостей. На сьогодні найбільш

Таблиця 1.9

Вихід продуктів термічного та каталітичного піролізу полімерних відходів

Полімер	Т, °С	Термічний піроліз, вихід % мас.			Каталізатор	Кількість каталізатора, % мас.	Каталітичний піроліз, вихід, % мас.			Література
		рідина	газ	пірокар- бон			рідина	газ	пірокар- бон	
ПЕ, ПП, ПС, ПЕТФ, ПВХ	440	79,3	17,7	3,0	ZSM-5	10,0	56,9	40,4	3,2	[63]
ПЕ, ПП, ПС, ПЕТФ, ПВХ	440	79,3	17,7	3,0	Червоний шлам	10,0	76,2	21,6	2,2	[63]
ПЕ, ПП, ПС, ПЕТФ, ПВХ	500	65,2	34,0	0,8	Червоний шлам	10,0	57,0	41,3	1,7	[63]
ПЕ, ПП, ПС, ПЕТФ, ПВХ	500	65,2	34,0	0,8	ZSM-5	10,0	39,8	58,4	1,8	[63]
Побутові пластикові відходи	450	58,0	28,0	14,0	У-цеоліт	50,0	52,0	36,0	12,0	[64]
Побутові пластикові відходи	450	58,0	28,0	14,0	Природний цеоліт	50,0	50,0	34,0	16,0	[64]

дослідженими є наступні каталізатори: цеоліти, нанокристалічний цеоліт (HUSY, n-HZSM-5, H β , HMOR), кремнезем-гліозем, гліозем, каталізатори псевдозрідженого крекінгу (FCC), MCM-41, цементний порошок [65]; глина/пісок, каолін [66]; SBA-16, оксиди металів, молекулярні сита та інші. Найбільший вплив на піроліз чинять кислотні властивості, розмір пор та загальна площа поверхні каталізатора. При цьому, наприклад, аморфний ZSM-5, У цеоліти, кремнезем-гліозем та інші кислотні каталізатори широко використовуються у промисловості, однак є досить дорогими та не підлягають повторній регенерації. Ці недоліки відсутні у глинистих каталізаторів, використання яких є значно економічним. В

останній час для підвищення якості і виходу продуктів піролізу пластика широко використовувались наступні катализатори: FCC [67], HZSM-5 [54], природній цеоліт [68], червоний шлам (Red Mud) [63], ZSM-5 [63], Cu - Al₂O₃ [68], Co - Mo/Z [69], цеоліт-β [70], Al(OH)₃, Ca(OH)₂ [71], Fe₂O₃ [72].

Актуальним на сьогодні є також питання модифікації існуючих катализаторів для досягнення кращої якості продуктів піролізу:

– модифікування мезопористих молекул MCM-41 (Si, Al, V та інші) та Al - MCM-41 (введення металів Ni, Al, Co, Mo, Fe, Cu) [73];

– модифікування цеолітів HZSM-5 (Ni) [74], ZSM-5 (La³⁺ → новий катализатор De La ZSM-5) [75], ZSM-5 (Ga) [76]. Найбільш перспективним виглядає модифікування природних глин шляхом введення до їх складу металів. В роботі [77] досліджена каталітична активність зшитих глин з нанесеним алюмінієм для переробки ПЕ у вуглеводневе паливо. Загальна конверсія склала 95 %, а вихід рідких компонентів 70 % мас. Навіть після регенерації катализатора загальна конверсія складала 91 %, а вихід рідких компонентів 67 % мас., що вказує на хороші перспективи його використання у промисловості.

1.4.3 Порівняльний аналіз термічного та каталітичного методів переробки

Загальна відмінність термічних методів переробки пластикових відходів від каталітичних наведена на рис. 1.9. Більш конкретні технологічні відмінності процесів із врахуванням усереднених даних (табл. 1.9) вказують на наступне:

– у випадку термічного піролізу вихід рідких продуктів збільшується у 1,18 рази (на 10,65 %);

– у випадку каталітичного піролізу вихід газоподібних продуктів збільшується у 1,57 рази (на 14,45 %), а вихід твердих в 1,20 рази;

– термічний піроліз проходить в інтервалі температур 440 – 500 °С, а каталітичний піроліз можна проводити з пониженням температури процесу на 50 – 60 °С;

– час проходження каталітичної деструкції полімерних відходів, як правило, менше часу термічної деструкції;

– вихід кінцевих продуктів термодеструкції полімерних відходів в значній мірі залежить від природи вихідної пластикової сировини.

Так, на рис. 1.10 наведено склад піролізних газів, які не конденсувались при 20 °С у випадку каталітичного (ZSM-5) та термічного піролізу ПП та ПЕВЩ [63].

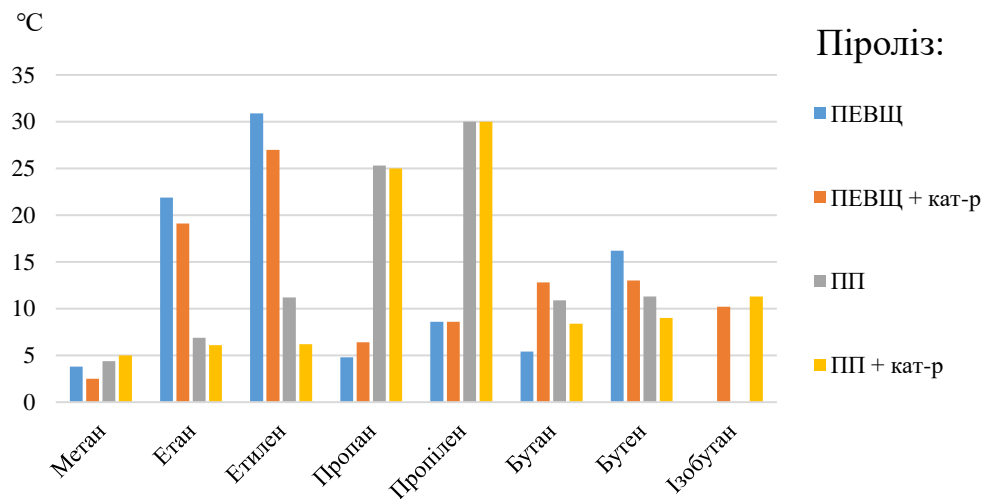


Рис. 1.10. Склад газів каталітичного (ZSM-5) та термічного піролізу ПЕВЩ та ПП [63]

Необхідно зазначити, що утворення ізобутана при використанні ПЕВЩ та ПП, відповідно, 10,7 % та 11,9 % проходить лише у присутності каталізатора ZSM-5, ізомеризуючі властивості якого досліджені в роботах [78], [79], [80]. На рис. 1.11 наведені дані складу тяжких та легких рідких фракцій, що утворюються при піролізі ПЕВЩ та ПП [59]. Проведеними дослідженнями було показано, що при термічному піролізу поліолефінів половина рідких фракцій припадає на олефіни/алкени [81] – [87]. На рис. 1.11 показано, що загальна кількість олефінів в бензиновій фракції знаходиться приблизно в одному діапазоні 38,1 – 47,6 % як в присутності, так і відсутності каталізатора. Аналогічні результати були отримані у випадку легких/світлих фракцій, що вказує на те, що присутність каталізатора ZSM-5 не впливає на загальну кількість олефінів, але сильно змінює сам склад алкенових і алканових фракцій [67].

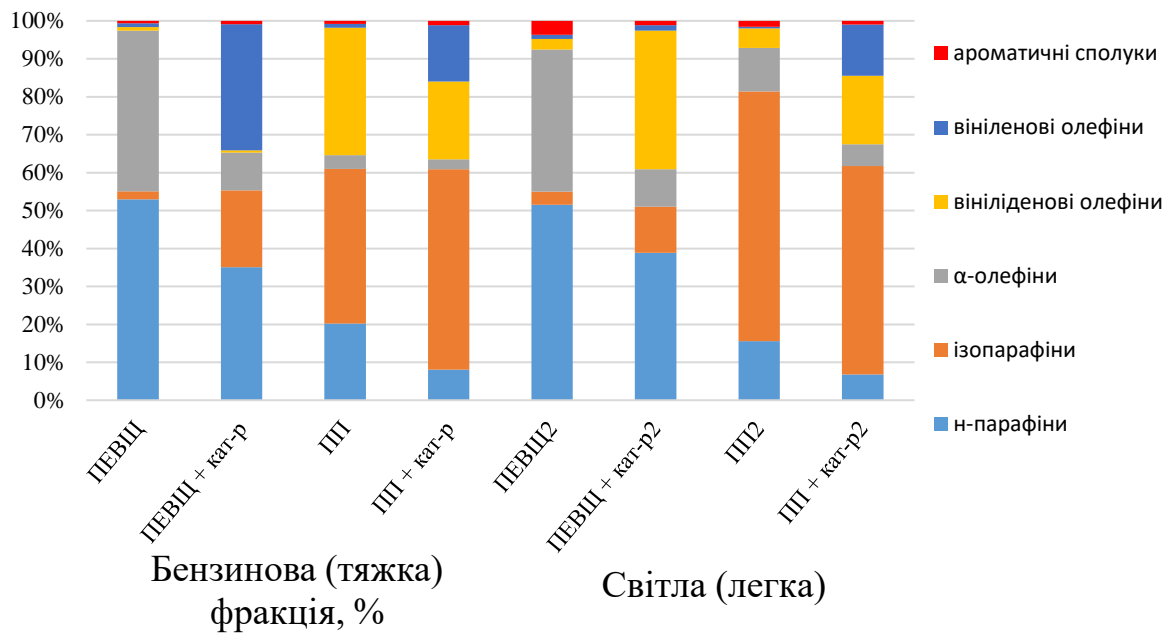


Рис. 1.11. Склад бензинових (тяжких) та світлих (легких) рідких фракцій, що утворюються при термічному та каталітичному (ZSM-5) піролізу ПЕВЦ та ПП [59]

1.5 Сучасні перспективи використання продуктів низькотемпературного піролізу

Ефективне використання низькотемпературного піролізу дозволяє вирішити ряд нагальних задач сьогодення:

- скорочення кількості ТПВ, які знаходяться на полігонах та несанкціонованих сміттєзвалищах і, відповідно, зменшення площі земель, що забруднюють довкілля;
- часткову заміну викопної природної енергетичної сировини (нафта, газ, кам'яне вугілля) на альтернативні синтетичні продукти процесу: синтез-нафту, газ та пірокарбон.

Таким чином, процес піролізу можна розглядати як ефективну ланку в загальному циклічному ланцюзі переробки відходів в рамках циркулярної економіки. Тобто, основним акцентом у випадку промислової переробки

пластикових відходів методом піролізу є наразі отримання різних компонентів палива. Так, в роботі [88] при каталітичному піролізу ПЕ були отримані рідкі продукти з виходом 80 – 90 % мас., що склались із нерозгалужених 1-алкенів та Н-алкенів. Рідкий продукт сумісного піролізу суміші ПЕВЩ та ПП складався із олефінів/алкенів та парафінів/алканів з нерозгалуженим та розгалуженим ланцюгом від метану до C₂₇ [89], [90]. Іншим шляхом використання рідких продуктів піролізу є їх змішування із традиційними видами палива. Багаточисельні дослідження показали, що оптимальним співвідношенням є 20 : 80 % мас. [91] – [95]. В табл. 1.10 наведені фізико-хімічні характеристики рідких фракцій, отриманих при піролізу органічних відходів.

Таблиця 1.10

Фізико-хімічні характеристики піролізних рідин, бензинів та дизельних палив

Органічні відходи	Теплотворна спроможність, МДж/кг	В'язкість, мм ² /с	Густина, 15 °С, г/см ³	Точка застигання, °С	Температура спалаху, °С	Література
ПЕВЩ	44,19	2(сП)	0,910	24	59	[96]
	40,50	5,08 (40°С)	0,890	-5	48	[97]
	41,12	1,98 (40 °С, сСт)	0,747 (40 °С)	<-15	15	[98]
ПЕНЩ	20,50	5,08	0,890	-	41	[97]
	44,12	2,0(сП)	0,905	21	57	[96]
	39,50	5,56	0,890	5	48	[99]
ПП	47,10	1,79 (40 °С, сСт)	-	-	<30	[100]
	45,99	-	-	-	26	[101]
	44,65	2(сП)	0,900	15	44	[96]
	40,80	4,09	0,860	9	30	[97]
ПС	44,54	1,8(сП)	0,840	17	51	[96]
Пластикові СУМШІ*	46,19	2,49 (40 °С, сП)	0,814 (30 °С)	-	100	[102]
ПЕ+ВМО**	46,70	2,56	-	-	<30	[100]
ПП+ВМО	46,60	2,16	-	-	<30	[100]
ПЕ+ПП+ВМО	46,80	1,66	-	-	<30	[100]
Бензин	45,94	0,80	1,5	4		[96]
	42,50	1,17	0,780	-	42	[97]
Дизельне паливо	46,95	0,87	2,500	3	63	[96]
	43,00	1,9-4,1	0,800	6	52	[97]

Примітки: *суміш ПЕ + ПП + ПЕТ + ПС + ПВХ + терморективний пластик; **ВМО – відпрацьовані моторні оливи.

Приведені в табл. 1.10 дані свідчать про те, що теплотворна спроможність, густина і в'язкість піролізних рідин отриманих при індивідуальній/сортованій переробці пластикових відходів (I блок), сумішній/не сортованій переробці пластику (II блок) та традиційних видів палива (III блок) схожі та можуть знайти подальше практичне використання. Необхідно відмітити, що сумішній піролізній переробці може підлягати не лише суміш пластику, а і пластик з відпрацьованими моторними оливами. На сьогодні утилізація останніх є складною екологічною проблемою в Україні.

1.6 Висновки до 1 розділу. Обґрунтування задач наукових досліджень

Проведений аналіз спеціальної літератури показує, що неймовірна кількість пластикових відходів у світі складає серйозну загрозу екологічній стійкості планети, а методи механічної їх переробки є досить простими, мають низьку вартість, екологічну чистоту та екологічну привабливість. Існуючі найбільш поширені методи спалювання та/або захоронення пластику на полігонах не вирішують цю важливу проблему. Так, аналіз термохімічних методів переробки пластикових відходів показав що:

– спалювання відходів є універсальним термохімічним методом зменшення їх об'ємів до 10 % та утилізації теплової або виробництва електричної енергії. Однак, суттєві недоліки цього процесу, пов'язані з реальною загрозою здоров'ю людей, викиди в атмосферу великої кількості CO₂ та інших токсичних речовин, екологічним навантаженням на довкілля, вказує на необхідність розробки нових, більш ефективних методів переробки ТПВ;

– газифікація відходів (1100 – 1300 °C) або їх низькотемпературна плазмова переробка (1500 – 1700 °C) є подібними технологічними процесами отримання синтез-газу (CO + H₂) з використанням різного апаратного устаткування. Високотехнологічний метод газифікації відходів є найперспективнішим, адже, окрім газової суміші, як теплоносія, дозволяє в рамках циркулярної економіки

використовувати синтез-газ для отримання синтетичного бензину та олив, а також як вихідну сировину в органічному синтезі;

– використання низькотемпературного піролізу (350 – 490 °С) при переробці пластикових, а також інших органічних відходів дозволяє ефективно їх переробляти з отриманням альтернативних енергетичних компонентів: синтез-нафти, газу та пірокарбону.

Технологія піролізної переробки полімерних відходів є більш привабливою, ніж розглянуті інші термохімічні методи (спалювання, газифікація, плазма) не лише по своєму мінімальному впливу на навколишнє середовище, а і по більш низьким капітальним затратам (17 – 25 \$ за 1 тонну) при чистих експлуатаційних затратах 2 – 3 \$ за 1 тонну продукції [103].

При термічному піролізу утворюються довгі вуглеводневі ланцюги за рахунок розриву С – С зв'язків, а розділення самої газорідинної суміші на окремі компоненти складає досить складну задачу. Було встановлено, що теплотворна спроможність рідкої фракції піролізу пластикових відходів (ПЕВЩ, ПЕНЩ, ПП, ПС) або їх сумішей складає 40,5 – 47,1 МДж/кг, що відповідає теплотворній спроможності бензинів та дизпалив (42,5 – 46,95 МДж/кг) та дозволяє ефективно їх використовувати як альтернативне паливо.

Каталітичний піроліз забезпечує приблизно такий же склад кінцевих продуктів, як і термічний/некаталітичний процес, але при більш низьких температурах і кращій селективності по відношенню до кінцевих продуктів. Використання різних типів цеолітів, FCC, кремнеземно-глинистих каталізаторів забезпечує утворення більшої кількості газоподібних продуктів. Глинисті каталізатори дозволяють отримати більше рідких вуглеводнів бензинової фракції. Вони також можуть бути модифіковані наступними металами: Al, Fe, Ti, Zr для підвищення їх кислотності і підвищення виходу кінцевих продуктів. У порівнянні з промисловими твердими кислотними каталізаторами глини є більш економічними і більш селективними по відношенню до рідких продуктів піролізу.

В Україні переробка пластикових відходів в промислових масштабах методом низькотемпературного піролізу не проводиться, адже промислове

використання цього перспективного методу вимагає подальших комплексних досліджень з врахуванням складу пластикової сировини, наявності промислових потужностей, а також кваліфікованого наукового та технічного персоналу.

У зв'язку з вищеперечисленим були сформовані такі задачі наукових досліджень:

– обґрунтувати технологічну, економічну, екологічну та соціальну доцільність переробки пластикових відходів методом низькотемпературного піролізу;

– дослідити та розробити технологію низькотемпературного піролізу полімерних відходів з врахуванням їх морфологічного складу та максимального виходу рідкої фракції вуглеводнів, як кінцевих продуктів процесу;

– дослідити можливість використання продуктів піролізу, як відновлювальної альтернативної енергетичної сировини в побуті та промисловості.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Trends in Solid Waste Management. The World Bank. [Online]. Available: https://datatopics.worldbank.org/what-a-waste/trends_in_solid_waste_management.html.

[2] An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. Plastics Europe. [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2016/>.

[3] Plastic pollution is growing relentlessly as waste management and recycling fall short, says OECD. [Online]. Available: <https://www.oecd.org/environment/plastic-pollution-is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm>.

[4] Е. Мухайлова, D. Deineka, and Н. Pancheva, «Аналіз методів перероблення пластикових відходів», *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Нові рішення у сучасних технологіях, № 1, с. 80 – 89, 2021. <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2021.01.12>.

[5] R. Geyer, I. R. Jambeck, and K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made”, *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, Jul. 2017. Doi: 10.1126/sciadv.1700782.

[6] Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. В Україні запровадять нові прозорі правила управління відходами [Електронний ресурс]/ Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. Офіційний портал. – Режим доступу: <https://ment.gov.ua/news/35625.html>.-10.07.2020р.

[7] Є. О. Михайлова, Г. М. Панчева, та Г. М. Резніченко, «Ефективні механізми поводження з твердими побутовими відходами в Україні», *Комунальне господарство міст*, т. 5, № 151, с. 37-44, 2019. Doi: 10.33042/2522-1809-2019-5-151-37-44.

[8] Є. О. Михайлова, «Пластикове забруднення – одна з головних екологічних проблем людства», *Комунальне господарство міст*, т. 4, № 157, с. 109-121, 2020. Doi: 10.33042/2522-1809-2020-4-157-109-121.

[9] Т. М. Денисенко, «Дослідження сучасних технологій переробки пластикових відходів», *Вісник ЧДТУ*, № 1 (71), с. 56-63, 2014.

[10] N. H. Mutha, M. Patel, and V. Premnath, “Plastics material flow analysis for India”, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 47, iss. 3, pp. 222-244, Jun. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2005.09.003>.

[11] American Chemistry Council (ACC), Resin Review. The Annual Statistical Report of the North American Plastics Industry (ACC, 2013).

[12] Нова політика управління відходами – основа економіки замкненого циклу, [Електронний ресурс]. Доступно: <http://conference.chamber.ua/>. Дата звернення: Черв. 5-6, 2018.

[13] Директиви 94/62 Європейського парламенту та Ради від 20 грудня 1994 р. “Про упаковку та відходи упаковки”.

[14] Директиви 2004/12 Європейського парламенту та Ради від 11 лютого 2004 року, що вносить зміни до Директиви 94/62/ЄС про упаковку та відходи упаковки.

[15] Директиви 2015/720 Європейського парламенту та Ради від 29 квітня 2015 року про внесення змін до Директиви 94/62/ЄС щодо скорочення споживання легких пластикових пакетів.

[16] J. Flaws, P. Damdimopoulou, PH. B. Patisaul, A. Gore, L. Raetzman, and L. N. Vandenberg, “Plastics, EDCs & health: A guide for public interest organizations and policy-makers on endocrine disrupting chemicals & plastics”, *IPEN*. [Online]. Available: [https://ipen.org/sites/default/files/documents/edc_guide_2020_v1_6ew-en.pdf]. Avaccessed on: Dec. 2020.

[17] Dakar OEWG. *IPEN*, 2022. [Online]. Available: <https://ipen.org/conferences/dakar-oewg>. Avaccessed on: May 30 – Jun. 2, 2022.

[18] L. Zimmermann, G. Dierkes, T. A. Ternes, C. Völker, and M. Wagner, “Benchmarking the in vitro toxicity and chemical composition of plastic consumer products”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 19, pp. 11467-11477, Aug. 5, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02293>.

[19] Plastic & Health: The Hidden Costs of a Plastic Planet, *CIEL*, 2019. [Online]. Available: <https://www.ciel.org/reports/plastic-health-the-hidden-costs-of-a-plastic-planet-february-2019/>. Avaccessed on: Feb. 2019.

[20] Sowing a Plastic Planet: How Microplastics in Agrochemicals Are Affecting Our Soils, Our Food, and Our Future, *CIEL*, 2022. [Online]. Available: <https://www.ciel.org/reports/microplastics-in-agrochemicals/>. Avaccessed on: May 2022.

[21] R. Ullah, M. T.-K. Tsui, H. Chen, Al. Chow, Cl. Williams, and A. Ligaba-Osena, “Microplastics interaction with terrestrial plants and their impacts on agriculture”, *J. Environ. Qual.*, vol. 50, no. 5, pp. 1024-1041, Jul. 10, 2021. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20264>.

[22] A. A. Koelmans, N. H. M. Nor, E. Hermsen, M. Kooi, S. M. Mintenig, and J. D. France, “Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality”, *Water Res.*, vol. 155, p. 410-422, May. 15, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>.

[23] S. A. Mason, V. G. Welch, and J. Neratko, “Synthetic polymer contamination in bottled water”, *Front. Chem.*, vol. 6, 2018. [Online]. Available: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2018.00407/full>. Avaccessed on: Sep. 11, 2018.

[24] X. Guo, H. Dai, J. Gukowsky, X. Tan, and L. He, “Detection and Quantification of Microplastics in Commercially Bottled Edible Oil”, 2023. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4400852>. Avaccessed on: Mar. 27. 2023.

[25] M. Cole et al., “Microplastic ingestion by zooplankton”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 12, pp. 6646-6655, May. 21, 2013. <https://doi.org/10.1021/es400663f>.

[26] A. Lusher, P. Hollman, and J. Mendoza-Hill, *Microplastics in fisheries and aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety*. Rome, Italy: FAO, 2017. <https://www.fao.org/fishery/en/publication/6061>.

[27] L. Wang et al., “Birds and plastic pollution: recent advances”, *Avian Res.*, vol. 12, no. 1, Nov. 2, 2021. <https://doi.org/10.1186/s40657-021-00293-2>.

[28] B. Liebmann, and S. Köppel, P. Königshofer, T. Bucsics, T. Reiberger, and P. Schwabl, “Assessment of microplastic concentrations in human stool – Preliminary

results of a prospective study”, in *6th Int. Conf. on Emerg. Contam.*, Oslo, Norway, 2018. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.16638.02884>.

[29] E. R. Pike, J. B. Abbiss, *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy (NATO Science Partnership Subseries: 3, 40)*. Springer, 1997. <https://www.springer.com/gp/book/9780792347361>.

[30] D. Hosansky, “Plasma arc gasification”, *Britannica*. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/technology/plasma-arc-gasification>.

[31] В. М. Кропівний, О. В. Медведева, А. В. Кропівна, та О. В. Кузик, *Утилізація та рекуперація відходів. Навчальний посібник*. Кропивницький, Україна: ЦНТУ, Електронне видання, 2020.

[32] Е. О. Спорягін, та К. Є. Варлан, *Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів: навч. посіб.* Дніпропетровськ, Україна: Вид-во ДНУ, 2012.

[33] E. G. Madalina, “Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers”, *Recycling*, vol. 2 (4), iss. 24, Nov. 28, 2017. <https://doi.org/10.3390/recycling2040024>.

[34] Q. F. Yue, C. X. Wang, L. N. Zhand, Y. Ni, and Y. X. Jin, “Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysis”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96., pp. 399-403, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.020>.

[35] Chemical Recycling: MarKing Plastics Circular. [Online]. Available: <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/chemical-recycling-making-plastics-circular/>.

[36] Л. В. Кричковська, О. В. Шестопапов, Г. Ю. Бахарєва, та К. В. Слісь, *Процеси та апарати біологічної очистки та дезодорації газоповітряних викидів. Монографія*. Харків, Україна: НТУ «ХПІ», 2013.

[37] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, К. Ю. Гура, та А. П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів», *Вісник ВПІ*, № 4, с. 7-19, Серп. 31, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>.

[38] T. A. Lestander, F. Weiland, A. Grimm, M. Rudolfsson, and H. Wiinikka, “Gasification of pure and mixed feedstock components: Effect on syngas composition and gasification efficiency”, *J. Clean. Prod.*, vol. 369, pp. 133330, Oct. 1, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133330>.

[39] A. L. Lapidus, “The mechanism of hydrocarbon synthesis from CO and H₂ on cobalt catalysts”, *Solid Fuel Chem.*, vol. 47, pp. 315-328, 2013.

[40] H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, and S. Gu, “A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas”, *Catal. Sci. Technol.*, iss. 8, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4CY00327F>.

[41] E. F. Sousa-Aguiar, F. B. Noronha, and A. Faro, “The main catalytic challenges in GTL (gas-to-liquids) processes”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 698-713, 2011. Doi: 10.1039/C1CY00116G.

[42] WTEC “Sistema paketnogo okilenija BOS,” [Online]. Available: <http://wteccanada.com>.

[43] I. A. Sharina, L. N. Perepechko, and P. V. Domarov, “Development of technology of plasma processing of technogenic wastes (brief review)”, *JPCS*, vol. 1261(1), pp. 012031, Jun. 2019. Doi: 10.1088/1742-6596/1261/1/012031.

[44] Alter NRG Corp. (USA). [Online]. Available: <http://www.alternrg.com>.

[45] LETAL International Inc (USA). [Online]. Available: <http://www.1lennox.com>.

[46] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, М. В. Хутько, та А. П. Ранський, «Особливості термодеструкції вторинної полімерної сировини», *Вісник ВПІ*, № 1, с. 29-36, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-154-1-29-36>.

[47] S. Dimitris et al., Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA) in *Material Recycling*, D. S. Achilias. Asd. Greece, Saloniki: In Tech, 2012. Doi: 10.5772/33457.

[48] Z. Liu, and G. Han, “Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis”, *Fuel*, vol. 158, pp. 159-165, Oct. 15, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.032>

[49] M. A. Morris, "Production of bio-oils via catalytic pyrolysis", in *Handbook of Biofuels Production. Processes and Technologies*, Eds. Cambridge, UK: Woodhead, 2011, pp. 349-389.

[50] I. V. Voloshina, "Processing garbage containing plastics (review)", *Thermophys. Therm. Power Eng.*, vol. 41, no. 3, pp. 90-98, Apr. 10, 2019. <https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2019.13>

[51] Strengths of Ionic and Covalent Bonds. [Online]. Available: <https://pressbooks-dev.oer.hawaii.edu/chemistry/chapter/strengths-of-ionic-and-covalent-bonds/>.

[52] N. C. Billingham, "Degradation and Stabilization of Polymers", in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment: Corrosion and Environmental Degradation, Volumes I+II*, R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Eds. Weinheim, Germany: Wiley -VCH, 2000, ch. 10, pp. 469-507.

[53] A. Aboulkas, K. El-Harfi, and A. El-Bouadili, "Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: pyrolysis kinetics and mechanisms", *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, iss. 7, pp. 1363-1369, Jun. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.017>.

[54] W. Kaminsky, M. Predel, and A. Sadiki, "Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidized bed", *Polym. Degradat. Stab.*, vol. 85, iss. 3, pp. 1045-1050, Sep. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>.

[55] J. M. Encinar, and J. F. Gonzalez, "Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study", *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, iss. 7, pp. 678-686, Jun. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.12.011>.

[56] I. Kayacan, and Ö. M. Dogan, "Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics", *Energ. Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 30, iss. 5, pp. 385-391, Feb. 5, 2008. <https://doi.org/10.1080/15567030701457079>.

[57] A. Lopez, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, and A. Adrados, "Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch

reactor”, *Chem. Eng. J.*, vol. 173, iss. 1, pp. 62-71, Sep. 1, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.037>.

[58] S. S. Kim, and S. Kim, “Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor”, *Chem. Eng. J.*, vol. 98, iss. 1-2, pp. 53-60, Mar. 15, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00184-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00184-0).

[59] N. Miskolczi, A. Angyal, L. Bartha, and I. Valkai, “Fuel by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, iss. 7-8, pp. 1032-1040, Jul. – Aug. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.019>.

[60] G. Yan, X. Jing, H. Wen, and S. Xiang, “Thermal Cracking of Virgin and Waste Plastics of PP and LDPE in a Semibatch Reactor under Atmospheric Pressure”, *Energy Fuels*, vol. 29, iss. 4, pp. 2289-2298, Apr. 1, 2015. <https://doi.org/10.1021/ef502919f>.

[61] G. F. Jacyta, C. F. de Melo, S. P. L. de Souza, and M. R. C. Marques, “Production of light hydrocarbons from pyrolysis of heavy gas oil and high density polyethylene using pillared clays as catalysts”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 126, pp. 70-76, Jul. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.06.023>.

[62] A. Marcilla, M. del R. Hernandez, and A. N. Garcia, “Study of the polymer-catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, iss. 1-2, pp. 424-432, May. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.017>.

[63] A. Lopez, I. D. Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, A. Adrados, and A. Aranzabal, “Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalytic: ZSM-5 zeolite and Red Mud”, *App. Catal. B: Environment*, vol. 104, iss. 3-4, pp. 211-219, May. 18. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.030>.

[64] M. Syamsiro et al., “Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors”, *Energy Process*, vol. 47, pp. 180-188, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.212>.

[65] F. Obeid, J. Zeaiter, A. H. Al-Muhtaseb, and K. Bouhadir, “Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed

materials and catalysts”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 85, pp. 1-6, Sep. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.075>.

[66] A. K. Panda, and R. K. Singh, “Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene”, *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 39, iss. 3, pp. 198-202, Mar. 2011. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60017-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60017-0).

[67] D. S. Achilias, C. Roupakia, P. Megalokonomos, A. A. Lappas, and E. V. Antonakou, “Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, iss. 3, pp. 536-542, Nov. 19, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.076>.

[68] Adnan, J. Shah, and M. R. Jan, “Polystyrene degradation studies using Cu supported catalysts”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 109, pp. 196-204, Sep. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.013>.

[69] W. Sriningsih, M. G. Saerodji, W. Trisunaryanti, T. Triyono, R. Armunanto, and I. I. Falah, “Fuel production from LDPE plastic waste over natural zeolite supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo metals”, *Procedia Environ. Sci. Eng. Manag.*, vol. 20, pp. 215-224, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2014.03.028>.

[70] D. K. Ojha, and R. Vinu, “Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 113, pp. 349-359, May. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.024>.

[71] M. Sarker, A. Kabir, M. M. Rashid, M. Molla, and A. S. M. D. Mohammad, “Waste Polyethylene Terephthalate (PETE-1) Conversion into Liquid Fuel”, *J. Fundam. Renewable Energy Appl.*, vol. 13 (22), pp. 1-5, Nov. 16, 2021. Doi: 10.3390/polym13223952.

[72] M. Sarker, and M. M. Rashid, “Waste Plastics Mixture of Polystyrene and Polypropylene into Light Grade Fuel Using Fe_2O_3 Catalyst”, *Int. J. Renew. Energy Technol. Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 17-28, Jan. 2013.

[73] A. Lewandowska, S. Monteverdi, M. Bettahar, and M. Ziolk, “MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel-physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene”, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 188, iss. 1-2, pp. 85-95, Sep. 30. 2002. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00339-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00339-4).

[74] B. Valle, A. G. G. Gayubo, A. T. A. Aguayo, M. Olazar, and J. Bilbao, "Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst", *Energy Fuels*, vol. 24, iss. 3, pp. 2060-2070, Jan. 22, 2010. <https://doi.org/10.1021/ef901231j>.

[75] Q. Zhou, Y. Z. Wang, C. Tang, and Y. H. Zhang, "Modifications of ZSM-5 zeolites and their applications in catalytic degradation of LDPE", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, iss. 1, pp. 23-30, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00378-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00378-6).

[76] J. Nishino, M. Itoh, H. Fujiyoshi, and Y. Uemichi, "Catalytic degradation of plastic waste into petrochemicals using Ga-ZSM-S", *Fuel*, vol. 87, iss. 17-18, pp. 3681-3686, Dec. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.022>.

[77] G. Manos, I. Y. Yusof, N. H. Gangas, and N. Papayannakos, "Tertiary Recycling of Polyethylene to Hydrocarbon Fuel by Catalytic Cracking over Aluminum Pillared Clays", *Energy Fuels*, vol. 16, iss. 2, pp. 485-489, Feb. 12, 2002. <https://doi.org/10.1021/ef0102364>.

[78] A. Dawood, and K. Miura, "Pyrolysis kinetics of γ -irradiated polypropylene", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 73, iss. 2, pp. 347-354, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00096-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00096-9).

[79] R. Bagri, and P. T. Williams, "Catalytic pyrolysis of polyethylene", *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 63, iss. 1, pp. 29-41, Mar. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00139-5).

[80] C. Jia, S. Rohani, and A. Jutan, "FCC unit modeling, identification and model predictive control, a simulation study", *Chem. Eng. Process.*, vol. 42, iss. 4, pp. 311-325, Apr. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00055-7).

[81] W. J. Hall, and P. T. Williams, "Removal of organobromine compounds from the pyrolysis oils of flame retarded plastics using zeolite catalysts", *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 81, iss. 2, pp. 139-147, Mar. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.09.008>.

[82] P. Carniti, and A. Gervasini, "Thermogravimetric study of the kinetics of degradation of polypropylene with solid catalysts", *Thermochim. Acta*, vol. 379, iss. 1-2, pp. 51-58, Nov. 22, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00601-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00601-3).

[83] W. Kaminsky, B. Schlesselmann, and C. M. Simon, “Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 53, iss. 2, pp. 189-197, Aug. 1996. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00087-0](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00087-0).

[84] K. Liu, W. P. Pan, and J. T. Riley, “A study of chlorine behavior in a simulated fluidized bed combustion system”, *Fuel*, vol. 79, iss. 9, pp. 1115-1124, Jul. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00247-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00247-1).

[85] S. Karagöz, T. Karayildirim, S. Uçar, M. Yuksel, and J. Yanik, “Liquefaction of municipal waste plastics in VGO over acidic and non-acidic catalysts”, *Fuel*, vol. 82, iss. 4, pp. 415-423, Mar. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00250-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00250-8).

[86] N. Lingaiah, M. A. Uddin, A. Muto, T. Imai, and Y. Sakata, “Removal of organic chlorine compounds by catalytic dehydrochlorination for the refinement of municipal waste plastic derived oil”, *Fuel*, vol. 80, iss. 13, pp. 1901-1905, Oct. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00046-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00046-1).

[87] Z. Gao, I. Amasaki, and M. Nakada, “A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 67, iss. 1, pp. 1-9, Mar. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00010-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00010-4).

[88] N. Horvat, and F. T. T. Ng, “Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel”, *Fuel*, vol. 78, iss. 4, pp. 459-470, Mar. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00158-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00158-6).

[89] L. Ballice, “Classification of volatile products evolved during temperature-programmed co-pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE) with polypropylene (PP)”, *Fuel*, vol. 81, iss. 9, pp. 1233-1240, Jun. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00130-2).

[90] B. Kunwar, H. N. Cheng, S. R. Chandrashekar, and B. K. Sharma, “Plastics to fuel: a review”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 54, pp. 421-428, Feb. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>.

[91] S. D. A. Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua, “A review on pyrolysis of plastic wastes”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 115, pp. 308-326, May. 1, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>.

[92] H. Li, S. Xia, and P. Ma, "Upgrading fast pyrolysis oil: Solvent-anti-solvent extraction and blending with diesel", *Energy Convers. Manag.*, vol. 110, pp. 378-385, Feb. 15, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.043>.

[93] S. Frigo, M. Seggiani, M. Puccini, and S. Vitolo, "Liquid fuel production from waste type pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine", *Fuel*, vol. 116, pp. 399-408, Jan. 15, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.044>.

[94] S. Lee, K. Yoshida, and K. Yoshikawa, "Application of Waste Plastic Pyrolysis Oil in a Direct Injection Diesel Engine: For a Small Scale Non-Grid Electrification", *Energy Environ.*, vol. 5, iss. 1, pp. 18-32. Mar. 9, 2015. Doi: 10.5539/eer.v5n1p18.

[95] K. D. Nileshkumar, T. M. Patel, R. J. Jani, and G. P. Rathod, "Effect of Blend Ratio of Plastic Pyrolysis Oil and Diesel Fuel on the Performance of Single Cylinder CI Engine", *Int. J. Sci. Technol. Eng.*, vol. 1, iss. 11, pp. 195-203, May. 2015.

[96] B. Supattra, J. H. Andrew, and N. Yuvarat, "Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines", *RSC Advances*, vol. 9, iss. 10, pp. 5844-5857, Feb. 18, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8RA10058F>.

[97] I. Ahmad, M. I. Khan, H. Khan, M. Ishaq, R. Tarig, and K. Gul, "Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene into Premium Oil Products", *Int. J. Green Energy*, vol. 12, iss. 7, pp. 663-671, Mar. 3, 2014. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.880146>.

[98] M. Z. H. Khan, M. Sultana, M. R. Al-Mamun, and M. R. Hasan, "Pyrolytic Waste Plastic Oil and its Diesel Blend: Fuel Characterization", *J. Public Health*, Jun. 5, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/7869080>.

[99] S. B. Desai, and C. K. Galage, "Production and analysis of pyrolysis oil from waste plastic in Kolhapur city", *Int. J. Eng. Res. General Science*, vol. 3, iss. 1, pp. 590-595, Jun.-Feb. 2015.

[100] S. Uçar, A. R. Özkan, and S. Karagöz, "Co-pyrolysis of waste polyolefins with waste motor oil", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 119, pp. 233-241, May. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.01.013>.

[101] G. Pramendra, and P. Hiral, “Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste polypropylene for recovery of valuable petroleum range hydrocarbon”, *Int. J. Res. Science Eng. Chemcon Special Issue*, pp. 228-233, Mar. 2018.

[102] C. Wongkhorsub, and N. Chindaprasert, “A Comparison of the Use of Pyrolysis Oil in Diesel Engine”, *Energy Power Eng.*, vol. 5, no. 4B, pp. 350-355, Jul. 2013. Doi: 10.4236/epe.2013.54B068.

[103] O. K. M. Ouda, S. A. Raza, A. S. Nizami, M. Rehan, R. Al-Waked, and N. E. Korres, “Waste to energy potential: A case study of Saudi Arabia”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 61, pp. 328-340, Aug. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.005>.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Предметом дослідження були процеси термохімічної переробки полімерних відходів (ПЕВЩ, ПЕНЩ, ПП, АБС-пластик) або їх сумішей з використанням низькотемпературного піролізу (240 – 412 °С), а можливість використання продуктів їх деструкції як альтернативних джерел енергії. Дослідженню підлягали полімерні відходи із виробів, що виготовлялись із:

- поліетилену низької щільності (ПЕНЩ), виготовленого згідно до ГОСТ 16337-77 [1];

- поліетилену високої щільності (ПЕВЩ), виготовленого згідно до ГОСТ 16338-85 [2];

- вторинного поліетилену (ПЕНЩ + ПЕВЩ), виготовленого згідно до ТУ 63-178-74-88 [3];

- поліпропілену (ПП), виготовленого згідно до ISO 19069-1:2015 [4];

- акрилонітрилбутадієнстирольного (АБС) пластику [5].

При цьому полімерні відходи використовувались прозорі або матові (ПЕНЩ, ПЕВЩ, ПП), безбарвні або білого кольору (АБС-пластик), що мінімізувало наявність у їх складі органічних або неорганічних барвників та мали знак їх вторинної переробки на самому первинному виробі.

Крім того, адсорбційному очищенню підлягало відпрацьоване індустріальне оливо І-40А, яке в подальшому використовували як складову компоненту пластичних мастил спеціального призначення.

2.1 Фізико-хімічні та механічні характеристики полімерних матеріалів, що досліджувались

В наведених основних фізико-хімічних та механічних характеристиках полімерів, що наведені нижче, згідно до діючих нормативних документів, не регламентується наявність і кількість функціональних додатків різного

призначення та барвників органічного і неорганічного походження, які можуть бути небезпечними для здоров'я людини.

2.1.1 Поліетилен низької щільності

В залежності від умов використання ПЕНЩ виготовляється різних марок, що виключає використання у їх складі термо- та світлостабілізаторів, термоокислювальних додатків та відповідних барвників. Є марки ПЕНЩ, що виготовляються без додатків. В табл. 2.1 та 2.2 наведені, відповідно, фізико-хімічні та механічні властивості деяких марок ПЕНЩ.

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні характеристики ПЕНЩ марок 12003-200 та 12103-200 [1]

Найменування показника	Норма для марок					
	12003-200			12103-200		
	Вищий сорт ОКП 221111401	Перший сорт ОКП 221111402	Другий сорт ОКП 221111403	Вищий сорт ОКП 221111501	Перший сорт ОКП 221111502	Другий сорт ОКП 221111503
1. Густина, г/см ³	0,9170 ± 0,001			0,9210 ± 0,001		
2. Показник текучості розплаву (нормальне значення) з допуском, %, г/10 хв	20,0 ± 15			20,0 ± 15		
3. Розсіювання показників текучості розплаву в межах партії, %, не більше	± 5	± 12	± 12	± 5	± 12	± 12
4. Кількість включень, шт., не більше	2	5	10	2	5	10

Таблиця 2.2

Механічні показники якості деяких марок ПЕНЩ [1]

Найменування показника	Норма для марки			
	10703-020	10803-020	12003-200	12103-200
1. Гранична текучість при розтягуванні, Па (кгс/см ²), не менше	93 · 10 ⁵ (95)	93 · 10 ⁵ (95)	-	-
2. Міцність на розрив, Па (кгс/см ²), не менше	122 · 10 ⁵ (125)	122 · 10 ⁵ (125)	-	-
3. Відносне подовження при розриві, %, не менше	550	550	-	-
4. Стійкість до розтріскування, год, не менше	2,5	2	-	-
5. Масова доля екстрагуємих речовин, %, не більше:				
- вищий сорт	0,9	0,9	1,2	1,4
- 1-й сорт та 2-й сорт	1,1	1,1	1,2	1,7

2.1.2 Поліетилен високої щільності

ПЕВЩ отримують суспензійним/газовим методом полімеризації етилену при низьких тисках з використанням комплексних металоорганічних каталізаторів [6]. Його отримують без додатків (базові марки) або у вигляді композиційних матеріалів з використанням УФ-стабілізаторів, барвників та інших добавок. Фізико-хімічні характеристики деяких марок ПЕВЩ наведено в табл. 2.3, а токсичні речовини, що можуть виділятися при їх термодеструкції у табл. 2.4.

Згідно до вимог [2] із харчової упаковки ПЕВЩ у повітря та воду не повинні виділятися шкідливі речовини вище гранично допустимої концентрації (ГДК), що наведені в табл. 2.4. Дані табл. 2.4 вказують на те, що при механічному рециклінгу, термічних та інших методах переробки полімерних відходів необхідно обов'язково враховувати потенційну можливість утворення таких токсичних сполук та необхідність забезпечення відповідних безпечних умов праці при їх переробці.

Таблиця 2.3.

Фізико-хімічні характеристики деяких марок ПЕВЩ [2]

Найменування показника	Норми для марок			
	271-70, 271-82, 271-83		273-71, 273-79, 273-80	
	Вищий сорт	Перший сорт	Вищий сорт	Перший сорт
1. Густина, г/см ³	0,950-0,955		0,957-0,964	
2. Показник текучості розплаву, г/10 хв	0,45-0,65	0,40-0,65	0,30-0,50	0,30-0,55
3. Розсіювання показників текучості розплаву в межах партії, %, не більше	± 8	± 18	± 10	± 18
4. Кількість включень, шт., не більше	5	20	не нормується	
5. Масова доля золи, %, не більше	0,04	0,06	0,04	0,06
6. Масова доля летких речовин, %, не більше	0,09	0,10	0,09	0,10
7. Гранична текучість при розтягуванні, Па (кг·с/см ²), не більше	22,6 (230)	22,6 (230)	21,6 (220)	21,6 (220)
8. Міцність при розрив, Па (кг·с/см ²), не менше	29,4 (300)	21,6 (220)	24,5 (250)	20,6 (210)
9. Відносне подовження при розриві, %, не менше	770	770	770	550

Таблиця 2.4

Токсичні речовини, що можуть виділятися із ПЕВЩ при його використанні та переробці [2]

Найменування речовини	ГДК, мг/м ³	Клас небезпеки, ГОСТ 12.1.007-76
1. Формальдегід	0,5	2
2. Ацетальдегід	5,0	3
3. Оксид карбону(II)	20,0	4
4. Органічні кислоти/в перерахунку на оцтову кислоту	5,0	3
5. Аерозоль поліетилену	10,0	3

2.1.3 Вторинний поліетилен низької та високої щільності

При використанні вторинної суміші ПЕНЦ + ПЕВЦ для промислового виготовлення виробів необхідно, як і у випадку з первинним ПЕНЦ та ПЕВЦ, використовувати місцеву витяжну вентиляцію, а у промислових приміщеннях – приточну витяжну вентиляцію. Фізико-хімічні характеристики суміші вторинного ПЕНЦ і ПЕВЦ наведені у табл. 2.5.

Таблиця 2.5.

Фізико-хімічні характеристики вторинного ПЕНЦ та вторинного ПЕВЦ [3]

Найменування показника	Норма для марок											
	A1		A2		A3		A4		B1		B2	
	гранули	агломерат	гранули	дробний	гранули	дробний	гранули	агломерат	гранули	дробний	гранули	дробний
1. Показник текучості розплаву, г/10 хв, не менше	0,2	0,05	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
2. Межа текучості при розтягуванні, МПа, не менше	9,0	-	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	-	18,0	18,0	20,0	20,0
3. Відносне подовження при розриві, %, не менше	100	-	200	200	300	300	300	-	80	80	100	100
4. Насипна густина, г/см ³ , не менше	0,4	0,3	0,4	0,25	0,4	0,25	0,4	0,3	0,4	0,25	0,4	0,3
5. Масова доля легких речовин, %, не більше	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1
6. Зольність, %, не більше	0,3	0,3	0,3	0,25	0,3	0,25	0,3	0,3	0,3	0,25	0,3	0,25

Примітки: A1 – вторинних ПЕНЦ із с/г плівки; A2 – вторинних ПЕНЦ із виробів екструзії; A3 – вторинних ПЕНЦ із відходів виробництва плівки; A4 – вторинних ПЕНЦ із забракованої плівки; B1 – вторинний ПЕВЦ із виробів екструзії; B2 – вторинний ПЕВЦ при виробництві труб.

2.1.4 Поліпропілен

ПП отримують полімеризацією пропілену в присутності каталізаторів Циглера-Натта або металоценових каталізаторів. При цьому утворюється, в

основному, ізотактичний та атактичний полімери. Ізотактичний має великий ступінь кристалічності, високу міцність, твердість та теплопровідність. Атактичний – дуже м'який, гнучкий та липкий продукт [4]. Механічні властивості поліпропілену наведені у табл. 2.6 [7].

Таблиця 2.6

Механічні властивості поліпропілену [7]

Показник	Значення
1. Густина, г/см ³	0,900 – 0,920
2. Масова доля, %:	
- ізотактична фракція	95 – 98
- атактична фракція	5 – 2
3. Межа міцності при розриві, кг/см ²	260 – 400
4. Відносне подовження при розриві, %	200 – 700
5. T _{пл.} , °C	160 – 170
6. T _{скловання} , °C	-10...-20
7. Ступінь кристалічності, %	50 – 75
8. Морозостійкість, °C	-10 і нижче
9. Теплопровідність, кал/с·см·град	0,00033
10. Питома теплоємність, кал/г·град	0,40 – 0,50
11. Коефіцієнт об'ємного розширення при 20 °C	0,00033
12. Водопоглинання за 30 діб при 20 °C, %	0,03
13. Тангенс кута діелектричних втрат при 10 ⁶ Гц	(3 – 5) · 10 ⁻⁴
14. Діелектрична проникливість при 10 ⁶ Гц	2,2
15. Питомий об'єм діелектричного супротиву, Ом · см	10 ¹⁷
16. Питомий поверхневий діелектричний супротив, Ом	10 ¹⁶
17. Електрична міцність при перемінному струмі на пластинці товщиною 1 мм, кВ/мм	30 – 35

2.1.5 Акрилонітрилбутадієнстирольний пластик

АБС-пластик – ударотривкий матеріал, що широко використовується у інженерній техніці. По механічним властивостям перевершує ПП та ПС. Зносостійкий. Витримує короткочасне нагрівання до 90 – 100 °C. Стійкий до лугів, неорганічних солей та кислот, мастильних матеріалів, вуглеводнів, жирів та бензину. Розчиняється у ацетоні, етері, бензені, етилхлориді та аніліні. Нестійкий до дії УФ-променів. Деякі фізико-механічні властивості АБС-пластику наведено у табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Фізико-механічні властивості АБС-пластику [7]

Показник	Значення
1. Густина, г/см ³	1,02 – 1,08
2. Міцність при розтягуванні, МПа	35 – 50
3. Міцність при згинанні, МПа	60 – 87
4. Міцність при стисненні, МПа	46 – 80
5. Відносне подовження, %	10 – 25
6. Вологопоглинання, %	0,2 – 0,4
7. Модуль пружності при розтягуванні при 23°C, МПа	1700 – 2930
8. Ударна в'язкість по Шарпі, кДж/м ²	10 – 30
9. Твердість по Бріннелю, МПа	90 – 150
10. Теплостійкість по Мартенсу, °C	86 – 96
11. Температура розм'ягшення, °C	90 – 105
12. Діапазон технологічних температур, °C	200 – 260
13. Діелектрична проникливість при 10 ⁶ Гц	(3 – 7) · 10 ⁻⁴
14. Електрична міцність, МВ/м	12 – 15
15. Температура самозаймання, °C	395

2.2 Характеристики інших реагентів та промислових об'єктів дослідження

Хімічні реагенти, які були використанні у даній роботі, наведені у табл. 2.8

Таблиця 2.8

Хімічні реагенти та їх кваліфікація

Назва	Формула	Вміст основної речовини, %	Номер CAS
Хлоридна кислота «ч»	HCl	35 – 38	7647-01-0
Борна кислота «хч»	H ₃ BO ₃	99,99	10043-35-3
Калій гідроксид «чда»	KOH	≥ 90	1310-58-3
Купрум(II)сульфат пентагідрат «чда»	CuSO ₄ · 5H ₂ O	99,72	7758-98-7
Бензен «чда»	C ₆ H ₆	99,9	71-43-2
Олеїнова кислота «т»	C ₁₇ H ₃₃ COOH	> 94,6	112-80-1
Моноетаноламін «ч»	C ₂ H ₇ NO	97,00	141-43-5

Примітки: CAS – хімічна реферативна служба (Chemical Abstracts Service).

Каталізатор дослідження. Був досліджений кислотний каталізатор, а саме природний мінерал бішофіт Затуринського родовища Полтавської області. Фізико-хімічні характеристики розчину природного бушофіту наведені в табл. 2.9.

Таблиця 2.9

Фізико-хімічні характеристики розчину природного бішофіта [8]

Показник	Розмірність	Значення
1. Зовнішній вигляд	-	водна безбарвна рідина, масляниста на дотик; без запаху
2. Густина при 20 °С	г/см ³	≥ 1,250
3. Загальна мінералізація	г/см ³	≥ 0,320
4. Розчинність у воді	-	добра; гігроскопічна
5. Масова доля:		
магній хлориду	%	≥ 24,0
натрію хлориду		≤ 5,0
кальцію хлориду		≤ 0,5
іонів магнію Mg ²⁺		≥ 6,1
іонів сульфату SO ₄ ²⁻		≤ 1,0

Примітки: бішофіт не токсичний, не горючий і не вибухонебезпечний мінерал.

2.3 Методи фракційної дробної перегонки/дистиляції отриманої піролізної рідини

Фракційну перегонку піролізної рідини проводили для кількісного і якісного аналізу отриманих вуглеводнів, а також можливого їх практичного використання як альтернативних видів палива для ДВЗ. Фракційну перегонку виконували на лабораторній/дослідній установці (рис. 2.1), а також на установці перегонку на якій проводили згідно до ГОСТ 2177-99 [9].

2.3.1 Лабораторний метод фракційної перегонки

Фракційну перегонку піролізної рідини термодеструкції різних полімерних відходів: ПЕ, ПП та АБС-пластику, проводили при атмосферному тиску на піщаній бані на установці, що приведена на рис. 2.1.

З врахуванням можливого використання отриманих фракцій як альтернативного палива для ДВЗ останні відбирали по аналогії до первинної ректифікації сирої нафти [10]:

бензинову	40 – 140 °С
лігроїнову	140 – 180 °С

керосинову/реактивно-паливну	180 – 240 °С
дизельну	240 – 250 °С
кубові залишки	> 350 °С

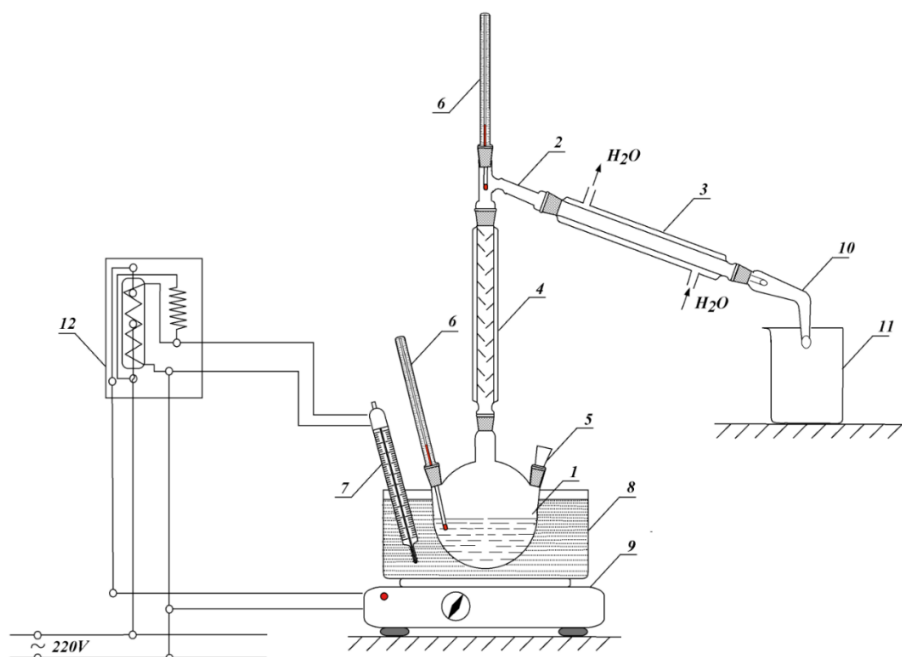


Рис. 2.1. Лабораторна установка фракційної перегонки піролізної рідини:

1 – реактор; 2 – насадка Вюрца; 3 – прямий холодильник Лібіха; 4 – колонка для фракціонування; 5 – пробка; 6 – ртутний термометр; 7 – контактний термометр для автоматичного підтримування температури в реакторі - 1; 8 – піщана баня; 9 – електронагрівач; 10 – алонж; 11 – приймач; 12 – електричне реле

Загальна методика проведення перегонки. В реактор - 1 завантажували 250 мл ($\rho = 0,851 \text{ г/см}^3$) піролізної рідини зразка Ф-2, установлювали на контактному термометрі – 7 температуру 150 °С, яку підтримували в автоматичному режимі за допомогою електричного реле – 12. Вмикали електронагрівач – 9 і в першому температурному інтервалі 40 – 140 °С відбирали фракцію, яка відповідає бензиновій. Аналогічно відбирали і інші фракції, збільшуючи температурний інтервал нагрівання. Отримані дані фракційної перегонки піролізної рідини термодеструкції ПП, АБС-пластику, ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 % та ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,8 % мас. наведено, відповідно, в табл. 3.3, табл. 3.7, табл. 3.10 та табл. 3.14.

2.3.2 Перегонка піролізної рідини згідно до ГОСТ 2177-99

Фракційну перегонку піролізної рідини виконували на лабораторній установці (рис. 2.2), що дозволяє більш точно установити фізико-хімічні властивості отриманих фракцій та можливість їх використання, як альтернативних палив для ДВЗ згідно до діючих нормативних документів [9], [11].

Основна частина установки: реактор – 1, ректифікаційна колонка – 11 та повітряний холодильник – 5 виготовленні із сталі (Ст5), що дозволяє більш точно визначити фракційний склад піролізної рідини термодеструкції досліджених полімерних відходів, особливо в інтервалі температур $> 370\text{ }^{\circ}\text{C}$.

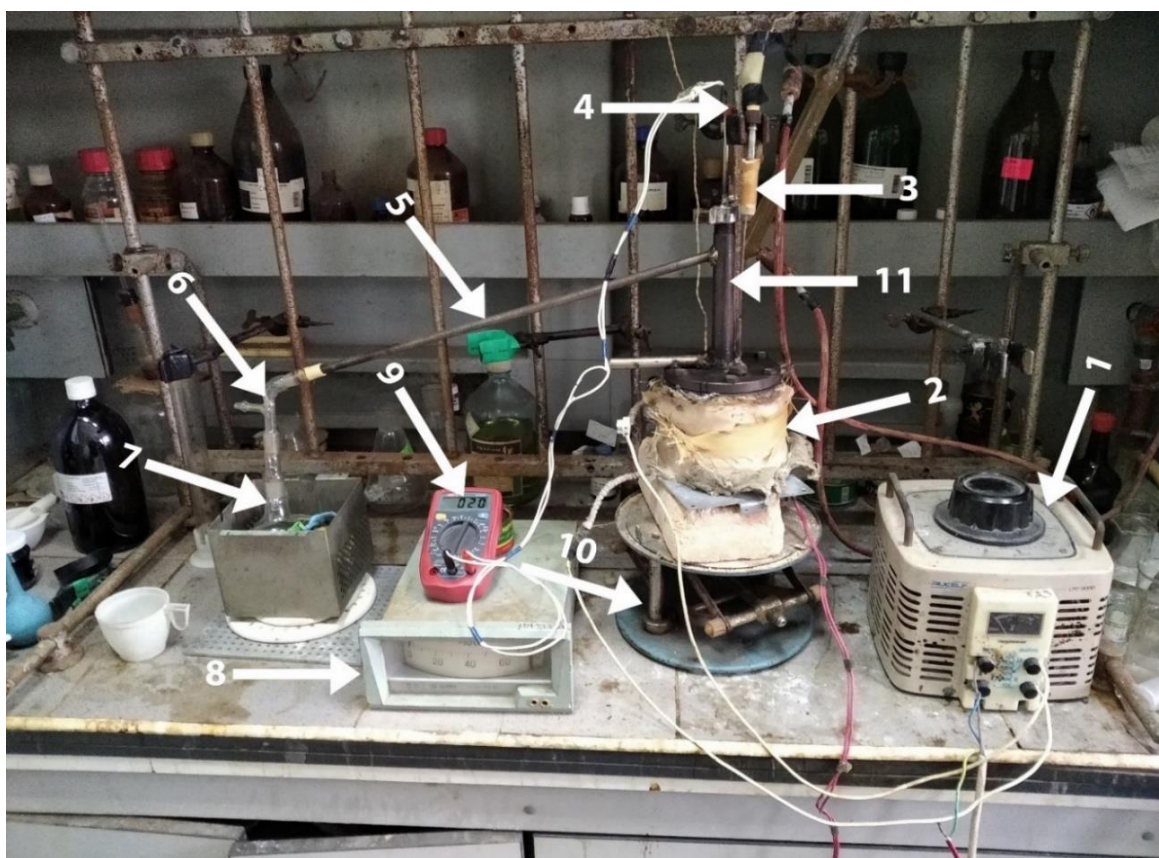


Рис. 2.2. Установка перегонки піролізної рідини згідно до ГОСТ 2177-99:

1 – латр; 2 – реактор; 3, 4 – термопари; 5 – повітряний холодильник;

6 – алонж; 7 – приймач; 8, 9 – датчики температури;

10 – підставка/термоізолятор до реактора; 11 – ректифікаційна колонка

Загальна методика проведення перегонки. В реактор – 2 завантажували 250 мл піролізної рідини зразка Ф-2 ($\rho = 0,851\text{ г/см}^3$) та через латр – 1 подавали

електричний струм на електронагрівач реактора. При цьому до алонжа – б підставляли мірний циліндр і першу фракцію відбирали по кількості дистилляту в 25 мл, паралельно фіксуючи початок і кінець температури конденсації даної фракції. Аналогічно знімали і інші показники більш висококиплячих фракцій, підвищуючи при цьому температуру за допомогою латра. Перегонку проводили при атмосферному тиску 760 мм рт. ст. ($101,3 \cdot 10^3$ Па). Перегонку піролізної рідини (зразки Ф-2, Ф-7, Ф-10 та Ф-12) проводили згідно до вимог ГОСТ 2177-99. Отримані результати фракційної перегонки за хімічним складом наведені в табл. 3.5, табл. 3.9 та табл. 3.13. При цьому похибка при замірі об'єму конденсату не перевершувала $0,5 \text{ см}^3$, а похибка показника термометри $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (до $300 \text{ }^\circ\text{C}$) і була не більше $1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (до $370 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.4 Хроматографічний метод хімічного аналізу продуктів термодеструкції полімерних відходів

Аналіз хімічного складу суміші газоподібних вуглеводнів, в основному, $\text{C}_1 - \text{C}_5$ [12] та їх піролізних рідин [13] проводили з використанням сучасних хроматографічних досліджень.

2.4.1 Хроматографічний аналіз піролізної рідини

Хроматографічний аналіз отриманих рідких фракцій піролізної переробки полімерних відходів ПП, АБС-пластику, суміші ПЕВЩ + ПЕНЩ, суміші ПЕНЩ + ПЕВЩ + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,8 % мас. проводили з використанням газового хроматографа «Agilent Technologies 7890 A» з полум'яно-іонізаційним детектором з використанням кварцової капілярної колонки довжиною 60 м, внутрішнім діаметром 0,320 мм з середньополярною ціанопропілметилсиліконовою (6 % ціанопропіл-, 94 % метилполісилоксан) нерухомою фазою DB-624 UI (товщина шару 1,8 мкм) в режимі програмування температури.

Проби вводились в колонку мікрошприцем ємністю 10,0 мкл. Об'єм проби: 0,4 – 0,6 мкл. Фракції з різними температурними інтервалами аналізувались за різних температурних режимів. Умови газо-хроматографічного аналізу наведено в табл. 2.10.

Обробку результатів аналітичних досліджень проводили з використанням аналітичної програми Chem Station. Отримані при цьому результати приведені в розділі 3.

Таблиця 2.10

Умови проведення хроматографічного аналізу рідких фракцій піролізу на хроматографі «Agilent Technologies 7890 A»

Параметри аналізу	Діапазон температур кипіння фракцій	
	40 – 215 °С	215 – 360 °С
	Показник	
Температура колонки, °С	70 °С – 5 хв; 70 – 260 °С – нагрів 7°/хв, 260 °С – 20 хв	210 °С – 40 хв; 210 – 260 °С – нагрів 5 °/хв, 260 °С – 30 хв
Температура випарника, °С	250	270
Температура детектора, °С	250	
Газ-носії	Гелій	
Витрати газу-носія (He), мл/хв	2,054	1,156
Витрати допоміжного газу (He), мл/хв	25,0	
Розподіл потоку He (потік/скид)	1/100	1/150
Витрати водню, мл/хв	30	
Витрати повітря, мл/хв	350	

2.4.2 Хроматографічний аналіз газової суміші

Хроматографічний аналіз газової суміші піролізної переробки досліджених полімерних відходів проводили з використанням хроматографа «Chrom-5». Умови хроматографування газової суміші наведені нижче.

Хроматографічний аналіз газоподібної фракції піролізу полімерних відходів проводили за наступних умов:

- колонка-набивна, довжина 1,2 м, діаметр 3 мм;
- носій – Arizeon (< 15 %) на хроматоні NAW;
- газ-носії – гелій;

- детектор – катарометр;
- швидкість подачі газу-носія – 40 мл/хв.

Отримані при цьому результати приведені у табл. 3.6 та на рис. 3.7 розділу 3.

2.5 Методики дослідження практичного використання пірокарбону, отриманого при термодеструкції досліджених полімерних відходів

Пірокарбон, отриманий при піролізній переробці полімерних відходів, становить чорну тверду речовину подібну до деревного вугілля. Спочатку його відмивали від важких вуглеводневих фракцій бенzenом, сушили, а потім використовували при отриманні пластичних мастил спеціального призначення та паливних брикетів.

2.5.1 Регенерація відпрацьованої індустриальної оливи I-40A

При регенерації відпрацьованої індустриальної оливи (ВІО) I-40A використовували регенований та активований сумішевий сорбент (активоване вугілля (АВ) + кізельгур (К)). Процес здійснювали контактним методом, перемішуючи відпрацьовану оливу та сорбент з використанням високошвидкісної мішалки за кімнатної температури з наступним фільтруванням суміші на вакуумній установці [14], [15], [26] – [28].

Загальна методика. Відпрацьоване індустриальне оливо I-40A попередньо очищали від можливих механічних домішок фільтруванням через складчастий фільтр та від води – обробкою безводним Na_2SO_4 (доза Na_2SO_4 1,5 г/100 см³ ВІО). До 10 г регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К) додавали 100 см³ очищеної відпрацьованої індустриальної оливи, суміш перемішували на високошвидкісній магнітній мішалці ($n = 1000$ об/хв) протягом 30 – 40 хв за температури 20 – 25 °С. Після вакуумного фільтрування визначали фізико-хімічні характеристики регенованої індустриальної оливи. Регеновану оливу використовували як складовий компонент нових S, N-вмісних пластичних мастил (підрозділ 4.3.1).

2.5.2 Методи дослідження фізико-хімічних характеристик регенованої оливи І-40А

Фізико-хімічні характеристики регенованої оливи визначали згідно до діючих ТУ, ДСТУ та інших нормативних документів. Деякі отримані при цьому результати наведені в підрозділі 4.3.1.

Температуру спалаху у відкритому тиглі визначали за стандартною методикою відповідно до ДСТУ ГОСТ 4333:2018 [16]. Використовували прилад, що складається із внутрішнього і зовнішнього тиглів, термометра та газового пальника. Температуру спалаху встановлювали за двома паралельними випробуваннями. При цьому розбіжність отриманих значень температури спалаху не перебільшувала 4 °С.

Густина індустриальної оливи визначали пікнометричним методом за стандартною методикою відповідно до ГОСТ 3900-85 [17]. Різниця між паралельними дослідженнями при цьому не перевищувала 0,0004.

Вміст води в індустриальних оливах визначали методом Діна-Старка за стандартною методикою відповідно до ASTM D4006 [18].

Масову частку механічних домішок в індустриальній оливі визначали за стандартною методикою відповідно до ДСТУ ГОСТ 6370:2021 [19].

Кінематичну в'язкість індустриальної оливи визначали за стандартною методикою відповідно до ДСТУ ГОСТ 33-2003 [20]. Використовували скляні капілярні віскозиметри типу ВПЖ-1, ВПЖ-2. Проводили не менше 5 вимірювань, різниця в часі витікання між пробами не перевищувала 0,3 %.

Кислотне число індустриальних олив визначали за стандартною методикою відповідно до ASTM D664-18e2 [21] прямим титруванням розчином лугу із застосуванням індикатору – лужного блакитного 6Б.

Забрудненість відпрацьованих індустриальних мастил визначали фотометричним методом відповідно до роботи [22]. Оптичну густина ($\lambda = 470$ нм) вимірювали на фотоколориметрі КФК-3-01. За результат аналізу приймали середнє арифметичне двох паралельних визначень, розходження між якими відрізнялось не

більше ніж на 10 % від середнього арифметичного значення.

2.5.3 Масильні композиції до складу яких входить пірокарбон, як продукт термодеструкції полімерних відходів

Характеристика вихідних компонентів, що наведені у табл. 4.4 представленні нижче.

Дисперсійне середовище. В модельних масильних композиціях, як дисперсійне середовище, використовували регеновану індустріальну оливу I-40A, фізико-хімічні властивості якої наведено в табл. 4.3.

Загущувачі. Як згущувачі використовували:

– олеїнову кислоту технічну (ДСТУ 4830:2007; номер CAS 112-80-1), блідо-жовту маслянисту рідину з густиною 0,895 г/см³, не розчинну у воді, але розчинну в спиртах;

– борорганічну речовину (БОР), яка є продуктом взаємодії борної кислоти та моноетаноламіна (МЕА) загального складу: БОР : МЕА = 1 : 2.

Диспергуючі добавки. Як добавки при розробці масильних композицій ПМ-1 ÷ ПМ-5, (табл. 4.4) використовували:

– графіт марки ГС-1 за ГОСТ 17022 із зольністю не більше 0,5 %;

– пірокарбон – продукт термодеструкції полімерних відходів.

Функціональні добавки. Для забезпечення високих протизношувальних та антифрикційних властивостей використовували розчин тіобензаніліду (ТБА) загальної формули $C_6H_5C(=S)NHC_6H_5$ в індустріальній оливі I-40A, [23].

Пластичне мастило Консталін-1 за ГОСТ 1957-73 використовували для порівняння триботехнічних властивостей розроблених масильних композицій ПМ-1 ÷ ПМ-5, склад яких наведено у табл. 4.4.

2.5.4 Отримання нових N, S-вмісних масильних композицій

Для забезпечення необхідної однорідності та реології кінцевого продукту

мастильні композиції готували в гідродинамічному режимі з використанням високошвидкісної магнітної мішалки VELP AREC (VELP Scientifica, Італія).

Загальна методика. Мастильна композиція ПМ-5. До суміші 30,0 г консталинового мастила 1 – 13 та 10,0 г індустріальної оливи І-40А додавали 10,0 г борорганічного додатку, 5,0 г розчину ТБА в індустріальній оливі І-40А, включали магнітну мішалку та перемішували суміш при 40 – 45 °С протягом 30 хв. Після цього поступово додавали 30,0 г пірокарбону та 10,0 г купрум(ІІ) полісульфіду. Подальше швидкісне перемішування проводили протягом 30 – 40 хв, поступово підвищуючи температуру реакційної маси до 70 – 75 °С. На заключній стадії порціями додавали 10,0 г олеїнової кислоти. Реакційну масу витримували в гідродинамічному режимі до повної її гомогенізації, а потім охолоджували. Отримані нові N, S-вмісні пластичні мастила (табл. 4.4) використовували для подальшого проведення триботехнічних досліджень.

2.5.5 Дослідження триботехнічних властивостей нових N, S-вмісних пластичних мастил

Дослідження антифрикційних та навантажувальних властивостей розроблених мастильних композицій (ПМ-1 ÷ ПМ-5, табл. 4.4) проводили на машині тертя типу СМЦ-2, загальний вигляд якої наведено на рис. 2.3.

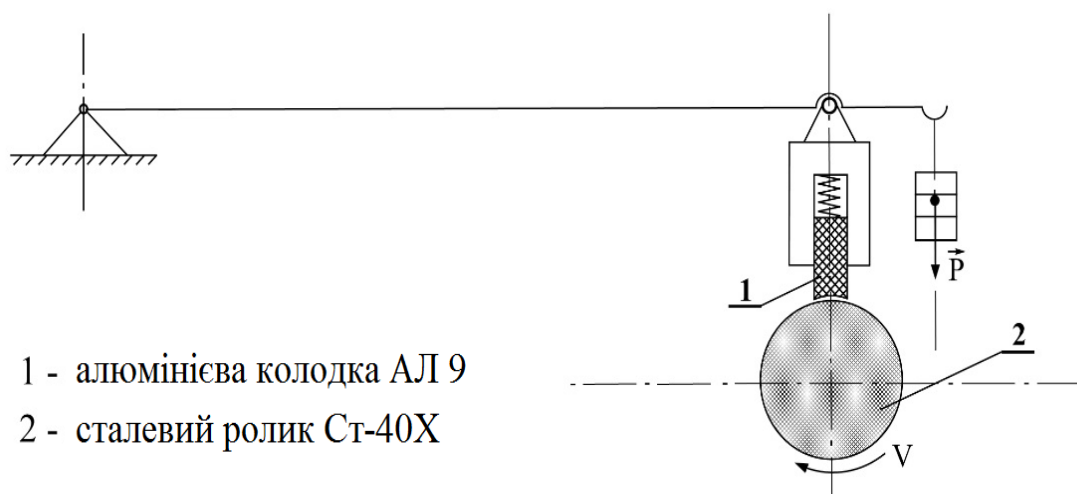


Рис. 2.3. Принципова схема дослідження триботехнічних характеристик пари тертя «сталь Ст-40Х – алюміній АЛ 9» на машині тертя типу СМЦ-2

Отримані при цьому результати приведені у розділі 4 даної роботи.

2.5.6 Отримання паливних брикетів

До складу виготовлених паливних брикетів типу RUF (90 × 90 × 90 мм) входили:

- пірокарбон, як продукт термодеструкції полімерних відходів;
- тирса деревна, як відходи деревообробної промисловості;
- гофрокартон, як складова твердих побутових відходів.

При цьому паливні брикети не мали у своєму складі окремих зв'язуючих речовин, крім полівінілацетатної емульсії, яку використовують при виготовленні пакувального гофрокартону.

Принципова технологічна схема виготовлення паливних брикетів наведена на рис. 4.6. При цьому основними технологічними операціями є отримання однорідної пульпи в апараті – 2 та її обробка прес-формі – 3 до кінцевої продукції. Склад досліджених паливних брикетів типу RUF приведено в табл. 2.11.

Таблиця 2.11

Склад досліджених паливних брикетів типу RUF

Номер зразку	Номер досліджу	Склад паливних брикетів					
		пірокарбон		гофрокартон		тирса деревна	
		кг	%	кг	%	кг	%
Зразок 1	1а	2,0	50	1,0	25	1,0	25
	1б	2,0	50	1,0	25	1,0	25
Зразок 2	2а	2,0	40	1,5	30	1,5	30
	2б	2,0	40	1,5	30	1,5	30
Зразок 3	3а	3,0	60	1,0	20	1,0	20
	3б	3,0	60	1,0	20	1,0	20
Зразок 4	4а*	2,0	50	1,0	25	1,0	25
	4б*	2,0	50	1,0	25	1,0	25

Примітки: в досліджах 4а*, 4б* для порівняння теплотворної здатності було використане промислове деревне вугілля компанії “Biogrill” (м. Вінниця)

Загальна методика виготовлення паливних брикетів. Зразок 1. В ємність – 1 завантажували 1,0 кг подрібненого (5 × 20 см) гофрокартону, 12,0 л технічної води та залишали суміш для набухання на 24 години. Після чого в апарат – 2

завантажували отриману водно-гофрокартону суміш, 2,0 кг пірокарбону, 1,0 кг деревної тирси та, використовуючи електромеханічний привід, перемішували суміш до однорідної пульпи чорно-сірого кольору. Отриману пульпу порціями завантажували в прес-форму – 3 і за допомогою гідравлічного преса МС-500 отримували кінцеві паливні брикети. Останні вивантажували із прес-форми та висушували до постійної ваги в природних умовах.

2.5.7 Калориметричне визначення теплотворної здатності паливних брикетів та обробка їх статистичних даних

Визначення теплотворної здатності/теплоти згорання отриманих паливних брикетів (зразки 1 – 4, табл. 2.11) проводили калориметричним методом згідно до ДСТУ ISO 1928:2006 [24]. З кожного зразка відбирали частину, яку потім ретельно подрібнювали та висушували в лабораторних умовах щонайменше 3-х діб до повітряно-сухого стану. Дослідження теплотворної здатності отриманих зразків проводили при їх спалюванні під тиском 2,5 – 3,0 МПа в атмосфері кисню в калориметричній бомбі, що була розміщена в калориметрі ІКА С200. Технічні характеристики калориметра приведені у табл. 2.12, а отримані результати досліджень теплотворної здатності зразків 1 – 4 в табл. 2.13.

Таблиця 2.12

Технічні характеристики калориметра ІКА С200 (Німеччина)

Показник	Розмірність	Значення
1. Зовнішнє джерело живлення		
- напруга	В	100 – 240
- частота струму	Гц	50/60
- споживча потужність	Вт	150
2. Калориметр:		
- споживча напруга	В	24, 5 А постійний струм
- споживча потужність	Вт	150
3. Довготривалість режиму роботи		безперервна
4. Клас захисту по DINEN 60529	-	IP 20
5. Клас захисту		III
6. Температура навколишнього середовища	°С	20-25

Продовження таблиці 2.12

Показник	Розмірність	Значення
7. Відносна вологість	%	80
8. Габаритні розміри	мм	400×400×400
9. Вага	кг	21
10. Діапазон вимірювання	Дж	40,00
11. Режим вимірювання		
- ізоперіболічний	хв	17
- динамічний	хв	8
- контроль часу	хв	14
12. Інтерфейси:		
- 1 паралельний порт		Centronics
- 1 послідовний порт		RS 232

Таблиця 2.13

Результати калориметричних досліджені паливних брикетів

Зразок	Номер досліджу	Теплота згорання			
		досліджена, Дж/г	середнє значення		
			Дж/г	МДж/кг	кКал/кг
Зразок 1	1а	18,355	17,857	17,9	4264,9
	1б	17,359			
Зразок 2	2а	18,936	19,744	19,8	4715,5
	2б	20,552			
Зразок 3	3а	19,970	17,970	18,0	4291,9
	3б	15,970			
Зразок 4	4а	23,582	21,624	21,7	5164,6
	4б	19,662			

Обробку статистичних даних отриманих при вимірюванні теплоти згорання паливних брикетів, проводили з врахуванням таких основних характеристик вибірки: середнє (математичне) очікування \bar{X} , дисперсію, стандартне відхилення та довірчий інтервал [25]. Середнє \bar{X} для вибірки обчислювали за формулою:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.1)$$

де x_i – одиничний результат серії (варіанта);

n – число варіант.

Розраховували дисперсію вибірки V , яка характеризує розсіювання результатів відносно середнього:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \quad (2.2)$$

Стандартне відхилення s , яке є квадратним коренем з дисперсії і має розмірність вимірюваної величини:

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (2.3)$$

Відносне стандартне відхилення s_r розраховували за формулою, що наведена нижче:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.4)$$

Довірчий інтервал δ , в який із заданою ймовірністю потрапляє результат хімічного аналізу, обчислюють за формулою:

$$\delta = \frac{s \cdot t_{p,f}}{\sqrt{n}}, \quad (2.5)$$

$t_{p,f}$ – коефіцієнт Стюдента;

f – число ступенів свободи, $f = n - 1$.

Довірчу ймовірність P приймали рівною 0,95.

Розрахунок результатів здійснювали із застосуванням пакету прикладних програм Statistica 13 (for Windows, «StatSoft», США), Microsoft Excel 2003 (for Windows XP). Результати статистичної обробки даних вимірювання теплоти згоряння паливних брикетів наведено у табл. 2.14.

Таблиця 2.14

Результати статистичної обробки даних вимірювання теплоти згоряння паливних брикетів

Одиничні результати, X_i , Дж/г		Середнє значення \bar{X} , Дж/г	Довірчий інтервал, δ , Дж/г	Результат $\bar{X} \pm \delta$, Дж/г
18,355	17,359	17,857	$\pm 6,328$	$17,857 \pm 6,328$
18,936	20,552	19,744	$\pm 0,500$	$19,744 \pm 0,500$
19,970	15,970	17,970	$\pm 1,411$	$17,970 \pm 1,411$
23,582	19,662	21,624	$\pm 1,150$	$21,624 \pm 1,150$

2.6 Висновки до 2 розділу

1. Наведені фізико-хімічні та механічні властивості досліджених полімерних відходів підтверджують можливість їх ефективної піролізної переробки з отриманням альтернативних джерел енергії.

2. Наведено методики фракційної дробної перегонки/дистиляції піролізної рідини лабораторним методом та згідно до ГОСТ 2177-99.

3. Наведено методики хроматографічного аналізу рідких та газоподібних продуктів термодеструкції полімерних відходів.

4. Розроблена методика регенерації відпрацьованої індустріальної оливи І-40А з використанням сумішевих сорбентів.

5. Наведено методики дослідження фізико-хімічних властивостей регенованих індустріальних олив.

6. Розроблена методика отримання нових N, S-вмісних мастильних композицій та досліджені їх триботехнічні властивості.

7. Розроблена методика виготовлення паливних брикетів з використанням пірокарбону та досліджена їх теплотворна здатність.

Основні результати досліджень, що наведені в розділі 2, були опубліковані в роботах [6], [26], [27], [28].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия (Поліетилен високого тиску. Технічні умови).
- [2] ГОСТ 16338-85. Полиэтилен низкого давления. Технические условия (Поліетилен низького тиску. Технічні умови).
- [3] ТУ 63-178-74-88. Технічні умови. Поліетилен вторинний.
- [4] ISO 19069-1:2015. Plastics — Polypropylene (PP) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications.
- [5] Overview of materials for Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS), Extruded. [Online]. Available: <https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=3a8afcddac864d4b8f58d40570d2e5aa&ckck&ckck=1>.
- [6] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, та О. С. Худоярова, «Каталіз низькотемпературного піролізу полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, № 5, с. 27-37, Жовт. 29, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-158-5-27-37>.
- [7] Q. T. H. Shubhra, A. K. M. M. Alam, and M. A. Quaiyyum, “Mechanical properties of polypropylene composites: A review”, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 26, iss. 3, pp 362-391, Dec. 12, 2011. <https://doi.org/10.1177/0892705711428659>.
- [8] ТУ 25 Україна 22529511-003-97. Розчин природнього бішофіту (РПБ).
- [9] ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
- [10] А. П. Ранський, *Органічна хімія і екологія. Теоретичні основи органічної хімії. Аліфатичні вуглеводні: навчальний посібник*. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2012.
- [11] ДСТУ 4063-2001. Технічні умови. Бензини автомобільні. Введені в дію 29.11.2001 р.
- [12] K. R. Gantam, K. Vipin, and S. Jha, “Chromatographic study of the recovered gases from hydropyrolytic de-polymerization of LDPE, MDPE and HDPE mix type of waste polyethylene”, *Appl petrochem Res.*, no. 6, pp. 65-72, 2016. Doi: 10.1007/s13203-015-0138-6.

[13] Kh. Ch. Mirzakulov, O. Sh. Kodirov, Kh. U. Berdiev, and V. V. Sharipova, "Research of chemical compound pyrocondensate pyrolysis of manufacture", *Universum: technical sciences*, no. 9, pp. 1-9, Sep. 2018. <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/6383>.

[14] О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, та Т. В. Красій, «Регенерація відпрацьованих індустриальних олив сумішевими сорбентами» на *L наук.-техн. конф. підр. ВНТУ*, Вінниця, 2021 р. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-ebmd/all-ebmd-2021/paper/view/11861>.

[15] Л. Д. Ярошук, та Є. О. Тюріна, «Вербальне моделювання мікропроцесів неперервної адсорбційної регенерації олив та мастил», *Вісник НТУУ "КПІ імені Ігоря Сікорського" . Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*, № 2, с. 78-88, Лип. 2, 2020. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208058>.

[16] ДСТУ ГОСТ 4333:2018 (ГОСТ 4333-2014, IDT; ISO 2592:2000, MOD). Нафтопродукти. Методи визначення температур спалаху та займання у відкритому тиглі. Держспоживстандарт України, 2018.

[17] ГОСТ 3900-85 (СТ СЭВ 6754-89) Нафта і нафтопродукти. Методи визначення щільності.

[18] ASTM D4006. Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation - eLearning Course.

[19] ДСТУ ГОСТ 6370:2021 Нафта, нафтопродукти та добавки. Метод визначення механічних домішок (ГОСТ 6370-2018, IDT).

[20] ДСТУ ГОСТ 33-2003 НАФТОПРОДУКТИ. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості. Держспоживстандарт України, 2003.

[21] ASTM D664-18e2. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.

[22] Using Photometry to Analyze Engine Oil Soot. [Online]. Available: <https://www.machinerylubrication.com/Read/223/photometry-engine-oil-soot>.

[23] А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко, та В. А. Волошинець, *Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання: монографія*. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2012.

[24] ДСТУ ISO 1928 : 2006. Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння.

[25] С. Н. Масленко, В. В. Величко, Н. М. Великонська, та В. В. Перескока, *Аналітична хімія і методи аналізу: Навч. посібник*. Дніпропетровськ, Україна: НМетАУ, 2011.

[26] О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, та О. В. Петров, «Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних олив», *Патент 146975 Україна: МПК (2021.01), C10M 175/02 (2006.01), C01B 32/00, B01J 20/34 (2006.01). № u202007009, 31.03.2021.*

[27] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, та С. П. Прокопчук, «Регенерація відпрацьованих індустріальних олив» на *XLIX Наук.-техн. конф. підрозділів ВНТУ*, Вінниця, 2020, с. 3. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/allvntu/all-vntu-2020>.

[28] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, О. С. Худоярова, та Д. Р. Латуша, «Практичне використання пірокарбону низькотемпературного піролізу» у *Всеукраїн. наук.-практ. конф. з міжнар. участю «Хімічна наука і освіта у контексті сучасних інтеграційних процесів : збірник наукових праць»*, Київ, Україна: Вид-цтво НПУ імені М.П. Драгоманова, 2020, с 12-14.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОГО ТА КАТАЛІТИЧНОГО ПІРОЛІЗУ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ

Як нами відмічалось раніше, накопичення пластикових відходів є глобальною проблемою, вирішення якої дозволить не лише економити викопні/невідновлювальні джерела енергії (нафту, газ, вугілля), покращувати екологічний стан довкілля, а і зменшувати рівень потенційної загрози для здоров'я людини. При цьому використання низькотемпературного піролізу при переробці пластикових відходів дозволяє отримати альтернативні джерела енергії (синтез-нафту, піролізний газ, пірокарбон) та іншу хімічну сировину. Великий світовий попит на викопні джерела енергії визначає значне коливання цін, наприклад, на бензин та дизельне паливо, що в свою чергу, різко впливає на економіку багатьох країн, включаючи і Україну. В цьому контексті полімерні відходи необхідно розглядати як перспективне відновлювальне джерело енергії, а сам процес низькотемпературного піролізу [1], [2], в рамках циркулярної економіки [3], як вагому альтернативу найбільш поширеному, на сьогодні, спалюванню пластика. При цьому піролізна переробка, в першу чергу ПЕВЩ, ПЕНЩ, ПП (табл. 3.1), передбачає утворення синтез-нафти з високим виходом та запобігання накопичення пластика в навколишньому середовищі. Сукупність вищезазначених факторів визначила основні методологічні положення щодо проведення наукових досліджень даної роботи, які наведені нижче.

3.1 Основні методологічні положення проведених досліджень

Дослідженню піролізної термодеструкції підлягали полімерні відходи (ПЕВЩ, ПЕНЩ, ПП, АБС-пластик) або їх суміші, які виготовлялись із вихідної полімерної сировини згідно до діючих нормативних документів/ГОСТ, ТУ, фізико-хімічні та механічні властивості яких наведено у розділі 2. Основні технологічні

властивості відмічених полімерів наведені у об'єднаній табл. 3.1, а їх елементний аналіз у табл. 3.2.

Таблиця 3.1

Основні технологічні характеристики досліджених полімерних відходів

Полімер	Густина, г/см ³	T _{пл.} , °C	Відносне подовження при розриві, %	Міцність при розтягуванні, МПа	Вологопоглинання, %	Література
ПЕНЦ	0,917 – 0,923	103 – 110	550 – 600	11 – 15	0,02*	[4]
ПЕВЦ	0,950 – 0,955	125 – 132	100 – 800	10 – 19	0,02*	[5]
ПП	0,900 – 0,920	160 – 170	200 – 700	25,4 – 39,0	0,03*	[6]
АБС	1,02 – 1,08	90 – 150**	10 – 25	35 – 50	0,2 – 0,4	[7]

Примітки: *вологопоглинання за 30 діб при температурі 20 °C; **температура розм'ягшення.

Таблиця 3.2

Елементний аналіз досліджених полімерів [8]

Полімер	Форма зразка	Елементний аналіз, %					
		C	H	N	O	Cl	S
ПЕНЦ	подрібнена плівка	84,8	13,7	< 0,1	1,5	-	-
ПП	подрібнена плівка	85,4	13,9	< 0,1	0,7	-	-
АБС	гранули	82 – 87	11 – 14,5	5,6	0,01 – 0,6	-	-

Однією із основних задач піролізної переробки полімерних відходів було отримання кінцевої синтез-нафти з максимальним виходом, що обумовило наступні додаткові вимоги до проведених досліджень:

– сумісній термічній переробці підлягали полімерні відходи, які мають близькі структурні та технологічні характеристики (табл. 3.2), що забезпечували ефективність та енергоощадність процесу переробки;

– переробці підлягали сортовані полімерні відходи до складу яких входив карбон та водень у подавляючій кількості (табл. 3.1), що забезпечувало априорі отримання рідких вуглеводнів з максимальним виходом;

– полімерні відходи до складу яких входять хімічні елементи хлору (ПВХ), фтору (Ф-4) або сірки (гума та гумово-технічні вироби) вимагають розробки окремих, більш дорогих технологій, що обумовлено вирішенням, в першу чергу, прийнятних екологічних питань очищення газових викидів;

– передбачалось, що як каталізатори процесу термодеструкції полімерних відходів будуть досліджені природні мінерали (активовані алюмосилікати, бішофіт, інші сполуки), що було обумовлено економічною доцільністю їх використання та повторної регенерації.

3.2 Переробка відходів поліпропілену

Не дивлячись на те, що термодеструкції полімерних відходів присвячено багато робіт, вона як і раніше залишається важливим об'єктом прикладних досліджень отримання синтез-нафти [9] – [14], [15]. При цьому отримували піролізну рідину, яка за своїми властивостями, в залежності від температури переробки, була подібна до дизельного палива або керосину [9], [10]. Необхідно зазначити, що основні принципи низькотемпературного піролізу були визначені Джоші та Сейом [16] – [20], однак практична переробка пластикових відходів ускладнюється відсутністю надійних методів їх ідентифікації, необхідністю сортування та переробки, як правило суміші пластику невідомого походження.

Нами досліджувався низькотемпературний піроліз пластикових відходів (ПП, АБС-пластик, ПЕНЩ, ПЕВЩ), які складались з подрібненої крихти. Остання була надана ПП “СМГ Consulting” (м. Вінниця).

Експериментальне дослідження термодеструкції ПП проводили в реакторі періодичної дії за відсутності кисню повітря та каталізатора на установці, принципова технологічна схема якої наведена на рис. 5.1. Подрібнений ПП зважували (11,8 кг) та щільно пакували у реактор, прокладали для герметизації по периметру промаслений азбестовий джгут та приєднували кришку реактора болтами до основного корпусу, а флянцеве з'єднання до системи конденсації парогазової суміші. Температура процесу регулювалась автоматично блоком регулювання температури послідовного нагрівання трьох електротенів вмонтованих в термоізолюючий корпус нагрівача. Надлишковий тиск в реакторі та системі в цілому регулювався, відповідно, манометрами п. 4 та п. 11 (рис. 5.1).

Для кількісного і якісного аналізу отриманої піролізної рідини та можливого її практичного використання як альтернативного палива для двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) проводили її фракційну перегонку на лабораторній установці, що наведена на рис. 2.2. Отримані результати фракційної перегонки піролізної рідини наведені в табл. 3.3.

Хроматографічний аналіз отриманих рідких фракцій піролізної переробки відходів ПП (табл. 3.3) проводили з використанням газового хроматографа «Agilent Technologies 7890 A» (компанія Agilent Technologies, США), методика якого наведена раніше у підрозділі 2.4.1.

Таблиця 3.3

Результати фракційної перегонки піролізної рідини термодеструкції
відходів поліпропілену

Фракція*	Температурний інтервал, °С	Характеристика дистилляту			
		V, см ³	m, г	ρ , г/см ³	Вихід, % об.
бензинова	40 – 140	72,0	55,8	0,775	26,23
лігроїнова	140 – 180	31,0	25,14	0,811	11,82
керосинова	180 – 240	40,0	33,40	0,835	15,70
дизельна	240 – 350	59,0	50,91	0,863	23,93
мазут	> 350	42,3	39,00	0,926	18,33
втрати	–	–	5,32	–	2,50
залишок у колбі	–	–	3,19	–	1,50
Всього	–	–	212,75	–	100,0

Примітки: *згідно до [21] бензинову фракцію відбирали в температурному інтервалі 40 – 140 °С, лігроїнову 140 – 180 °С, керосинову 180 – 240 °С, дизельну 240 – 350 °С, мазут > 350 °С; V = 250 мл, ρ = 0,851 г/см³.

Фракції з різними температурними інтервалами аналізувались за різних температурних режимів. Умови газохроматографічного аналізу наведено в табл. 2.10 (розділ 2). Основні дані термодеструкції відходів ПП приведені у табл. 3.4. Наведені дані матеріального балансу термодеструкції відходів ПП (табл. 3.4) вказують на те, що утворення синтез-нафти складає 78,49 % мас., газової суміші – 13,56 % мас., а пірокарбону – лише 5,08 % мас. Аналіз літературних даних термодеструкції ПП при температурі 500 °С вказує на вихід піролізної рідини 95 % мас. [22], тоді як, згідно до результатів досліджень термодеструкції ПП в

Таблиця 3.4

Матеріальний баланс термодеструкції відходів поліпропілену

Завантажено			Отримано			
Найменування	Маса, кг	Масова частка, %	Найменування	Маса, кг	Об'єм, дм ³	Масова частка, %
1. Відходи поліпропілену:	11,80	100,0	1. Піролізна рідина:	9,55	11,17	80,93
- поліпропілен	11,50	97,46	- синтез-нафта*	9,25	10,87	78,49
- вода	0,30	2,54	- вода	0,30	0,30	2,54
			2. Газова суміш**	1,60	2240	13,56
			3. Пірокарбон	0,60	–	5,08
			4. Втрати	0,05	–	0,42
Всього	11,80	100,0	Всього	11,80	–	100,0

Примітки: *густина для синтез-нафти $\rho = 0,851 \text{ г/см}^3$; **для газової суміші $\rho = 0,71 \text{ кг/м}^3$.

інтервалі температур 350 – 375 °С, відсоток продуктів рідкої фракції, за даними роботи [23], складає лише 50 %. Очевидно, що така розбіжність в отриманих результатах може залежати від швидкості нагрівання полімерної суміші, що в кінцевому варіанті визначає час проведення термодеструкції та механізм проходження відповідних реакцій в зоні піролізу. Результати проведених нами досліджень показали, що температура в зоні піролізу полімерних відходів має визначальний характер не лише на співвідношення основних продуктів процесу піролізна рідина : газова суміш : пірокарбон, а і на хімічний склад перших двох складових. Так, на рис. 3.1 показано, що основна частина піролізної рідини у випадку переробки ПП утворюється в температурному інтервалі 250 – 412 °С та складає 78,5 % мас. від загальної кількості отриманих продуктів піролізу (табл. 3.4). Залежність виходу піролізної рідини від часу процесу наведено на рис. 3.2.

Отримані результати вказують на те, що перший етап піролізу відходів ПП пов'язаний з нагріванням реактора (~ 100 – 110 хв) та відгонкою супутньої води (~ 300 см³) за температури 100 °С, дані наведені, відповідно, на рис. 3.1 та рис. 3.2. Подальша термодеструкція ПП, що пов'язана із утворенням вуглеводнів із значно меншою молекулярною масою, проходить за 3,5 год. При цьому конденсація піролізної рідини в часі проходить не рівномірно. Основний об'єм піролізної

рідини конденсується в інтервалі 270 – 400 хв термодеструкції полімерних відходів поліпропілену.

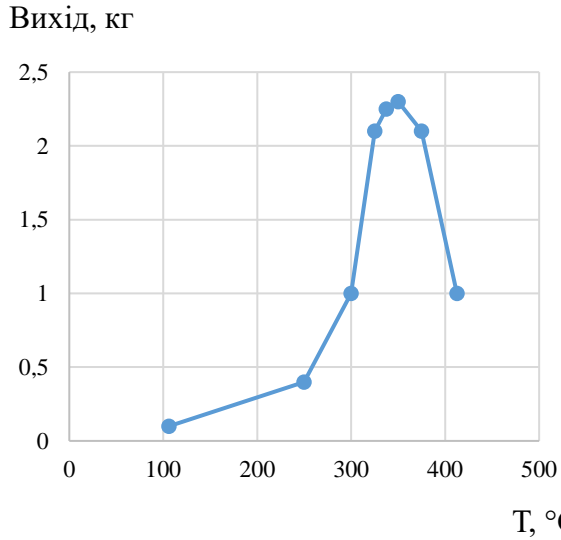


Рис. 3.1. Залежність виходу піролізної рідини термодеструкції відходів поліпропілену від температури

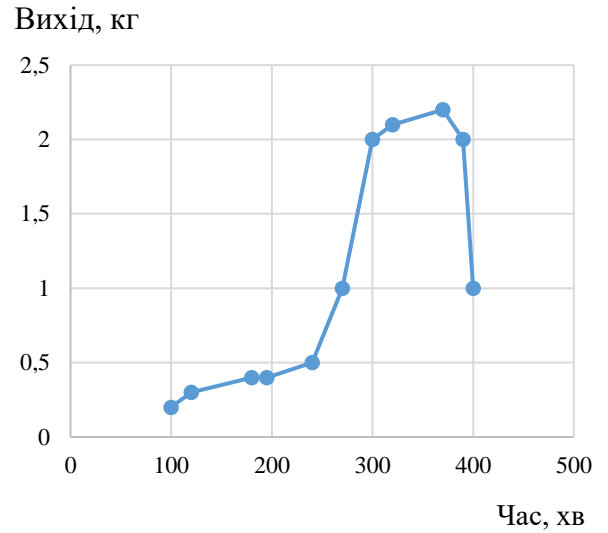


Рис. 3.2. Залежність виходу піролізної рідини термодеструкції виходів поліпропілену від часу

Для визначення хімічного складу піролізної рідини (синтез-нафти) використовували хроматографічний метод; отримані хроматограми бензинової, лігроїнової, керосинової та дизельної фракцій наведені, відповідно, на рис. 3.3, рис. 3.4, рис. 3.5 та рис. 3.6. Таблиці сигналів означених хроматограм наведені у Додатку Б.

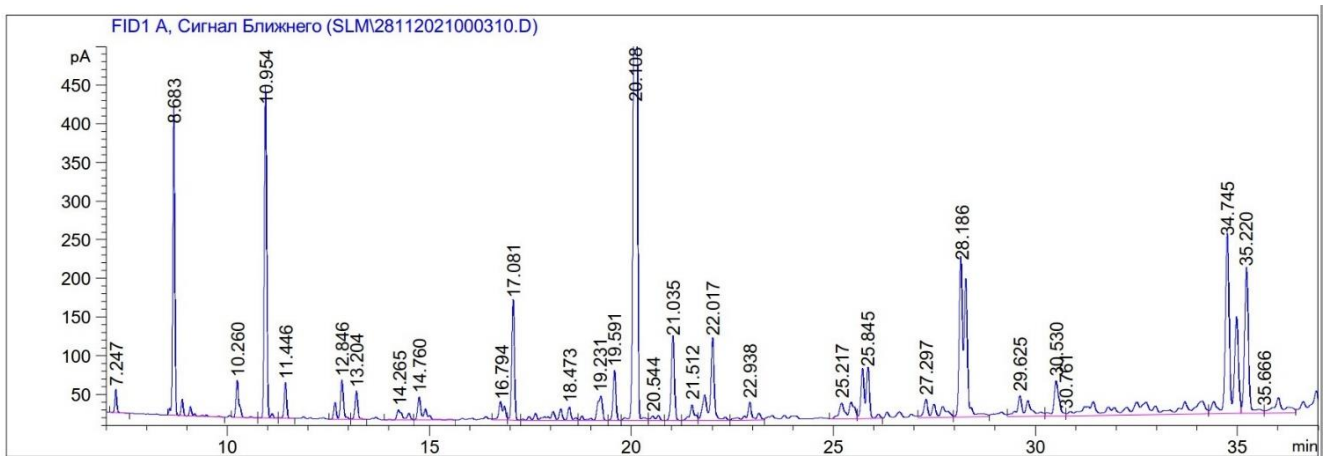


Рис. 3.3. Хроматограма бензинової фракції піролізної переробки відходів поліпропілену

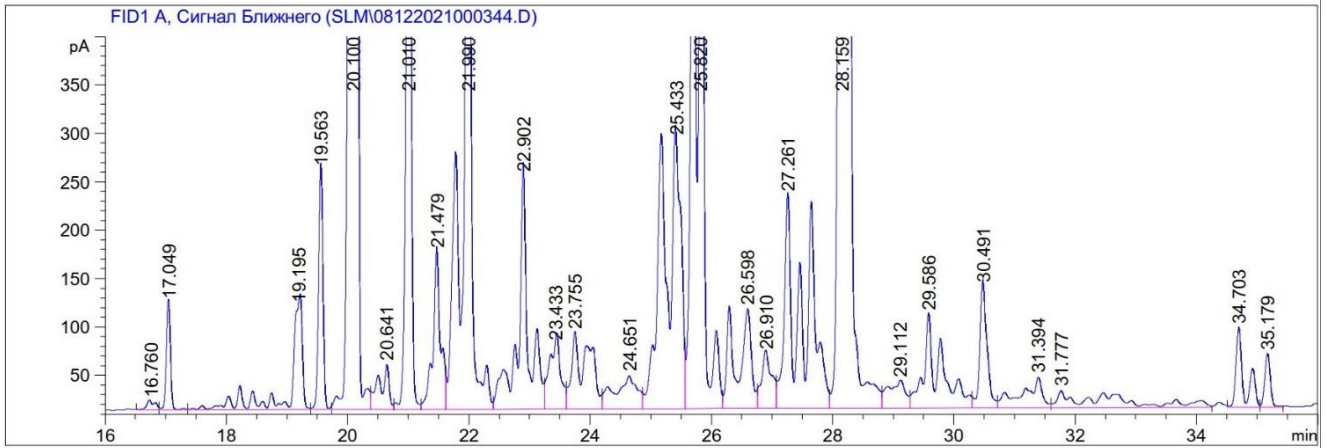


Рис. 3.4. Хроматограма лігроїнової фракції піролізної переробки відходів поліпропілену

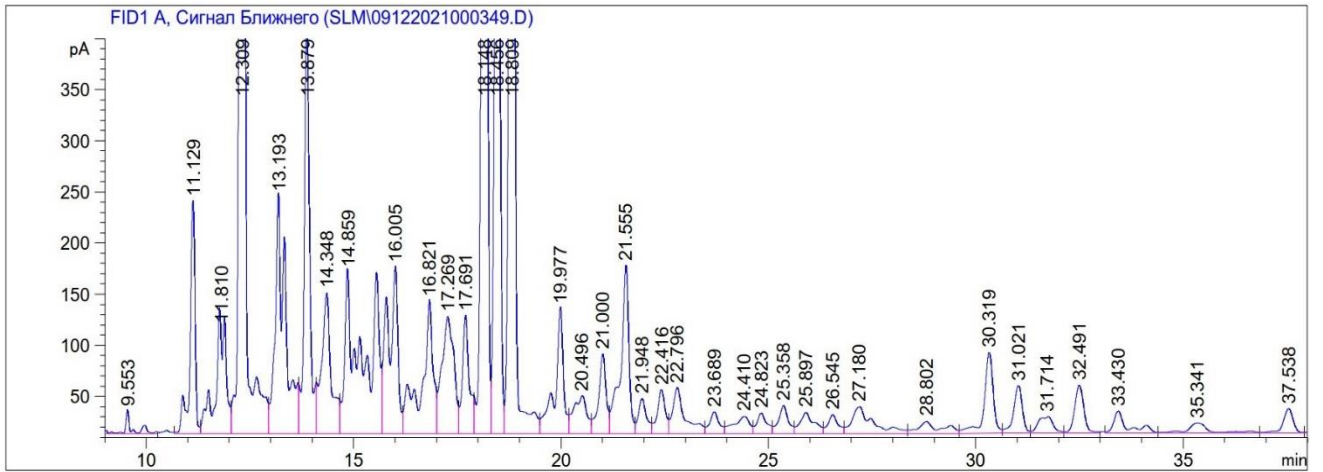


Рис. 3.5. Хроматограма керосинової фракції піролізної переробки відходів поліпропілену

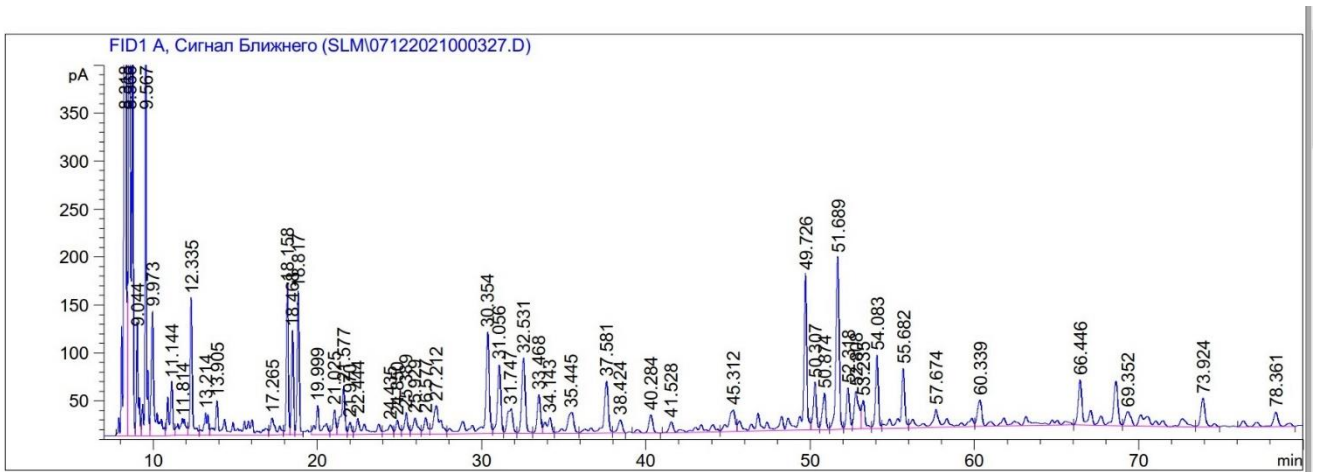


Рис. 3.6. Хроматограма дизельної фракції піролізної переробки відходів поліпропілену

Ідентифікацію хроматографічних піків (рис. 3.3 – 3.6) проводили з врахуванням лінійних індексів утримування індивідуальних хімічних сполук, база даних яких знаходилась в аналітичній програмі Chem Station, використанням деяких еталонних сполук для ідентифікації невідомих піків, а також з врахуванням отриманих результатів оригінальних робіт низькотемпературного піролізу поліпропілену або його сумішей з іншими видами полімерних відходів в температурному інтервалі 350 – 400 °С [23].

При цьому, необхідно зазначити, якщо хімічний склад природної нафти в першому приближенні залежить від місцезнаходження природного родовища, то хімічний склад піролізної рідини (синтез-нафти) – від природи та складу полімерних відходів. В табл. 3.5 наведено хімічний склад різних фракцій піролізної рідини термодеструкції ПП, отриманих після її фракційної перегонки.

Таблиця 3.5

Хімічний склад рідких продуктів термодеструкції відходів поліпропілену

Вуглеводні*	Фракції піролізної рідини, % мас.			
	Бензинова (40 – 140 °С)	Лігроїнова (140 – 180 °С)	Керосинова (180 – 240 °С)	Дизельна**
н-С ₆ H ₁₄	5,25	–	–	18,64
ізо-С ₆ H ₁₄	6,03	–	–	–
С ₇ H ₁₆	2,47	–	–	16,55
С ₈ H ₁₈	1,24	–	–	4,07
н-С ₉ H ₂₀	29,90	39,14	–	2,41
ізо-С ₉ H ₂₀	2,92	∑ 11,47	–	–
н-С ₁₀ H ₂₂	1,32	2,63	2,07	2,27
ізо-С ₁₀ H ₂₂	–	5,07	–	–
н-С ₁₁ H ₂₄	2,46	8,26	15,86	–
ізо-С ₁₁ H ₂₄	7,61	3,99	4,23	–
н-С ₁₂ H ₂₆	5,71	13,59	3,91	–
ізо-С ₁₂ H ₂₆	–	–	∑ 10,57	–
н-С ₁₃ H ₂₈	8,49	–	2,46	–
ізо-С ₁₃ H ₂₈	–	–	∑ 36,05	–
н-С ₁₄ H ₃₀	4,46	–	2,42	1,09
ізо-С ₁₄ H ₃₀	–	–	–	–
н-С ₁₅ H ₃₂	–	–	0,95	1,10
ізо-С ₁₅ H ₃₂	–	–	–	3,01
н-С ₁₆ H ₃₄	–	–	0,40	0,89
н-С ₁₇ H ₃₆	–	–	–	4,57
н-С ₁₈ H ₃₈	–	–	–	3,41
н-С ₁₉ H ₄₀	–	–	–	2,81

Примітки: *враховувалися лише піки хімічних сполук частина яких у загальній площі перевершувала 2 %; **фракція, отримана при перегонці за ГОСТ 2177-99.

За хімічним складом переважна кількість сполук у різних фракціях є насиченими вуглеводнями нормальної та ізомерної будови. Для бензинової фракції насичені вуглеводні складають 77,86 %, для лігроїнової – 84,15 %, для керосинові – 78,92 %, а для дизельної – лише 60,82 % від загальної маси.

Однак, що стосується індивідуальних хімічних сполук, ця кількість передбачувано і суттєво відрізняється. У бензиновій фракції 47,81 % припадає на вуглеводні $C_6 - C_9$; у лігроїновій 84,15 % – на вуглеводні $C_9 - C_{12}$; у керосиновій 73,08 % – на вуглеводні $C_{11} - C_{13}$ нормальної та ізомерної будови і лише 43,94 % складають насичені вуглеводні $C_6 - C_{10}$ для дизельної фракції.

Значення інших вуглеводнів (олефінові, нафтеніві, ароматичні) склали різницю між ста відсотками та наведеними раніше значеннями щодо вуглеводнів насиченого ряду нормальної та ізомерної будови. Отримані нами результати досліджень щодо хімічного складу піролізної рідини термодеструкції поліпропілену або його сумішей з іншими полімерними відходами підтверджуються даними, що отримані в низці інших робіт [23], [24].

Газову суміш, що не сконденсувалась у теплообмінниках-конденсаторах п. 7 – п. 9 (рис. 5.1), аналізували з використанням газового хроматографа «Chrom-5» (Чехія). Аналіз проводили згідно до методики, що наведена у роботі [25], відбираючи проби із газгольдера п. 10 (рис. 5.1). Отримані результати приведені на рисунку 3.7 та в табл. 3.6.

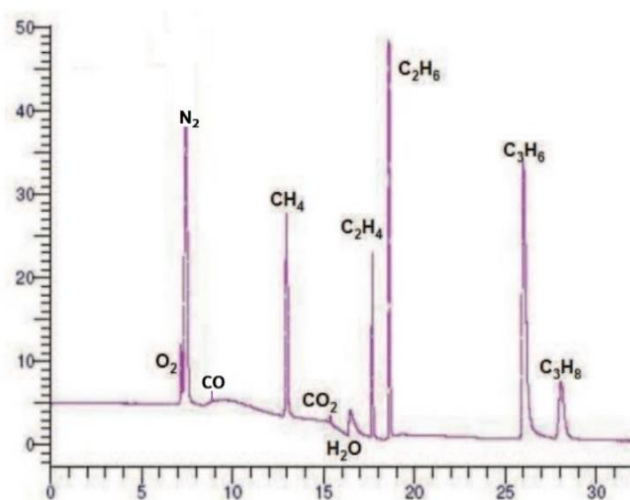


Рис. 3.7. Хроматограма газової суміші термодеструкції відходів поліпропілену

За хімічним складом отримана газова суміш складається із насичених вуглеводнів $C_1 - C_3$ в кількості 44,91 % об. та ненасичених вуглеводнів $C_2 - C_3 - 30,81$ % об., що в сумі складає 75,72 % об'ємних горючих газів. Зовсім незначна кількість припадає на оксиди карбону CO та CO_2 , відповідно, 0,52 та 0,78 % об. В розширеній таблиці 3.6 по хімічному складу горючих газів різного походження, крім отриманих нами результатів, наведені дані складу інших піролізних газів (відходи ПЕНЦ, ПЕВЦ, ТПВ), природного та скрапленого нафтового газу. Так, піролізні газу термодеструкції полімерних відходів (ПП, ПЕВЦ, ПЕНЦ) і навіть скраплений нафтовий газ на 74 – 80 % об. складаються із насичених та ненасичених вуглеводнів $C_1 - C_4$. При цьому піролізні газу полімерних відходів, в більшій мірі, це насичені вуглеводні $C_1 - C_3$, тоді як скраплений нафтовий газ складається на 70 % об. із вуглеводнів C_4 різної ізомерної будови.

Таблиця 3.6

Середній хімічний склад піролізного, природного та скрапленого газу

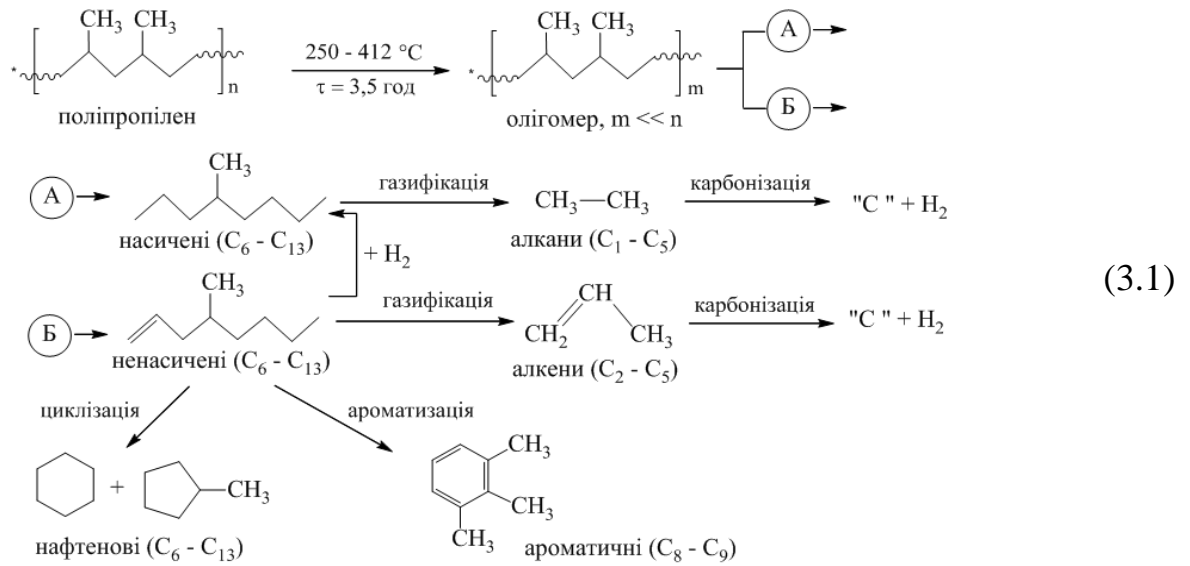
Склад горючих газів	Піролізні горючі газу				Природні горючі газу	
	відходи ПП	відходи ПЕНЦ [26]	відходи ПЕВЦ [26]	відходи ТПВ [27]	природний газ [28]	скраплений нафтовий газ [26]
1. Вуглеводні, % об.						
CH_4	13,58	15,30	15,40	33-45	96,00	0,50
C_2H_6	27,15	15,70	12,70	-	1,24	1,16
C_3H_8	4,18	13,70	16,70	-	0,30	4,68
C_4H_{10}	-	-	-	-	0,04	51,58
C_5H_{12}	-	-	-	-	-	2,19
C_2H_4	12,53	10,70	16,80	-	-	1,52
C_3H_6	18,28	16,20	18,20	-	-	12,63
2. Інші газу, % об.						
CO	0,52	-	-	11 – 18	-	-
CO_2	0,78	-	1,70	1,5 – 2,5	0,05	-
N_2	18,28	-	-	-	0,70	-
O_2	3,13	-	-	-	0,007	-
3. Теплота згоряння, МДж/м ³						
Всього	-	-	-	35,80*	35,90	-

Примітки: *теплота згоряння метану.

Склад та теплота згоряння природного газу приведені для порівняння. Як висновок можна стверджувати, якщо піролізні газу на 74 – 80 % об. складаються із

насичених та ненасичених вуглеводнів $C_1 - C_3$, то вони можуть використовуватись як ефективне та економічне паливо побутового призначення. Проведений нами експрес-аналіз отриманого піролізного газу на горіння, показав, що він активно згоряє без коптіння, як це характерно для «класичного» природного газу. Між тим, в світовій практиці активно досліджується можливість використання деяких фракцій і піролізної рідини як синтетичного палива для ДВЗ. Так, в роботах [24], [29] – [31] досліджувалась можливість використання рідкої фракції переробки полімерних відходів, включно з ПП, як синтетичних бензинів (фракція вуглеводнів $C_6 - C_{12}$) або дизельних палив/керосинів (фракція вуглеводнів $C_{12} - C_{20}$). При цьому температурний інтервал піролізу переробки пластику складав $350 - 400$ °С, що співпадає з температурним діапазоном термодеструкції ПП $250 - 412$ °С, який використовувався у наших дослідженнях. Тобто, отримані дані вказують на можливість та економічну доцільність використання бензинових та дизельних фракцій піролізної рідини термічної переробки відходів поліпропілену як складових альтернативного палива для ДВЗ. Крім того, в роботі [32] встановлено, що газ, який виділяється при термічній деструкції ПП, ПЕНЩ, ПЕВЩ складається переважно із легких алканів (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8), алкенів (C_2H_4 , C_3H_6), водню H_2 та оксидів карбону CO та CO_2 . Теплота згоряння газової суміші складає $48,6 - 49,2$ кДж/кг і практично співпадає з теплою згоряння дизельного палива $45,6$ кДж/кг. В роботі [33] при дослідженні піролізу ПЕНЩ, ПЕВЩ, ПП встановлено, що до газової суміші, окрім вуглеводнів $C_1 - C_3$, входять у незначній кількості ($< 2,0$ %) вуглеводні $C_4 - C_5$. Тобто, піролізні гази можна ефективно використовувати як альтернативне джерело енергії. В роботі [34] досліджено та показано ефективне використання пірокарбону при виготовленні паливних брикетів.

Отримані нами результати з термодеструкції ПП, а також дані інших робіт [15] дозволяють подати досліджені хімічні перетворення такою загальною схемою:



Початкова термодеструкція ПП супроводжується утворенням олігомерів із значно меншою молекулярною масою, а наступне їх β -розщеплення, вочевидь, за радикальним механізмом до – насичених та ненасичених вуглеводнів $C_6 - C_{13}$. Останні підлягають послідовній газифікації (алкани, алкени $C_1 - C_5$) та карбонізації з утворенням пірокарбону та водню. Незначна частина алкенів ($C_6 - C_{13}$) може підлягати циклізації або ароматизації з утворенням, відповідно, нафтенів ($C_6 - C_{13}$) або аренів ($C_8 - C_9$).

Таким чином можна стверджувати, що термохімічна переробка відходів поліпропілену дозволяє отримувати альтернативні джерела енергії: синтетичну нафту, піролізний газ та пірокарбон.

3.3 Переробка відходів АБС-пластику

Досліджені відходи АБС-пластику були надані ПП “СМГ Consulting” (м. Вінниця) у вигляді подрібненої однорідної маси приблизного розміру $5 \times 5 \times 3$ мм. Сушу та подрібнену масу відходів АБС-пластику зважували (34,7 кг) та засипали у реактор, прокладали для герметизації по периметру промаслений азбестовий джгут та приєднували кришку реактора до основного корпусу, а флянцеве з’єднання – до системи конденсації парогазової суміші. Температуру процесу (250 – 412 °С) регулювали автоматично блоком регулювання температури (ОВЕН УКТ 38 – вимірювач 8-ми каналний з аварійною сигналізацією)

послідовного нагрівання трьох електротенів вмонтованих в термоізолюючий корпус нагрівача. Надлишковий тиск в реакторі та системі в цілому (0,20 – 0,25 атм) регулювали, відповідно, манометрами п. 4 та п. 11, що наведені на принциповій технологічній схемі (рис. 5.1).

Для кількісного і якісного аналізу отриманої піролізної рідини та можливого її практичного використання як альтернативного палива для ДВЗ проводили її фракційну перегонку на лабораторній установці, що наведена на рис. 2.2. Отримані при цьому результати наведені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Результати фракційної перегонки піролізної рідини термодеструкції відходів АБС-пластику

Фракція*	Температурний інтервал, °С	Характеристика дистилляту			
		V, см ³	m, г	ρ, г/см ³	Вихід, %
бензинова	40 – 140	66,8	52,0	0,778	23,17
лігроїнова	140 – 180	28,9	23,6	0,817	10,51
керосинова	180 – 240	37,2	31,2	0,840	13,90
дизельна	240 – 250	54,5	47,1	0,865	20,98
мазут	< 350	62,5	61,6	0,986	27,44
втрати	-	-	5,6	-	2,49
залишки у колбі	-	-	3,4	-	1,51
Всього	-	-	224,45	-	100,0

Примітки: *згідно до [21] бензинову фракцію відбирали в температурному інтервалі 40 – 140 °С, лігроїнову 140 – 180 °С, керосинову 180 – 240 °С, дизельну 240 – 350 °С, мазут > 350 °С; V = 250 мл, ρ = 0,898 г/см³.

Хроматографічний аналіз отриманих рідких фракцій (табл. 3.7) проводили з використанням газового хроматографа “Agilent Technologies 7890 A” (США). Основні отримані дані по термодеструкції відходів АБС-пластику приведені у табл. 3.8. Наведені дані матеріального балансу термодеструкції відходів АБС-пластику вказують на те, що утворення синтез-нафти складає 61,65 % мас., газової суміші – 4,21 % мас., а пірокарбону – 28,33 % мас. Необхідно зазначити, що дослідження термодеструкції аналогів відходів АБС-пластику є досить обмежені [35], [36], що, вочевидь, можна пояснити більш складною технологією отримання таких полімерів та більшою їх собівартістю.

Таблиця 3.8

Матеріальний баланс термодеструкції АБС-пластику

Завантажено			Отримано			
Найменування	Маса, кг	Масова частка, %	Найменування	Маса, кг	Об'єм, дм ³	Масова частка, %
1. Відходи АБС-пластику:	34,73	100,0	1. Піролізна рідина:	23,21	25,85	66,83
- АБС-пластик	32,70	94,15	- синтез-нафта*	21,41	23,84	61,65
- вода	2,03	5,85	- вода	1,80	1,80	5,18
			2. Газова суміш**	1,46	2056	4,21
			3. Пірокарбон	9,84	-	28,33
			4. Втрати	0,22	-	0,64
Всього	34,73	100,0	Всього	34,73		100,0

Примітки: *густина для синтез-нафти $\rho = 0,898 \text{ г/см}^3$; **для газової суміші $\rho = 0,71 \text{ кг/м}^3$.

АБС – це інженерний пластик, який використовують у радіотехніці, комп'ютерній інженерії (корпуса комп'ютерів, різні деталі), автомобілебудуванні (бампери, решітки радіаторів, панелі приладів), для виготовлення корпусів телевізорів, електроінструментів, побутової техніки, оргтехніки (принтери, CD- та DVD-диски) та інше. Всі марки промислового АБС-пластику мають у своєму складі різні термо- та світлостабілізуючі добавки, що може суттєво ускладнювати його переробку. Найбільш поширеним методом переробки АБС-пластику на сьогодні є його механічна екструзія за температури 180 – 220 °С. Однак, нами встановлено, що при піролізній переробці відходів АБС-пластику, так само як і при переробці відходів ПП, температурний фактор має визначальний характер. Так, на рис. 3.8 показано, що основна частина піролізної рідини утворюється у температурному інтервалі 250 – 412 °С та складає 66,83 % мас. від загальної кількості отриманих продуктів піролізу (табл. 3.8). При цьому за температури 310 – 315 °С спостерігали незрозуміле зменшення утворення піролізної рідини у порівнянні, наприклад, з термодеструкцією ПП (рис. 3.1). Вочевидь, це можна пояснити утворенням мономерів більш складного складу і будови та проходженням інших різнопланових реакцій. Залежність виходу піролізної рідини від часу процесу наведена на рис. 3.9.

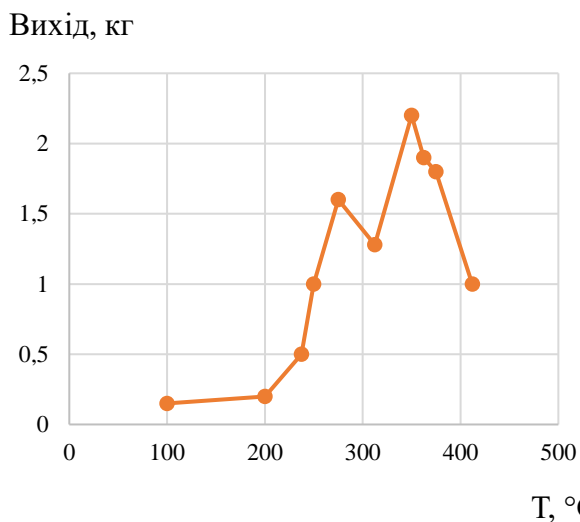


Рис. 3.8. Залежність виходу піролізної рідини термодеструкції відходів АБС-пластику від температури

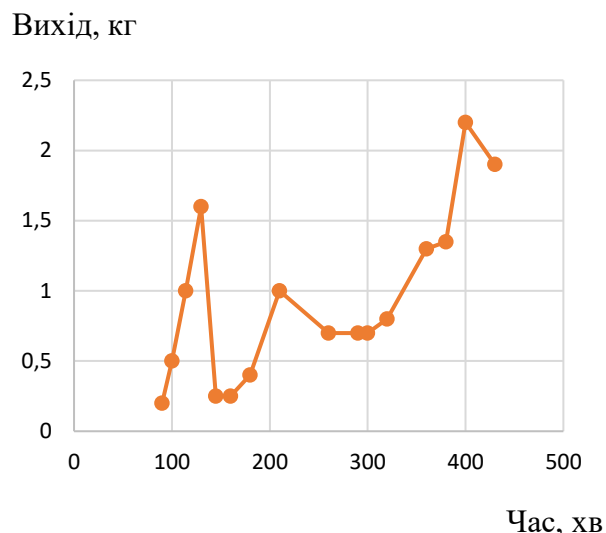


Рис. 3.9. Залежність виходу піролізної рідини термодеструкції АБС-пластику від часу

Вочевидь, перший етап піролізу АБС-пластику пов'язаний із нагріванням самого реактора ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) та відгонкою супутньої води ($\sim 1800\text{ мл}$) за температури $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отримані дані, що це підтверджують, наведені на рис. 3.8 та рис. 3.9. Подальша термодеструкція АБС-пластику пов'язана із розривом С–С зв'язків макрополімерного ланцюга та утворенням олігомерів із значно меншою молекулярною масою. При цьому, основний об'єм піролізної рідини конденсується в інтервалі 200 – 425 хв термодеструкції відходів АБС-пластику.

Для визначення хімічного складу піролізної рідини використовували хроматографічний метод; отримані хроматограми бензинової, лігроїнової, керосинової та дизельної фракцій наведені, відповідно, на рис. 3.10, рис. 3.11, рис. 3.12 та рис. 3.13. Таблиці сигналів означених хроматограм наведені у Додатку Б. Ідентифікацію самих хроматографічних піків (рис. 3.10 – 3.13) проводили з врахуванням лінійних індексів утримування індивідуальних хімічних сполук, база даних яких знаходиться в аналітичній програмі Chem Station, використанням деяких еталонних сполук для ідентифікації невідомих піків, а також з врахуванням отриманих результатів оригінальних робіт низькотемпературного

піролізу АБС-пластику або його сумішей з іншими видами полімерних відходів в температурному інтервалі 310 – 500 °С [36].

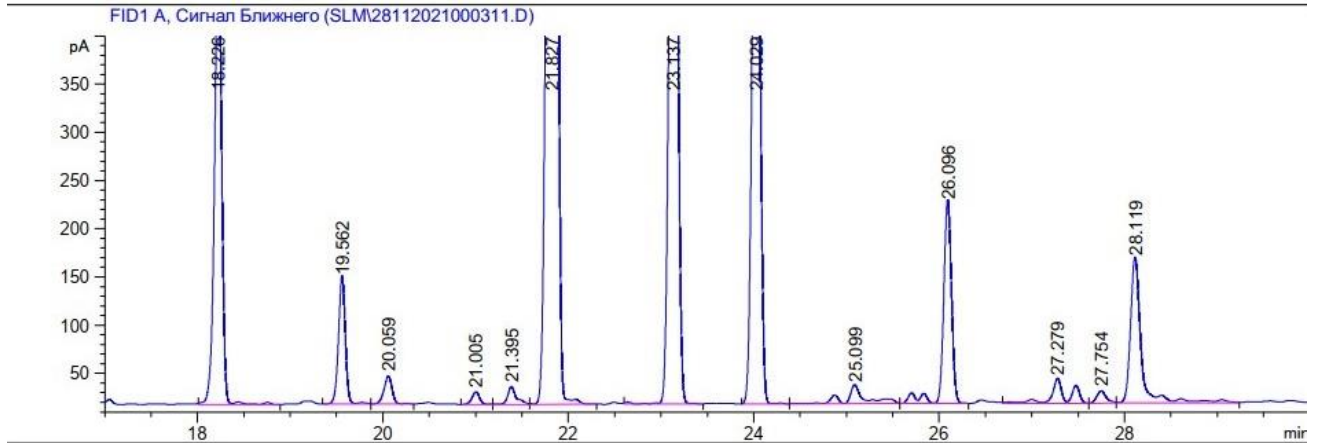


Рис. 3.10. Хроматограма бензинової фракції піролізної переробки відходів АБС-пластику

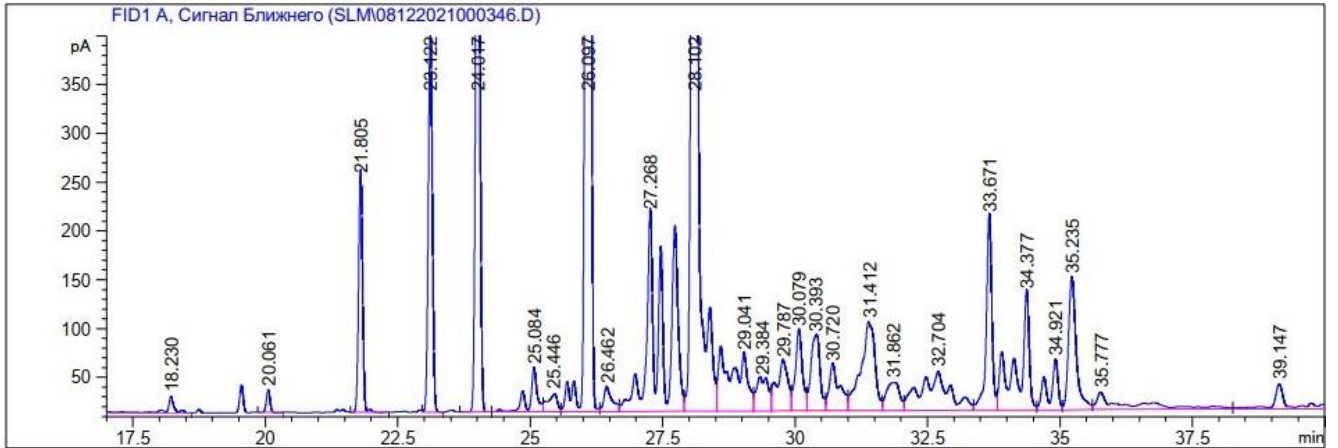


Рис. 3.11. Хроматограма лігроїнової фракції піролізної переробки відходів АБС-пластику

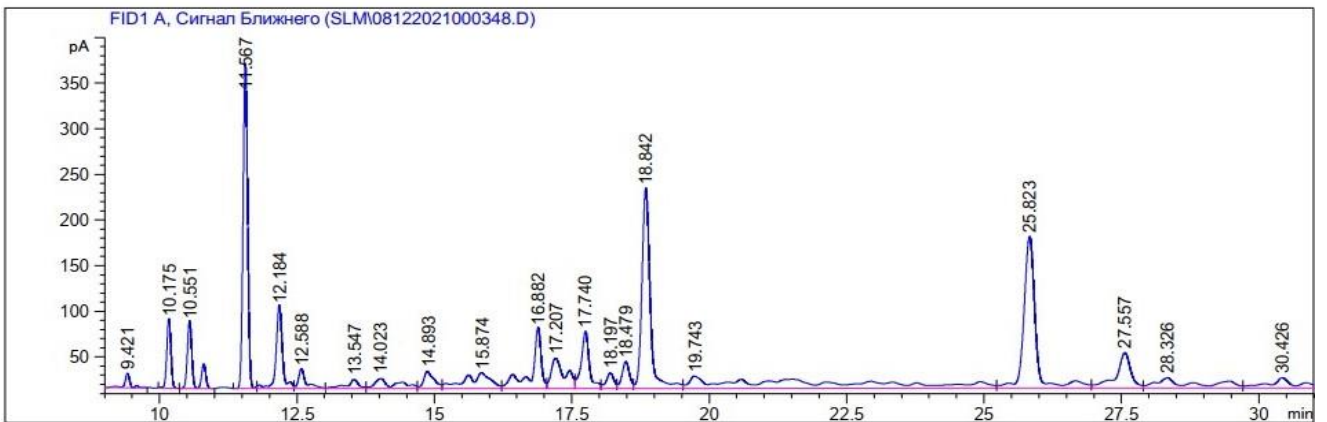


Рис. 3.12. Хроматограма керосинової фракції піролізної переробки відходів АБС-пластику

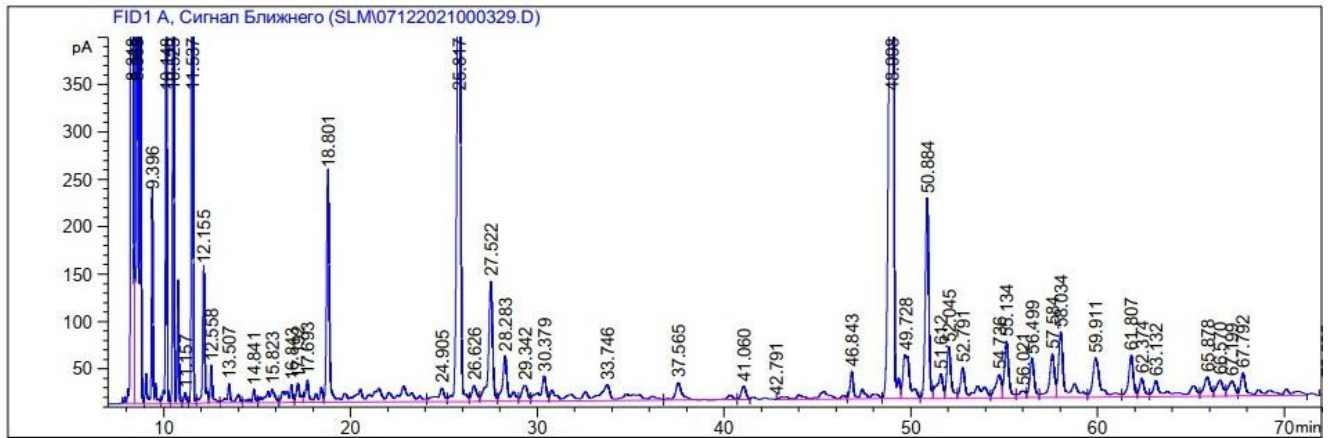


Рис. 3.13. Хроматограма дизельної фракції піролізної переробки відходів АБС-пластику

В табл. 3.9 наведено хімічний склад різних фракцій піролізної рідини термодеструкції АБС-пластику, отриманих після її фракційної перегонки.

Таблиця 3.9

Хімічний склад рідких продуктів термодеструкції відходів АБС-пластику

Вуглеводні*	Фракції піролізної рідини, % мас.			
	Бензинова**	Лігроїнова (140 – 180 °С)	Керосинова (180 – 240 °С)	Дизельна**
C ₈ H ₁₈	7,83	-	-	2,79
н-C ₉ H ₂₀	48,11	-	-	-
ізо-C ₉ H ₂₀	18,01	3,94	-	-
н-C ₁₀ H ₂₂	13,26	7,69	3,06	3,63
ізо-C ₁₀ H ₂₂	3,96	22,99	11,48	4,79
н-C ₁₁ H ₂₄	3,70	7,98	4,07	4,88
ізо-C ₁₁ H ₂₄	-	22,80	2,97	-
C ₁₂ H ₂₆	-	3,19	4,57	-
н-C ₁₃ H ₂₈	-	2,82	3,16	-
ізо-C ₁₃ H ₂₈	-	-	3,53	-
н-C ₁₄ H ₃₀	-	3,37	12,84	-
ізо-C ₁₄ H ₃₀	-	2,63	Σ 24,51	-
н-C ₁₅ H ₃₂	-	0,86	4,05	8,49
ізо-C ₁₅ H ₃₂	-	-	3,14	2,17
C ₁₆ H ₃₄	-	-	2,37	-
C ₆ H ₅ CHCH ₂	-	-	4,56	17,18

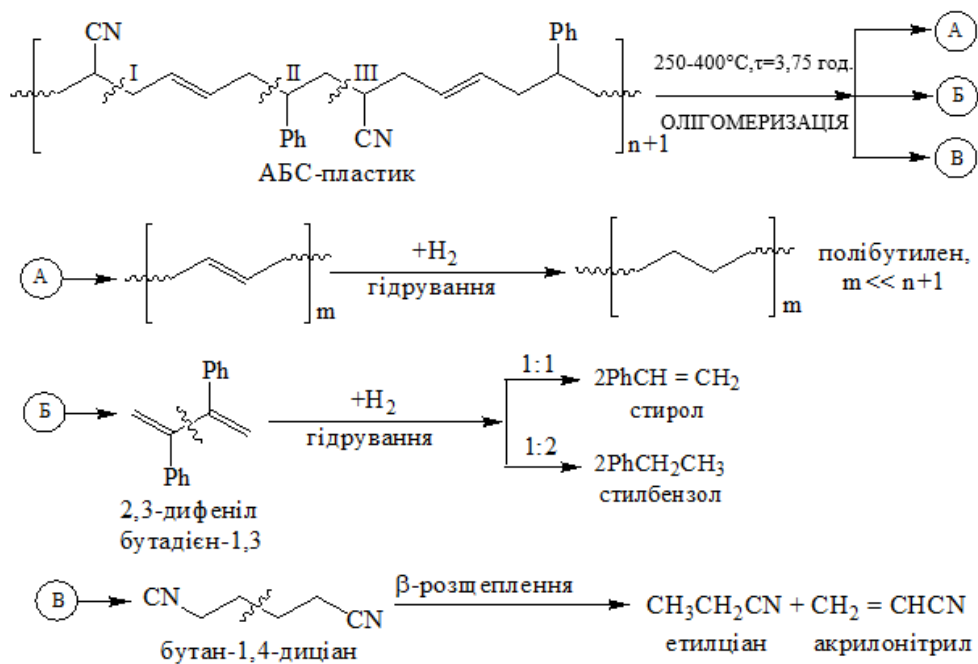
Примітки: *враховувались лише піки хімічних сполук частина яких у загальній площі перевершувала 2 %; **фракції отримані при перегонці за ГОСТ 2177-99.

За хімічним складом переважна кількість сполук у різних фракціях є насиченими вуглеводнями нормальної та ізомерної будови. Для бензинової фракції насичені

вуглеводні складають 94,87 %, для лігроїнової – 78,27 %, для керосинової – 79,75 %, а для дизельної – лише 26,75 % від загальної маси. Необхідно відмітити, що кількість насичених вуглеводнів нормальної та ізомерної будови різних рідких фракцій термодеструкції АБС-пластику дещо вища, ніж у випадку аналогічних фракцій поліпропілену. Крім того, на хроматограмах керосинової та дизельної фракцій термодеструкції АБС-пластику відмічали наявність, відповідно, 4,56 та 17,18 % мас. вихідного стиролу. За хімічним складом індивідуальних сполук досліджені рідкі фракції суттєво різняться. У бензиновій фракції 83,34 % припадає на вуглеводні $C_9 - C_{10}$; у лігроїновій 65,4 % – на вуглеводні $C_9 - C_{11}$; у керосиновій 44,54 % – на вуглеводні $C_{14} - C_{15}$ нормальної та ізомерної будови і лише 23,96 % складають насичені вуглеводні $C_{10} - C_{15}$ для дизельної фракції. Закономірним виглядає і збільшення молекулярної маси алканів від $C_9 - C_{15}$.

Інші вуглеводні (олефінові, нафтенові, ароматичні) складала різницю між ста відсотками та наведеними раніше значеннями щодо вуглеводнів насиченого ряду нормальної та ізомерної будови.

Отримані нами результати з термодеструкції відходів АБС-пластику, а також дані інших робіт [37], [38] дозволяють навести наступну загальну схему хімічних перетворень відходів АБС-пластику:



(3.2)

Першою стадією термічної деструкції АБС-пластику є олігомеризація з отриманням полібутилену (фрагмент А) та димеризація радикалів з утворенням 2,3-дифеніл-бутадієна-1,3 (фрагмент Б) та бутан-1,4-диціана (фрагмент В). Карбонізація насичених алканів $C_1 - C_5$ приводить до утворення пірокарбону та гідрогену, аналогічно до термодеструкції ПП (схема 3.1). Останній може гідрувати 2,3-дифеніл-бутадієн-1,3 до стиrolу або етилбензолу. Відносно, бутан-1,4-диціана можна зробити припущення, що останній при термічному β -розщепленні утворює вихідний мономер (акрилонітрил) та етилціан. Необхідно відмітити, що олігомери полібутилену при газифікації підлягають таким же перетворенням, як і насичені вуглеводні $C_6 - C_{13}$ при термодеструкції поліпропілену (схема 3.1).

Крім того, необхідно зазначити, що отримані при термодеструкції відходів АБС-пластику альтернативні джерела енергії (синтез-нафта, газова суміш та пірокарбон) по своїм енергетичним характеристикам подібні до тих, що були встановлені при піролізі відходів поліпропілену.

3.4 Термічна та каталітична переробка суміші відходів

ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 %

Проведені раніше узагальнення (підрозділ 3.1) дозволяють проводити ефективну сумісну переробку суміші відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 %, яка представлена подрібненою крихтою (ПП “СМГ Consulting”, м. Вінниця). Сам процес низькотемпературного піролізу відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % проводили з використанням дослідно-промислової установки, принципова технологічна схема якої наведена на рис. 5.1. Суху та подрібнену масу відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % зважували (11,5 кг) та загрузали у реактор, прокладали для герметизації по периметру промаслений азбестовий джгут та приєднували кришку реактора до основного корпусу, а фланцеве з’єднання – до системи конденсації парогазової суміші. Температуру процесу (240 – 395 °С) та час реакції 3,5 год регулювали та підтримували, аналогічно, дослідженим раніше процесам термодеструкції відходів ПП та АБС-пластика. Надлишковий тиск в

реакторі та системі в цілому (0,1 – 0,48 атм) регулювали, відповідно, манометрами п. 4 та п. 11 (рис. 5.1).

Для кількісного і якісного аналізу отриманої піролізної рідини та можливого її практичного використання як альтернативного палива для ДВЗ проводили її фракційну перегонку на лабораторній установці, що наведена на рис. 2.2. Отримані результати фракційної перегонки піролізної рідини наведені в табл. 3.10.

Хроматографічний аналіз рідких фракцій (табл. 3.10) проводили з використанням газового хроматографа «Agilent Technologies 7890 A» (США), аналогічно тому, як проводили визначення хімічного складу рідких фракцій термолізу переробки відходів ПП та АБС-пластику.

Таблиця 3.10

Результати фракційної перегонки піролізної рідини термодеструкції
відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 %

Фракція*	Температурний інтервал, °С	Характеристика дистилляту			
		V, см ³	m, г	ρ , г/см ³	Вихід, %
бензинова	40 – 140	68,5	52,9	0,772	24,14
лігроїнова	140 – 180	34,0	27,7	0,815	12,64
керосинова	180 – 240	38,1	32,1	0,842	14,68
дизельна	240 – 350	64,2	55,5	0,865	25,33
мазут	> 350	43,1	42,1	0,976	19,20
втрати	–	–	5,4	–	2,46
залишок у колбі	–	–	3,4	–	1,55
Всього	–		219,1	–	100,0

Примітки: *згідно до [21] бензинову фракцію відбирали в температурному інтервалі 40 – 140 °С, лігроїнову 140 – 180 °С, керосинову 180 – 240 °С, дизельну 240 – 350 °С, мазут > 350 °С; V = 250 мл, ρ = 0,841 г/см³.

Основні дані термодеструкції відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % приведені у табл. 3.11. Наведені дані матеріального балансу термодеструкції відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % вказують на те, що утворення синтез-нафти складає 85,57 % мас., газової суміші – 5,57 %, а пірокарбону – 3,83 % мас.

Необхідно зазначити, що термічна переробка відходів ПЕНЩ та ПЕВЩ [42] або їх сумішей з іншими полімерними відходами – ПП або ПС [23] є, на сьогодні, найбільш дослідженими об'єктами (табл. 3.12).

Таблиця. 3.11

Матеріальний баланс термодеструкції суміші полімерних відходів

ПЕНЦ 50% + ПЕВЦ 50 %/Ф-12

Завантажено			Отримано			
Найменування	Маса, кг	Масова частка, %	Найменування	Маса, кг	Об'єм, дм ³	Масова частка, %
1. Суміш полімерних відходів: - ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 %	11,50	100,0	1. Піролізна рідина:	10,18	12,10	88,52
- вода	0,34	2,96	- синтез-нафта*	9,84	11,70	85,57
			- вода	0,34	0,34	2,93
			2. Газова суміш**	0,64	901,4	5,57
			3. Пірокарбон	0,44	-	3,83
			4. Втрати	0,24	-	2,09
Всього	11,50	100,0	Всього	11,50		100,0

Примітки: *густина для синтез-нафти $\rho = 0,841 \text{ г/см}^3$; **для газової суміші $\rho = 0,71 \text{ кг/м}^3$.

Так, наведені у табл. 3.12 дані вказують на те, що при термічній переробці поліетилену в температурному інтервалі 370 – 400 °С протягом 3,5 – 4,5 годин утворюється від 82 до 74 % мас. піролізної рідини. Нажаль, автори роботи [41] не вказують на кількість піролізного газу та пірокарбону, що при цьому утворюються.

Отримані нами дані по термічній деструкції суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ50 % (табл. 3.11) близькі до наведених вище даних. Тобто, можна констатувати, що зроблені раніше для термічної переробки відходів ПП та АБС-пластика висновки стосовно того, що температура в зоні піролізу має визначальний характер, справджується і при термічній переробці суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 %.

Так, на рис. 3.14 показано, що визначальна частина піролізної рідини при термічній переробці суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % утворюється в температурному інтервалі 290 – 400 °С та складає 85,6 % мас. від загальної кількості отриманих продуктів піролізу (табл. 3.11). Залежність вихода піролізної рідини від часу процесу наведено на рис. 3.15.

Таблиця 3.12

Умови проведення та хімічний склад продуктів піролізу відходів поліетилену та полімерних сумішей

Полімерна сировина	Умови процесу		Вихід продуктів, %			Основні хімічні сполуки	Література
	T, °C	τ, год	рідина	газ	пірокарбон		
ПЕ	400	-	68	29	3	8 % C ₆ – C ₁₂ ; 18 % C ₁₂ – C ₂₀ ; 60 % C ₂₀ – C ₂₈ ; 14 % C ₂₈ – C ₄₀	[39], [40]
ПП 50 % + ПС 25 % + ПЕ 25 %	400	-	56	36	8	30 % C ₆ – C ₁₂ ; 39 % C ₁₃ – C ₂₀ ; 19 % C ₂₁ – C ₂₈ ; 12 % C ₂₉ – C ₄₀	[23]
ПЕ 50 % + ПС 25 % + ПП 25 %			62	30	8	31 % C ₆ – C ₁₂ ; 45 % C ₁₃ – C ₂₀ ; 15 % C ₂₁ – C ₂₈ ; 9 % C ₂₉ – C ₄₀	
ПС 50 % + ПЕ 25 % + ПП 25 %			71	21	8	57 % C ₆ – C ₁₂ ; 19 % C ₁₃ – C ₂₀ ; 11 % C ₂₁ – C ₂₈ ; 13 % C ₂₉ – C ₄₀	
ПЕВЦ/HDPE	370	4,5	82	-	-	11 % C ₈ – C ₁₂ ; 8 % C ₁₂ – C ₁₈ ; 2 % C ₂₀ – C ₃₀	[41]
ПЕНЦ/LDPE		3,5				11 % C ₈ – C ₁₂ ; 7 % C ₁₂ – C ₁₈ ; 2 % C ₂₀ – C ₃₀	
ПЕВЦ/HDPE	400	4,5	74	-	-	7 % C ₁₂ – C ₁₆ ; 5 % C ₁₆ – C ₂₀ ; 3 % C ₂₀ – C ₃₀	
ПЕНЦ/LDPE		3,5				6 % C ₁₂ – C ₁₆ ; 7 % C ₁₆ – C ₂₀ ; 3 % C ₂₀ – C ₃₀	

Перший етап піролізу відходів суміші ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % проходить при нагріванні реактора до температури ~ 90 – 105 °C та відгонці ~ 340 мл води за температури 100 °C; дані наведені, відповідно, на рис. 3.14 та рис. 3.15. Подальша термодеструкція, суміші відходів ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 %, що пов'язана із олігомеризацією полімерів, проходить за 3,5 години. Основний об'єм піролізної рідини (11,7 дм³) конденсується в інтервалі 100 – 400 хв (табл. 3.11).

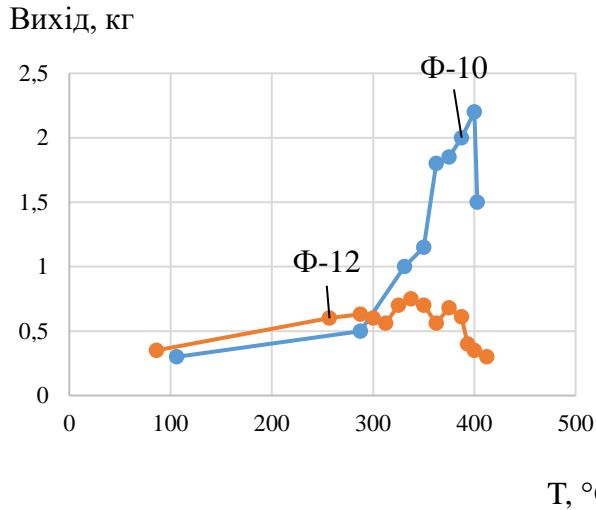


Рис. 3.14. Залежність виходу піролізної рідини термодеструкції відходів суміші ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % від температури

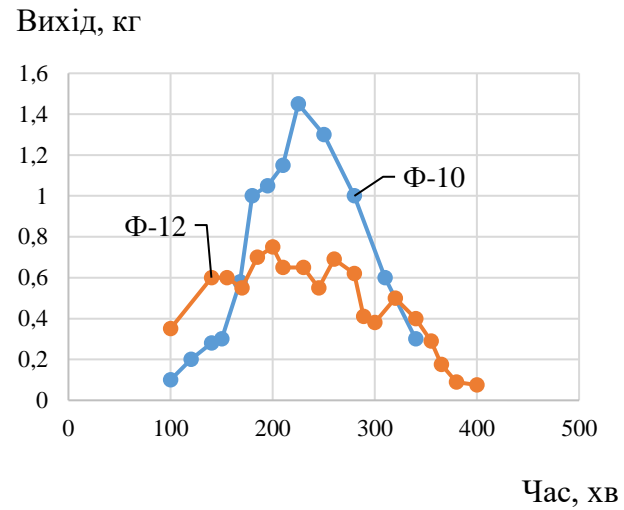


Рис. 3.15. Залежність виходу піролізної рідини термодеструкції відходів суміші ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 % від часу

Для визначення хімічного складу піролізної рідини використовували метод хроматографічного контролю; отримані хроматограми бензинової та дизельної фракцій наведені, відповідно, на рис. 3.16 та рис. 3.17. Таблиці сигналів означених хроматограм наведено у Додатку Б.

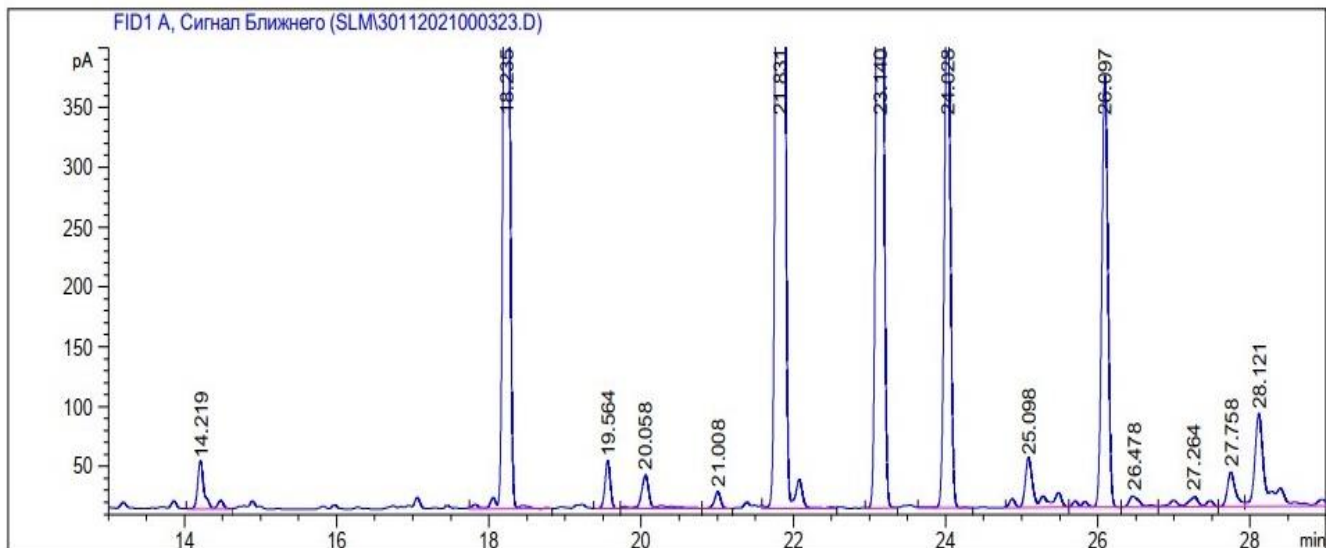


Рис. 3.16. Хроматограма бензинової фракції піролізної переробки відходів суміші ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 % (зразок Φ-12)

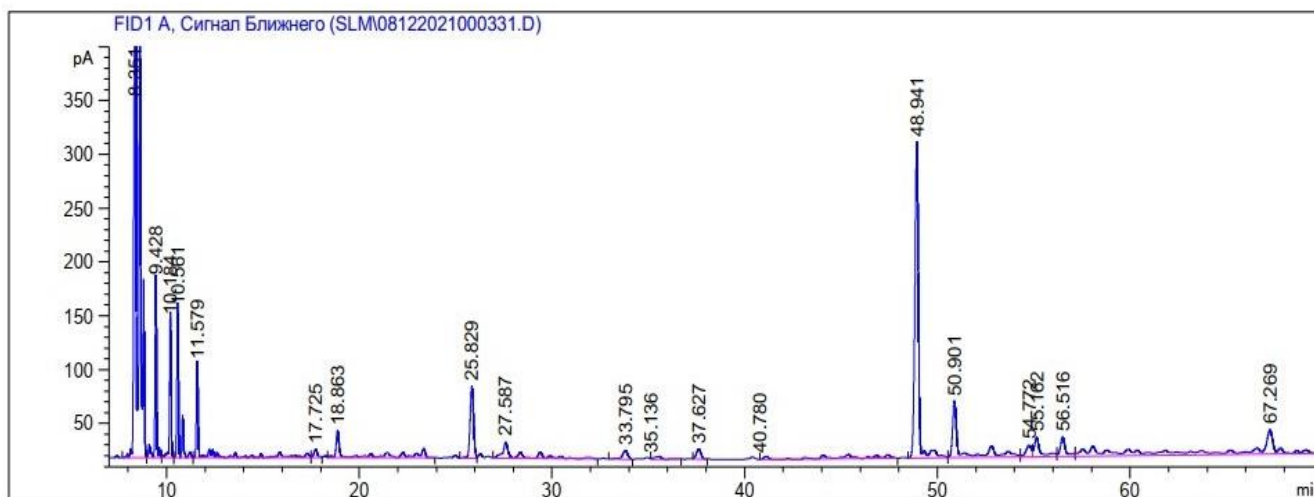


Рис. 3.17. Хроматограма дизельної фракції піролізної переробки відходів суміші ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % (зразок Ф-12)

Ідентифікацію хроматографічних піків (рис. 3.16, 3.17) проводили з врахуванням лінійних індексів утримування індивідуальних хімічних сполук, база даних яких знаходиться в аналітичній програмі Chem Station, використанням деяких еталонних сполук для ідентифікацію невідомих піків, а також з врахуванням отриманих результатів оригінальних робіт низькотемпературного піролізу відходів поліетилену або його сумішей з іншими полімерними відходами в температурному інтервалі 370 – 400 °С [39] – [42].

В табл. 3.13 для порівняння наведено хімічний склад бензинової та дизельної фракцій, як найбільш затребуваних видів альтернативного палива для ДВЗ, із відходів суміші поліетиленів, а саме ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % (зразок Ф-12) та ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2,8 % мас. (зразок Ф-10). За хімічним складом бензинова фракція (Ф-12) представлена хімічними сполуками досить вузького інтервалу насичених вуглеводнів нормальної та ізомерної будови $C_8 - C_{11}$ із загальною кількістю 94,98 % мас. Так, наприклад, насичені вуглеводні нормальної та ізомерної будови $C_8 - C_{11}$ із загальною кількістю 94,98 % мас. Так, наприклад, насичені вуглеводні нормальної та ізомерної будови $C_8 - C_9$ складають 73,87 % мас. Дизельна фракція (Ф-12) включає широкий спектр хімічних сполук насичених вуглеводнів нормальної і ізомерної будови $C_8 - C_{18}$ у загальній кількості 91,57 % мас. Вуглеводні насиченого ряду представлені досить рівномірно серед

зазначених сполук $C_8 - C_{18}$. Дещо виділяється фракція нормальних насичених вуглеводнів C_6 та фракція сполук C_{16} , які складають, відповідно, 32,88 та 16,98 % мас.

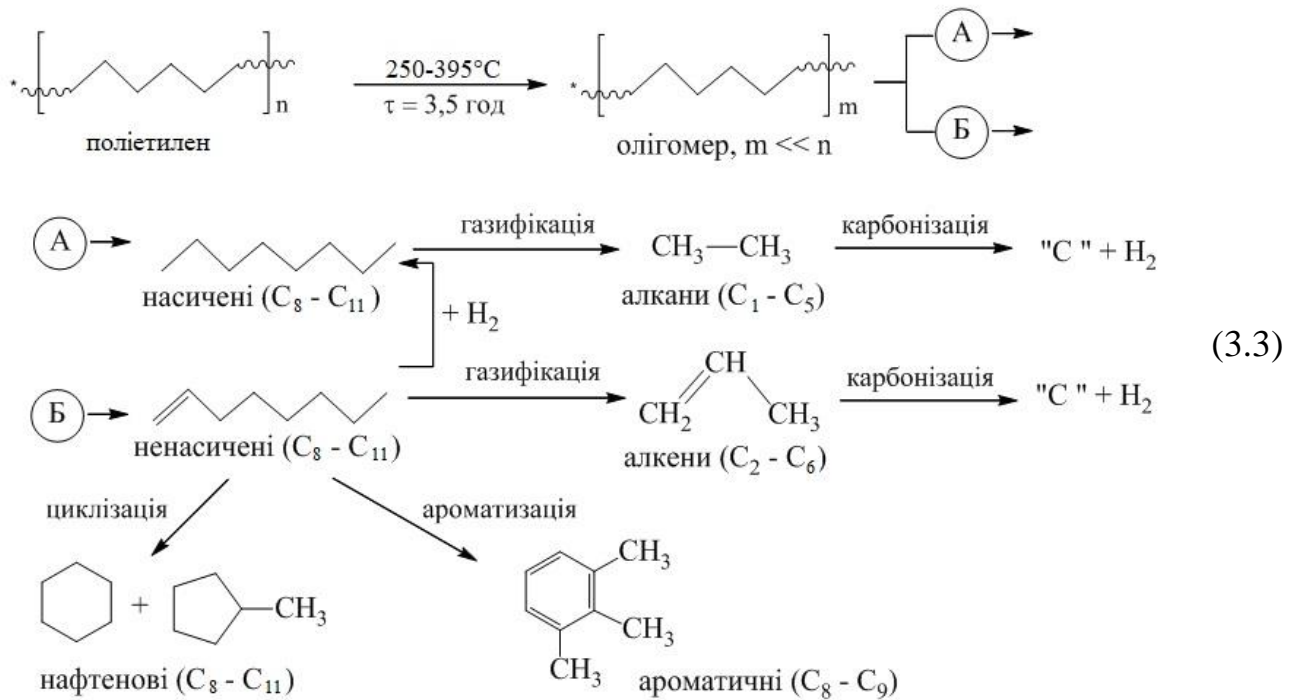
Таблиця 3.13

Хімічний склад продуктів термодеструкції відходів суміші
ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 %

Вуглеводні*	Зразок Ф-12, % мас.		Зразок Ф-10, % мас.	
	Бензинова (40 – 140 °С)	Дизельна **	Бензинова (40 – 140 °С)	Дизельна **
н- C_6H_{14}	-	32,88	2,90	12,49
н- C_7H_{16}	-	4,34	5,74	12,31
н- C_8H_{18}	13,71	3,34	10,18	-
н- C_9H_{20}	42,72	4,65	14,35	-
ізо- C_9H_{20}	17,44	-	2,04	-
н- $C_{10}H_{22}$	7,10	4,42	3,36	-
ізо- $C_{10}H_{22}$	6,04	-	8,97	-
н- $C_{11}H_{24}$	7,97	3,43	9,19	-
н- $C_{12}H_{26}$	-	3,60	7,87	-
н- $C_{13}H_{28}$	-	-	5,44	3,74
н- $C_{14}H_{30}$	-	-	2,79	3,38
н- $C_{15}H_{32}$	-	2,36	-	6,40
ізо- $C_{15}H_{32}$	-	-	-	3,50
н- $C_{16}H_{34}$	-	16,98	-	3,98
н- $C_{17}H_{36}$	-	5,69	-	7,12
н- $C_{18}H_{38}$	-	9,88	-	5,69
н- $C_{19}H_{40}$	-	-	-	9,34
н- $C_{20}H_{42}$	-	-	-	10,10
н- $C_{21}H_{44}$	-	-	-	11,92

Примітки: *враховувались лише піки хімічних сполук частина яких у загальній площі перевершувала 2 %; **фракції отримані при перегонці за ГОСТ 2177-99.

Отримані нами дані по термодеструкції суміші полімерів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % (зразок Ф-12), а також дані інших робіт [42], [43] дозволяють подати досліджені хімічні перетворення наступною загальною схемою:



Наведені хімічні перетворення суміші ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % (схема 3.3) подібні тим, що приведені нами раніше для дослідженої термодеструкції відходів ПП (схема 3.1). Це підтверджується подібною хімічною природою полімерів ПП та ПЕ, а також отриманими нами подібними результатами хроматографічного аналізу продуктів термодеструкції означених полімерів та результатами інших робіт [39] – [42]. Отже, можна стверджувати, що першою стадією термодеструкції суміші відходів ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 % є олігомеризація з отриманням, в основному, олефінів нормальної та ізомерної будови із значно меншою молекулярною масою. Наступне їх β -розщеплення, вочевидь, за радикальним механізмом приводить до утворення алканів $C_8 - C_{11}$ та алкенів $C_8 - C_{11}$. Останні, при послідуєчій газифікації та карбонізації, утворюють піролізний газ $C_1 - C_3$ (табл. 3.6), водень та пірокарбон. В означеному температурному інтервалі $250 - 395\text{ }^\circ\text{C}$ водень відновлює алкени до кінцевих алканів. Крім того, незначна частина алкенів $C_8 - C_{11}$ може підлягати циклізації та ароматизації з утворенням, відповідно, нафтенів ($C_8 - C_{11}$) або аренів ($C_8 - C_9$).

В продовження робіт по низькотемпературному піролізу відходів поліетилену нами була досліджена суміш полімерних відходів ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 % в присутності каталітичної кількості (2,8 % мас.)

хлорида магнія. Останній використовували у складі природного мінерала бішофіта Затуринського родовища Полтавської області, фізико-хімічні характеристики якого наведені у табл. 2.9. Необхідно зазначити, що крім основного компонента $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до складу природного мінерала бішофіта входить хлорид натрію ($\leq 5,0$ % мас.) та деякі інші неорганічні солі у значно менших концентраціях. Сам процес каталітичної переробки суміші полімерних відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (зразок Ф-10) проводили на тій же дослідно-промисловій установці (рис. 5.1) і у таких же умовах, що і раніше при дослідженні термічної переробки суміші полімерних відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % (зразок Ф-12). Каталітичну переробку проводили в температурному інтервалі 290 – 400 °С на протязі 2,5 годин (табл. 5.3).

Для кількісного і якісного аналізу отриманої піролізної рідини та можливого її практичного використання як альтернативного палива для ДВЗ проводили її фракційну перегонку на лабораторній установці, що наведена на рис. 2.1. Отримані результати фракційної перегонки піролізної рідини наведені в табл. 3.14.

Хроматографічний аналіз рідких фракцій (табл. 3.14) проводили з використанням газового хроматографа «Agilent Technologies 7890 A» (США), аналогічно тому, як проводили визначення хімічного складу рідких фракцій термолізної переробки відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 %.

Таблиця 3.14

Результати фракційної перегонки піролізної рідини термодеструкції
відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,8 %

Фракція*	Температурний інтервал, °С	Характеристика дистилляту			
		V, см ³	m, г	ρ , г/см ³	Вихід, %
бензинова	40 – 140	90,9	70,2	0,772	33,6
лігроїнова	140 – 180	38,1	30,9	0,811	14,6
керосинова	180 – 240	55,4	46,0	0,830	22,0
дизельна	240 – 350	53,6	46,2	0,862	22,4
мазут	> 350	7,2	6,7	0,925	3,2
втрати	–	–	5,5	–	2,6
залишок у колбі	–	–	3,3	–	1,6
Всього	–	–	208,8	–	100,0

Примітки: *згідно до [21] бензинову фракцію відбирали в температурному інтервалі 40 – 140 °С, лігроїнову 140 – 180 °С, керосинову 180 – 240 °С, дизельну 240 – 350 °С, мазут > 350 °С; V = 250 мл, $\rho = 0,835$ г/см³.

Основні дані каталітичної переробки суміші відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2,8 % (зразок Ф-10) приведені у табл. 3.15.

Таблиця 3.15

Матеріальний баланс каталітичної переробки суміші полімерних відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2,8 %/Ф-10

Завантажено			Отримано			
Найменування	Маса, кг	Масова частка, %	Найменування	Маса, кг	Об'єм, $дм^3$	Масова частка, %
1. Суміш полімерних відходів ПЕНЩ + ПЕВЩ	11,24	88,23	1. Піролізна рідина:	10,07	12,06	79,04
			- синтез-нафта*	9,25	11,08	72,60
			- вода	0,82	0,82	6,44
			2. Газова суміш**	1,86	2604	14,60
2. Бішофіт:	1,50	11,77	3. Пірокарбон	0,54	-	4,24
- $MgCl_2$	0,36	2,83	4. Втрати	0,27	-	2,12
- NaCl	0,08	0,63				
- $CaCl_2$	0,01	0,07				
- вода	0,05	8,24				
Всього	12,74	100,0	Всього	12,74		100,0

Примітки: *густина для синтез-нафти $\rho = 0,835 \text{ г/см}^3$; ** для газової суміші $\rho = 0,71 \text{ кг/м}^3$.

Наведені дані матеріального балансу каталітичної переробки ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2,8 % вказують на те, що утворення синтез-нафти складає 72,6 % мас., газової суміші – 14,60 %, мас. та 4,24 % мас. пірокарбону. Останні дослідження каталітичного піролізу полімерних відходів вказують на те, що його, як правило, використовують для збільшення продуктивності процесу: зменшення часу і/або температури термодеструкції полімерних відходів і/або збільшення селективності процесу відносно основних кінцевих продуктів. Так, в табл. 3.16 показано, що згідно до різних джерел каталітичні перетворення ПЕВЩ, ПЕНЩ або його сумішей можуть проходити в досить широкому температурному інтервалі 370 – 700 °С, що забезпечує вихід піролізної рідини від 92 до 17 % мас. Загальноприйнятним є те, що використання каталізатора зменшує температуру термодеструкції полімерів та збільшує вихід

газоподібної фракції. Щодо природи та складу каталізаторів, то вони представлені сполуками різної будови та хімічного складу: від складних синтетичних сполук ХЗСМ-5 до природного мінералу магнезиту $MgCO_3$ (табл. 3.16).

Таблиця 3.16

Умови проведення та хімічний склад продуктів каталітичної переробки відходів ПЕВЦ та ПЕНЦ

Полімерна сировина	Умови процесу			Вихід продуктів, %			Основні хімічні сполуки	Література
	T, °C	τ, год	Каталізатор	рідина	газ	пірокарбон		
ПЕНЦ/HDPE	700	NA	Бентоніт	88,7	NA	NA	$C_5 - C_9$; $C_{10} - C_{13}$; > C_{13}	[43]
ПЕВЦ/LDPE	700	NA	Бентоніт	86,6	NA	NA	$C_5 - C_9$; $C_{10} - C_{13}$; > C_{13}	[43]
ПЕВЦ/LDPE	550	NA	ХУСІ	41,0	39,5	1,9	$C_3 - C_7$	[44]
ПЕВЦ/LDPE	550	NA	ХЗСМ-5	17,3	72,6	0,7	$C_3 - C_6$	[44]
ПЕНЦ/HDPE	550	NA	ХУСІ	61,6	34,5	1,9	$C_4 - C_9$	[44]
ПЕНЦ/HDPE	550	NA	ХЗСМ-5	18,3	70,7	0,5	$C_3 - C_7$	[44]
ПЕНЦ/HDPE	500	70	СГЦ*	82,0	16,0	2,0	$C_{10} - C_{24}$	[45]
ПЕВЦ/LDPE	500	70	СГЦ*	79,5	20,1	< 1,0	$C_{10} - C_{24}$	[45]
ПЕВЦ/LDPE	500	70	$BiO_2/NaOH$	82,0	18,0	-	$C_{10} - C_{28}$	[46]
ПЕВЦ/LDPE	420	60	FCC	89,1	6,7	4,2	$C_4 - C_9$	[47]
ПЕВЦ/LDPE	380	120	β-цеоліт	45,0	9,3	45,7	$C_1 - C_4$; $C_5 - C_{12}$; > C_{13}	[48]
ПЕВЦ/LDPE	380	120	СТАВ**	50,3	17,0	32,7	$C_1 - C_4$; $C_5 - C_{12}$; > C_{13}	[48]
ПЕВЦ/LDPE	380	120	РНАРТМС** *	81,9	15,1	3,0	$C_1 - C_4$; $C_5 - C_{12}$; > C_{13}	[48]
ПЕВЦ/LDPE	380	60	цеоліт MFI – син.	51,0	49,0	-	$C_5 - C_7$	[49]
ПЕНЦ 16 % + ПЕВЦ 64 % + ПП 15 %	370	-	$MgCO_3$, 5 %	92,0	7,52	0,48	аліфатичні та ароматичні вуглеводні; спирти, ацетати та етери; 1-ундецен, 2-додецен, 1-тридецен, 1-тетрадецен та інші	[42]
ПЕНЦ 27 % + ПЕВЦ 27 % + ПП 36 %	370	-	$MgCO_3$, 10 %	92,0	7,55	0,45		[42]
ПЕНЦ 15 % + ПЕВЦ 55 % + ПП 15 %	370	-	$MgCO_3$, 15 %	90,0	9,64	0,36		[42]

Примітки: *СГЦ – сульфатований гідроксид цирконію; **СТАВ – ієрархічна версія СТАВ; *** РНАРТМС – β-версія РНАРМС.

Проведені дослідження термодеструкції суміші ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % в присутності хлорида магнія (2,8 % мас.) представлені на рис. 3.14. Порівняння отриманих даних зразка Ф-12 (без каталізатора) та зразка Ф-10 (каталізатор $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) показує, що вихід піролізної рідини при каталітичному процесі в інтервалі температур 285 – 400 °С, в середньому, в 3 рази більше, ніж при термічному. Подібна залежність збільшення виходу піролізної рідини при використанні каталізатора (зразок Ф-10) у порівнянні із термічним процесом (зразок Ф-12) від часу наведена на рис. 3.15. Так, в інтервалі 150 – 340 хв проведення процесу вихід піролізної рідини, в середньому, збільшується у 1,95 рази, що вказує на високу каталітичну активність хлорида магнія. Якщо врахувати, що використаний каталізатор є природним мінералом, то це може стати ефективним економічним підґрунтям для його промислового використання при піролізній переробці полімерних відходів.

Для визначення хімічного складу піролізної рідини (зразок Ф-10) використовували метод хроматографічного контролю; отримані хроматограми бензинової та дизельної фракцій наведені, відповідно, на рис. 3.18 та рис. 3.19. Таблиці самих сигналів означених хроматограм наведено у Додатку Б.

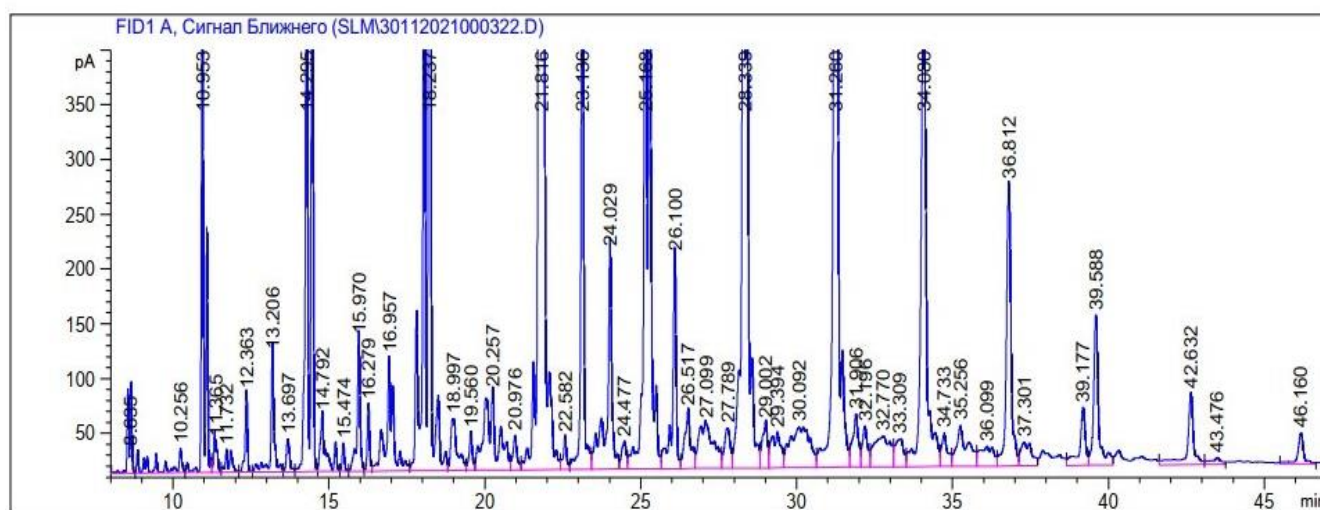


Рис. 3.18. Хроматограма бензинової фракції каталітичної переробки суміші відходів ПЕНЩ 50 % + ПЕВЩ 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (зразок Ф-10)

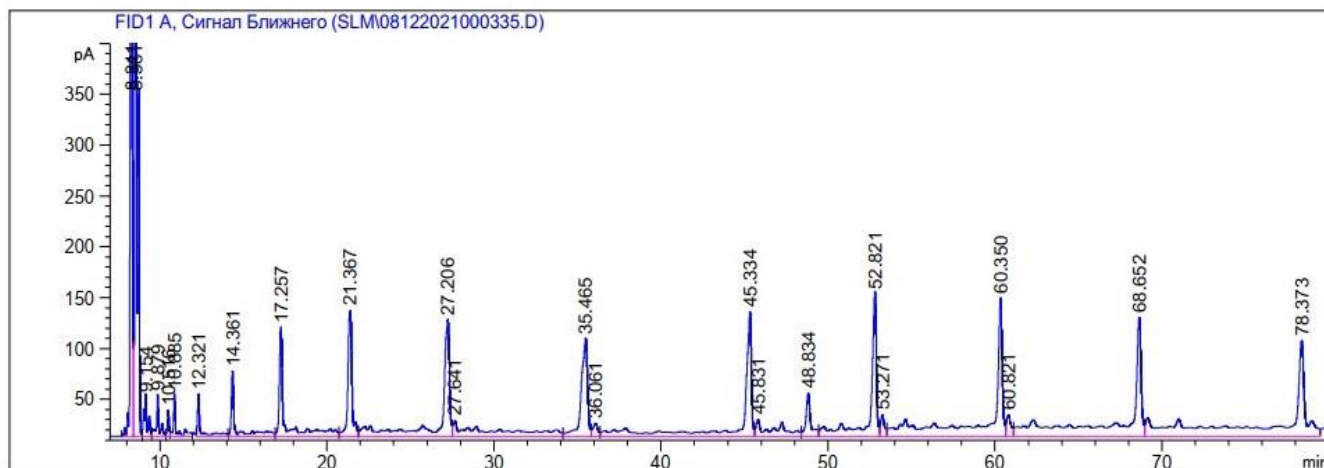
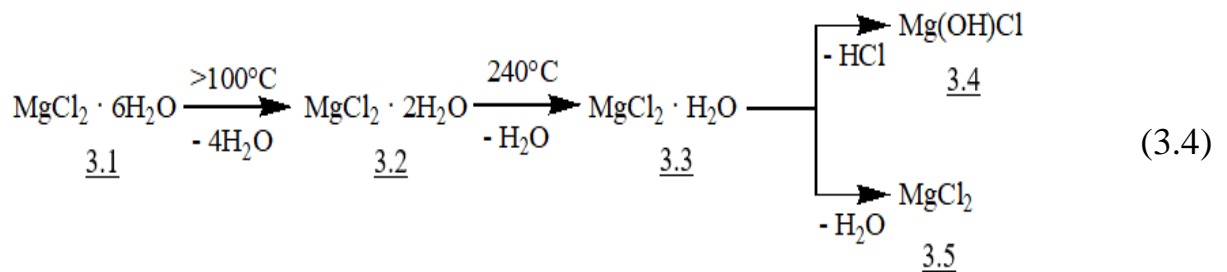


Рис. 3.19. Хроматограма дизельної фракції каталітичної переробки суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (зразок Ф-10)

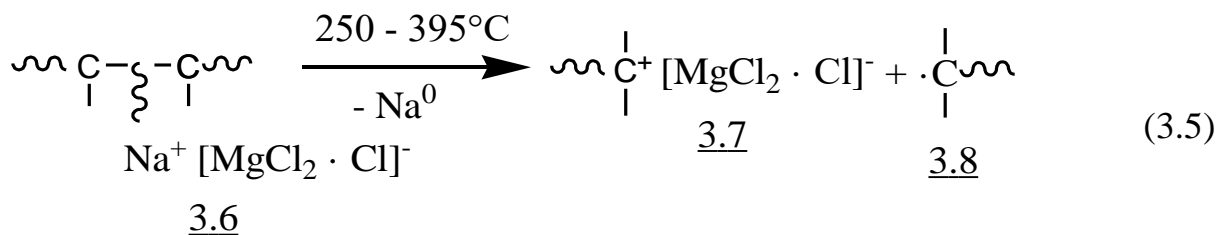
Ідентифікацію хроматографічних піків (рис. 3.18, рис. 3.19) проводили з врахуванням лінійних індексів утримування індивідуальних хімічних сполук, база даних яких знаходиться в аналітичній програмі Chem Station, використанням деяких еталонних сполук для ідентифікації невідомих піків, а також з врахуванням отриманих результатів оригінальних робіт термодеструкції ПЕВЦ, ПЕНЦ або їх сумішей з іншими полімерними відходами за температури деструкції 370 – 700 °С (табл. 3.16). В табл. 3.13 наведено хімічний склад бензинової та дизельної фракцій термодеструкції суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,8 % мас. (зразок Ф-10). За хімічним складом бензинова фракція (Ф-10) представлена насиченими вуглеводнями C_6 – C_{14} нормальної та ізомерної будови з вмістом 72,83 % мас. Із загальної кількості вуглеводнів можна відмітити фракції C_8 – C_9 та C_{10} – C_{12} , які, відповідно, складають більшість 24,53 та 29,39 % мас. Подібні хімічні фракції каталітичної переробки ПЕВЦ при температурі 500 °С (каталізатор сульфатований гідроксид цирконію) наведені у роботі [45]. Дизельна фракція (Ф-10) включає широкий спектр рівномірно представлених вуглеводнів C_{13} – C_{19} нормальної та ізомерної будови. Винятком є вуглеводні фракції C_6 – C_7 та C_{20} – C_{21} , які складають, відповідно, 24,80 та 22,02 % мас. Аналіз отриманих даних по хімічному складу бензинової та дизельної фракцій піролізної переробки суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % (зразок Ф-12) та

ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,8 % мас. (зразок Ф-10), що наведені в табл. 3.13, а також літературних даних хімічного складу піролізної рідини термічної (табл. 3.12) та каталітичної (табл. 3.16) переробки ПЕВЦ, ПЕНЦ та їх сумішей з іншими полімерними відходами дозволяє стверджувати, що їх хімічні перетворення при термічній деструкції близькі до тих, що наведені на загальній схемі (3.3).

Каталітичну дію $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в складі бішофіта необхідно розглядати як систему, що складається із катіонного каталізатора $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та з співкаталізатора NaCl . Термічна поведінка каталізатора $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на першій стадії визначається передбачуваним його зневодненням за схемою:



В подальшому за температури деструкції поліетилену 220 – 395 °C сполуки 3.5 можуть, вочевидь, утворювати гіпотетичні аддукти складу $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NaCl}$ або евтектичні суміші ($\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$). Роль таких каталітичних систем заключається в зменшенні енергії розриву зв'язку $\sim \overset{|}{\text{C}} - \overset{|}{\text{C}} \sim$ полімерного ланцюга за схемою:



Тобто, роль каталізатора заключається в тому, що в процесі каталітичної деструкції ПЕ формується катіонний центр полімерного ланцюга 3.7 з наступною його деполімеризацією та одноелектронним окисненням вільного радикала 3.8 [47]. Крім цього, необхідно зазначити, що по своїй каталітичній активності/відносній кислотності NaCl слід віднести до каталізаторів/співкаталізаторів з низькою кислотністю, а $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – до каталізаторів піролізу з високою кислотністю [48].

3.5 Висновки до 3 розділу

1. Результати досліджень термічної деструкції полімерних відходів ПП (зразок Ф-2), АБС-пластику (зразок Ф-7), ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % (зразок Ф-12), а також каталітичної деструкції суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,8 % мас. (зразок Ф-10) були отримані на дослідно-промисловій установці періодичної дії за відсутності кисню повітря та незначному надлишковому тиску (0,2 – 0,4 атм) в системі. Однакові умови проведення термодеструкції полімерних відходів дають можливість установити об'єктивну залежність отриманих кінцевих результатів від впливу технологічних факторів:

- температури та часу процесу;
- хімічної природи самих полімерних відходів.

З врахуванням вище зазначеного були отримані наступні результати:

- термічна переробка відходів ПП проходить в температурному інтервалі 250 – 412 °С протягом 3,5 годин. При цьому було отримано піролізної рідини 78,49 % мас., газової суміші – 13,56 % мас. та пірокарбону – 5,08 % мас.;

- термічна переробка відходів АБС-пластику проходить в температурному інтервалі 250 – 412 °С протягом 4,4 годин. При цьому було отримано піролізної рідини 61,65 % мас., газової суміші – 4,21 % мас. та пірокарбону – 28,33 % мас.;

- термічна переробка суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % проходить в температурному інтервалі 240 – 395 °С протягом 3,5 годин. При цьому було отримано піролізної рідини 85,57 % мас., газової суміші – 5,57 % мас. та пірокарбону – 3,83 % мас.;

- каталітична переробка суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,8 % мас. проходить в температурному інтервалі 290 – 400 °С протягом 2,5 годин. При цьому було отримано піролізної рідини 72,60 % мас., газової суміші – 14,60 % мас. та пірокарбону – 4,24 % мас.

2. Встановлено високу каталітичну активність природного бішофіту ($\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$) при деполімеризації суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 %.

Показано, що використання каталізатора в температурному інтервалі 285 – 400 °С, в середньому, в 3 рази збільшує вихід рідкої фракції, а в часовому інтервалі 150 – 340 хв збільшує вихід піролізної рідини в 1,95 рази.

3. Приведено схеми ймовірної термодеструкції відходів ПП, АБС-пластику та ПЕ, що підтверджуються даними хроматографічного контролю хімічного складу отриманих сполук та результатами новітніх літературних даних.

4. Методом хроматографічного контролю досліджено та встановлено хімічний склад бензинової, лігроїнової, керосинової та дизельної фракцій досліджених полімерних відходів.

5. Встановлено хімічний склад газової суміші термодеструкції досліджених полімерних відходів, який складається, в основному, із насичених вуглеводнів $C_1 - C_3$ та ненасичених вуглеводнів $C_2 - C_3$, відповідно, з вмістом 44,91 та 30,81 % об'ємних.

Основні результати досліджень, що наведені у розділі 3, опубліковані в роботах [3], [33], [50] – [53].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] L. M. Heidbreder, I. Bablok, S. Drews, and C. Menzel, “Tackling the plastic problem: A review on perceptions, behaviors, and interventions”, *Sci. total environ.*, vol. 668, pp. 1077-1093, Jun. 10, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.437>.

[2] D. J. Lee, J. S. Lu, & J. S. Chang, “Pyrolysis synergy of municipal solid waste (MSW): A review”, *Bioresour. Technol.*, vol. 318, pp. 123912, Dec. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123912>.

[3] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, К. Ю. Гура, та А. П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів», *Вісник ВПІ*, № 4, с. 7-19, Серп. 31, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>.

[4] ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия (Поліетилен високого тиску. Технічні умови).

[5] ГОСТ 16338-85. Полиэтилен низкого давления. Технические условия (Поліетилен низького тиску. Технічні умови).

[6] Q. T. H. Shubhra, A. K. M. M. Alam, and M. A. Quaiyyum, “Mechanical properties of polypropylene composites: A review”, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 26, iss. 3, pp 362-391, Dec. 12, 2011. <https://doi.org/10.1177/0892705711428659>.

[7] Overview of materials for Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS), Extruded. [Online]. Available: <https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=3a8afcddac864d4b8f58d40570d2e5aa&ckck&ckck=1>.

[8] N. Sophonrat, “Pyrolysis of mixed plastics and paper to produce fuels and other chemicals”, PhD thesis, KTH Royal Institute of Technology, School of Industrial Engineering and Management, Department of Materials Science and Engineering, Stockholm, Sweden, 2019.

[9] D. DeNeve, C. Joshi, J. Higgins, and J. Seay, “Optimization of an Appropriate Technology Based Process for Converting Waste Plastic in to Liquid Fuel via Thermal Decomposition”, *J. Sust. Dev.*, vol. 10, no. 2, pp. 116, 2017. Doi: 10.5539/jsd.v10n2p116.

[10] S. Kumar, and R. K. Singh, "Recovery of Hydrocarbon Liquid from Waste High Density Polyethylene by Thermal Pyrolysis", *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 28, pp. 659-667, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000400011>.

[11] A. K. Panda, R. K. Singh, and D. K. Mishra, "Thermolysis of Waste Plastics to Liquid Fuel. A Suitable Method for Plastic Waste Management and Manufacture of Value Added Products – A World Prospective", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, iss. 1, pp. 233-248, Jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005>.

[12] L. Patil, A. K. Varma, G. Singh, and P. Mondal, "Thermocatalytic Degradation of High Density Polyethylene into Liquid Product", *J. Polym. Environ.*, vol. 26, pp. 1920-1929, Jun. 29, 2017.

[13] C. Santaweek, and A. Janyalertadun, "The Production of Fuel Oil by Conventional Slow Pyrolysis Using Plastic Waste from a Municipal Landfill", *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 8, no. 3, pp. 168-173, Mar. 2017. Doi: 10.18178/ijesd.2017.8.3.941.

[14] S. I. Wong, N. Ngadia, T. A. T. Abdullah, and I. M. Inuwac, "Current State and Future Prospects of Plastic Waste as Source of Fuel: A Review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1167-1180, Oct. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.063>.

[15] D. Damayanti, and other, "Current Prospects for Plastic Waste Treatment", *Polymers*, vol. 14, pp. 3133, Jul. 31, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14153133>.

[16] C. A. Joshi, and J. R. Seay, "An appropriate technology based solution to convert waste plastic into fuel oil in underdeveloped regions", *J. Sustain. Dev.*, vol. 9, no. 4, pp. 133-143, Jul. 20, 2016. Doi: 10.5539/jsd.v9n4p133.

[17] C. Joshi, and J. Seay, "Building momentum for sustainable behaviors in developing regions using Locally Managed Decentralized Circular Economy principles", *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 27, iss. 7, pp. 1566-1571, Jul. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.032>.

[18] C. A. Joshi, J. R. Seay, "Total generation and combustion emissions of plastic derived fuels: A trash to tank approach", *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 39, iss. 5, Jan. 18, 2019. <https://doi.org/10.1002/ep.13151>.

[19] C. Joshi, J. Seay, and N. Banadda, “A Perspective on a Locally Managed Decentralized Circular Economy for Waste Plastic in Developing Countries”, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 38, pp. 3-11, Dec. 2019. Doi: 10.1002/ep.13086.

[20] C. Joshi, S. Browning, and J. Seay, “Combating plastic waste via Trash to Tank”, *Nat. Rev. Earth Environ.*, vol. 1, pp. 142, Feb. 17, 2020. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0032-3>.

[21] А. П. Ранський, *Органічна хімія і екологія. Теоретичні основи органічної хімії. Аліфатичні вуглеводні: навчальний посібник*. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2012.

[22] P. T. Williams, and E. Slaney, “Analysis of products from the pyrolysis and liguefaction of single plastics and waste plastic mixtures”, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 51, iss. 4, pp. 754-769, Oct. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.12.002>.

[23] P. Palmay, C. Haro, I. Huacho, D. Barzallo, and J. C. Bruno, “Production and analysis of the physicochemical properties of the pyrolytic oil obtained from pyrolysis of different thermoplastics and plastic mixtures”, *Molecules*, vol. 27, iss. 10, pp. 3287, May. 20, 2022. Doi: 10.3390/molecules27103287.

[24] D. S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomosa, A. A. Lappas, and E. V. Antonakou, “Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, iss. 3, pp. 536-542, Nov. 19, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.076>.

[25] G. S. Korobeinik, V. G. Tokarev, and T. I. Waisman, “Geochemistry of Hydrocarbon Gases in the Kara Sea Sediments”, *Rep. Polar Mar. Res.*, vol. 419, pp. 158-164, 2002.

[26] G. K. Roy, B. Kumar, and S. Jha, “Chromatographic study of the recovered gases from hydropyrolytic de-polymerization of LDPE, MDPE and HDPE mix type of waste polyethylene”, *Appl. Petrochem Res.*, no. 6, pp. 65-72, Nov. 18, 2016. Doi: 10.1007/s13203-015-0138-6.

[27] Zh. A. Manigomba, N. D. Chichirova, and V. B. Gruzdeyv, “Prospects for the use of the products of pyrolysis in diesel generators of a company «regideso» in the republic of Burundi”, *Int. J. Eng. Res. Technol.*, vol. 20, pp. 33-44, May. 2018. Doi: 10.30724/1998-9903-2018-20-1-2-33-40.

[28] М. П. Андріішин, Я. С. Марчук, С. В. Бойченко та Л. А. Рябокони, *Газ природний, палива та оливи*. Одеса, Україна: Астропринт, 2010.

[29] E. T. Aisien, I. C. Otuya, and F. A. Aisien, “Thermal and catalytic pyrolysis of waste polypropylene plastic using spent FCC catalyst”, *Environ. Technol. Innov.*, vol. 22, pp. 101455, May. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101455>.

[30] J. M. A. Torres, M. L. M. Constante, E. O. P. Borja, “Evaluación de la pirólisis térmica de aceite vegetal de desecho en un reactor batch”, *Revista Politécnica*, vol. 33, no. 1, Feb. 1, 2014.

[31] A. Marcilla, J. C. García-Quesada, S. Sánchez, and R. Ruiz, “Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene-polypropylene mixtures”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, vol. 74, iss. 1-2, pp. 387-392, Aug. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.005>.

[32] R. Kuncser, M. Paraschiv, M. Tazeroyt, and I. Belletere, “Liquid fuel recovery through pyrolysis of polyethylene waste”, *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 9, no. 10, pp. 1371-1374, Oct. 2010. Doi: 10.30638/eemj.2010.180.

[33] А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, та Є. О. Євдокименко, «Альтернативна енергетика: отримання паливних брикетів із пірокарбону термодеструкції полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, № 1, с. 13-20, 2023. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-166-1-13-20>.

[34] L. Dai, and others, “Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 93, pp. 101021, Nov. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101021>.

[35] E. Szabo, M. Olah, F. Ronkay, N. Miskolczi, and M. Blazso, “Characterization of the liquid product recovered through pyrolysis of PMMA–ABS waste”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, iss. 1, pp. 19-24. Sept. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.04.008>.

[36] I. M. Maafa, “Pyrolysis of polyethylene waste: a review”, *Polymers*, vol. 3, pp. 225, Jan. 11, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13020225>.

[37] J. Huang, X. Cheng, H. Meng, G. Pan, S. Wang, and D. Wang, “Density functional theory study on the catalytic degradation mechanism of polystyrene”, *AIP Advances*, vol. 10, iss. 8, pp. 085004, Sept. 3, 2020. <https://doi.org/10.1063/5.0013211>.

[38] B. K. Sharma, B. R. Moser, K. E. Vermillion, K. M. Doll, and N. Rajagopalan, “Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 122, pp. 79-90, Jun. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.019>.

[39] S. Klaimy, J.-F. Lamonier, M. Casetta, S. Heymans, and S. Duquesne, “Recycling of plastic waste using flash pyrolysis – Effect of mixture composition”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 187, pp. 109540, May. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109540>.

[40] C. J. Jangid, K. M. Miller, and G. R. Seay, “Analysis of Plastic-Derived Fuel Oil Produced from High- and Low-Density Polyethylene”, *Recycling*, vol. 7, pp. 29, May. 7, 2022. <https://doi.org/10.3390/recycling7030029>.

[41] M. V. Singh, “Pyrolysis of Waste Polyolefins into Liquid Petrochemicals Using Metal Carbonate Catalyst”, *Eng. Sci.*, vol. 19, pp. 285-291, Apr. 18, 2022. Doi: 10.30919/es8d699.

[42] S. Budsareechai, A. J. Hunt, and Y. Ngernyen, “Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines”, *RSC Advances*, vol. 9, pp. 5844-5857, Fer. 18, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8RA10058F>.

[43] A. Marcilla, M. Beltran, and R. Navarro, “Thermal and catalysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions”, *Appl. Catal. B Environ*, vol. 86, iss. 1, pp. 78-86, Feb. 2009. Doi: 10.1016/j.apcatb.2008.07.026.

[44] A. K. Panda, A. Alotaibi, I. V. Kozhevnikov, and N. R. Shiju, “Pyrolysis of Plastics to Liquid Fuel Using Sulphated Zirconium Hydroxide Catalyst”, *Waste Biomass Valorization*, vol. 11, pp. 6337-6345, Otc. 18, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00841-4>.

[45] F. Obeid, J. Zeaiter, and A. H. Al-Muhtaseb, K. Bouhadir, “Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed

materials and catalysts”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 85, pp. 1-6, Sept. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.075>.

[46] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghghi, and H. Yeganeh, “Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 109, pp. 90-95, May. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.042>.

[47] V. P. S. Caldeira, A. Peral, M. Linares, A. S. Araujo, R. A. Garcia-Muñoz, and D. P. Serrano, “Properties of hierarchical Beta zeolites prepared from protozeolitic nanounits for the catalytic cracking of high density polyethylene”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 531, pp. 187-196, Feb. 5, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.003>.

[48] J. Y. Lee, S. M. Park, S. K. Saha, S. J. Cho, and G. Seo, “Liquid-phase degradation of polyethylene (PE) over MFI zeolites with mesopores: Effects of the structure of PE and the characteristics of mesopores”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 108, pp. 61-71, Oct. 11, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.009>.

[49] Y. A. Sangalov, K. S. Minsker, A. A. Berlin, and Y. A. Prochukhan, "Cationic destruction of polyisobutylene", *Vys. Comm.*, vol. (A) XXV, no. 7, pp. 1451-1457, Jan. 14, 1982.

[50] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, та О. С. Худоярова, «Каталіз низько-температурного піролізу полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, вип. 5, с. 27-37, Жовт. 29, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-158-5-27-37>.

[51] Б. В. Коріненко, «Мікропластик як глобальне джерело забруднення навколишнього середовища», *Вісник ВПІ*, вип. 6, с. 6-12, Груд. 30. 2022. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2022-165-6-6-12>.

[52] Б. В. Коріненко, та А. П. Ранський, «Альтернативна енергетика: отримання синтез-нафти при піролізній переробці поліпропіленових відходів», *Вісник ВПІ*, вип. 2, с. 6-14, Трав. 04, 2023. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-167-2-6-14>.

[53] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, М. В. Хутько, та А. П. Ранський, «Особливості термодеструкції вторинної полімерної сировини», *Вісник ВПІ*, вип. 1, с. 29-36, Лют. 26, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-154-1-29-36>.

РОЗДІЛ 4

ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ

Раніше нами були розглянуті сучасні технології механічної та хімічної переробки полімерних відходів, які вирішували, в першу чергу, екологічні питання зменшення накопичення пластику, як масового забруднювача навколишнього середовища [1], [2]. Однак, на сьогодні, полімерні відходи в рамках циркулярної економіки розглядають як цінну синтетичну сировину, альтернативну, наприклад, основній природній викопній сировині: нафті, газу та кам'яному вугіллю [1]. Тобто, в такому контексті економічна складова стала переважати екологічну. Суттєво змінилися і самі технології переробки полімерних відходів: від звичайного їх спалювання з метою отримання тепла або електроенергії до отримання мономерів, хімічних сполук та промислових товарів різного призначення. Крім цього, необхідно зазначити, що саме такий підхід до переробки полімерних відходів відповідає Енергетичній стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентноспроможність», основним напрямком якої є мінімізація імпорту сировинних/енергетичних ресурсів до України.

Якщо розглядати пластмасові відходи як альтернативну енергетичну сировину, то логічним виглядає отримання та використання при їх переробці різних товарів, а саме паливно-мастильного призначення: бензинових та дизельних фракцій для ДВЗ [3], різноманітних компонентів моторних та пічних палив [4], пластичних мастил спеціального призначення [5] та інших змащувальних матеріалів. Іншим напрямком перспективного використання продуктів переробки пластмасових відходів є використання пірокарбону у складі паливних брикетів [6] та газової суміші, яка по своїм енергетичним характеристикам близька до природнього газу (табл. 3.6) та може бути використана як енергетичне джерело в промисловості та побуті. Такий напрямок переробки пластичних відходів може бути ефективно реалізований використанням отриманих продуктів дослідженого нами низькотемпературного піролізу. Адже, лише при використанні

низькотемпературного піролізу ПВ можна отримати всі альтернативні і найбільш затребувані енергетичні складові: синтез-нафту, газову суміш та пірокарбон.

4.1 Утворення продуктів піролізу полімерних відходів як відновлювальних джерел енергії

Отримані альтернативні енергетичні складові (синтез-нафта, газова складова, пірокарбон) переробки відходів ПП, АБС-пластику, суміші ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 %, ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2,8 % мас. наведені, відповідно, у табл. 3.4, табл. 3.8, табл. 3.11, табл. 3.15, а також представлені результатами об'єднаної номограми на рис. 4.1.

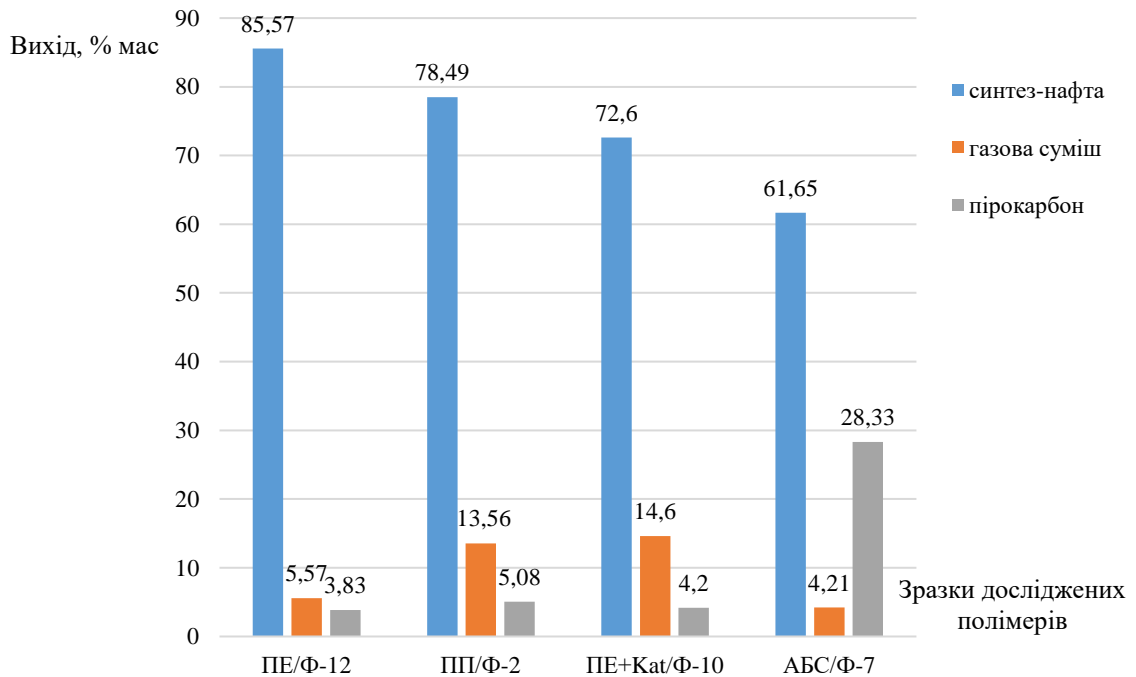


Рис. 4.1. Номограма продуктів піролізу досліджених полімерних відходів

При цьому утворення синтез-нафти складало 61,65 – 85,57 %, газової складової – 4,21 – 14,60 % та пірокарбону – 3,83 – 5,08 % мас. Відносно отримання рідкої фракції переробки відходів олефінів (ПП, суміші ПЕ), то треба зазначити, що подібність полімерної структури вихідних полімерів забезпечує при їх переробці

утворення рідкої фракції у досить вузькому інтервалі 78,49 – 85,57 % мас., тоді як, у випадку, АБС-пластику її утворюється лише 61,65 % мас. Каталітична термодеструкція суміші ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 %, як і у встановлених раніше дослідженнях [7], [8], супроводжується утворенням у 2,62 рази більшої кількості піролізного газу та у 1,18 рази меншої кількості піролізної рідини у порівнянні із термічним процесом. При цьому, кількість утвореного пірокарбону коливається у незначних кількостях. В табл. 4.1 приведені фізико-хімічні характеристики рідких фракцій піролізної переробки полімерних відходів [3], які показують перспективність використання піролізної рідини саме як альтернативного замітника класичної нафто-хімічної продукції. Наведені у табл. 4.1 дані показують, що з одного боку отримані рідкі фракції піролізу мають високу калорійність та низький вміст сірки, що є добрим показником для можливого їх використання у складі дизельного пального. З іншого – досить низька температура спалаху через відсутність легких вуглеводнів та висока в'язкість не дозволяють використовувати їх самостійно у складі пального для ДВЗ. Для порівняння можна зазначити, що по калорійності рідкі фракції піролізної переробки полімерних відходів співпадають із такою для промислового дизельного пального, що складає 45,600 кДж/кг [9].

Таблиця 4.1

Фізико-хімічні характеристики рідких фракцій піролізної переробки полімерних відходів [3]

Показник	Одиниця вимірювання	Полімерні відходи		
		ПП	ПЕ	ПС
Калорійність	кДж/кг	47,103	46,490	42,663
Розраховане цетанове число	-	27,6	29,15	20,06
Температура спалаху	°С	19,0	19,0	19,0
Питома вага, 15 °С	н/м ²	8343	8124	8343
Щільність, 15 °С	кг/м ³	833,9	812,4	833,9
Кінематична в'язкість, 40 °С	сСт	1,60	1,70	1,03
Вміст сірки	ppm	0,302	0,194	0,102

Крім, синтез-газу при піролізі досліджених полімерних відходів різного хімічного складу, нами була отримана газова суміш у кількості 4,21 – 14,60 % мас.

(рис. 4.1), яка переважно складалась із насичених $C_1 - C_3$ та ненасичених $C_2 - C_3$ вуглеводнів, відповідно, у кількості 44,91 % та 30,81 % об'ємних. Незначну кількість інших газів складали оксиди карбону CO та CO₂, відповідно, у кількості 0,52 та 0,78 % об'ємних. При деполімеризації, вочевидь, утворюється і водень, який може вступати в реакцію гідрування подвійного зв'язку алкенів за схемами (3.1) та (3.3). Порівняння даних хроматографічного контролю хімічного складу отриманої піролізної газової суміші із хімічним складом природного та скрапленого нафтового газу (табл. 3.6) показує їх хімічну подібність ($C_1 - C_4$) та можливість їх ефективного використання як пального в газових печах [10].

Пірокарбон, як продукт піролізної переробки полімерних відходів, також є ефективним альтернативним джерелом енергії. Його використання у складі паливних брикетів буде розглянуто нами у підрозділі 4.3.2.

4.2 Використання продуктів фракційної перегонки синтез-нафти як складових до автомобільних палив

В роботі [11] нами була досліджена піролізна переробка відходів ПП для отримання синтез-нафти як альтернативної перспективної сировини для виготовлення автомобільних палив. Авторами інших робіт також при термічному піролізі ПП, ПЕВЩ, ПЕНЩ було встановлено утворення вуглеводнів бензинової фракції $C_7 - C_{12}$, дизельної фракції $C_{13} - C_{20}$, а також значної частини важких вуглеводнів $C_{21} - C_{40}$ у випадку термодеструкції ПЕНЩ [12]. Нами встановлено, що в залежності від природи полімерних відходів фракційний і хімічний склад піролізної рідини суттєво відрізняється (рис. 4.2). Максимально бензинова фракція (33,60 % мас.) утворюється при піролізній каталітичній переробці суміші ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 %, а мінімально вилучена у продуктах термічної переробки АБС-пластику (23,17 % мас.).

Хімічний склад бензинової, лігроїнової, керосинової та дизельної фракцій, а також бензинової та дизельної фракцій суміші ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % та ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % + MgCl₂ · 6H₂O 2,8 % мас. приведено, відповідно, у

табл. 3.5, табл. 3.9 та табл. 3.13. Узагальнюючи наведені у вищеперелічених таблицях дані по хімічному складу, можна констатувати, що піролізна рідина термічної переробки кожного із досліджених видів пластикових відходів має бензинову $C_6 - C_{11}$ або дизельну $C_{13} - C_{21}$ складову. Лише у випадку піролізної рідини термічної переробки АБС-пластику можна говорити про відносно незначну кількість вуглеводнів дизельної фракції $C_{15} - C_{16}$ (10,66 % мас.) та суттєву кількість вуглеводнів керосинової фракції $C_{10} - C_{14}$ (70,19 % мас.).

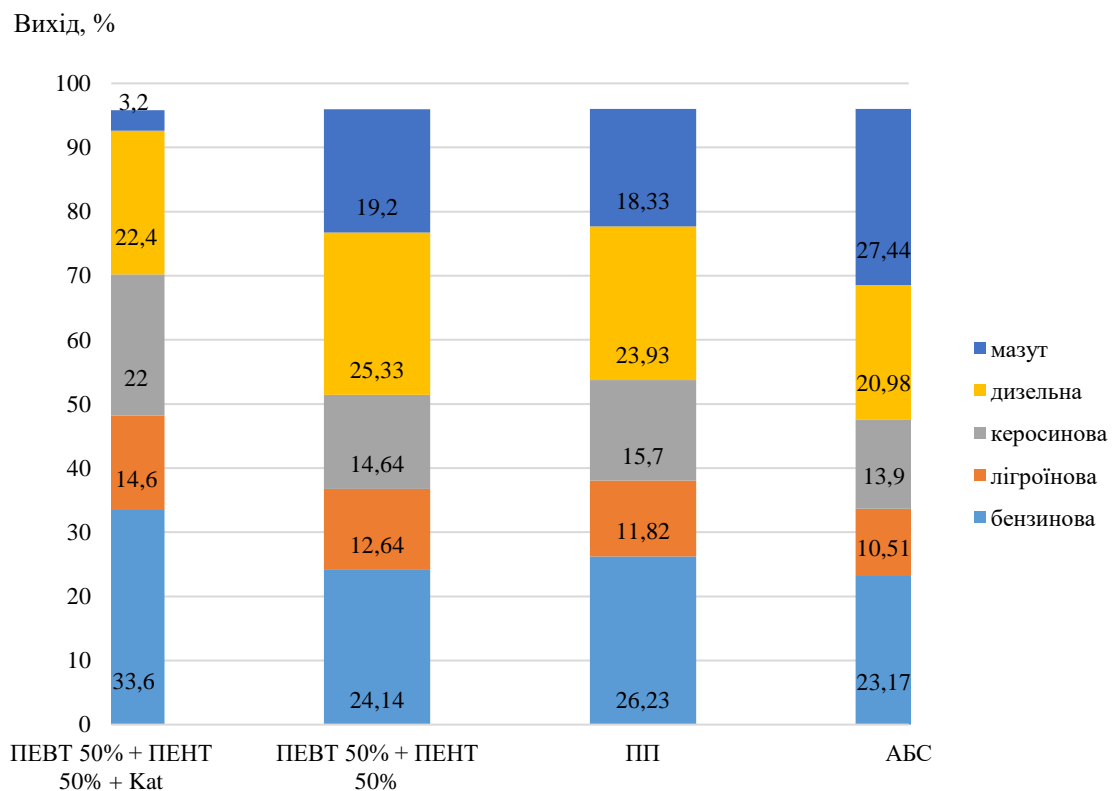


Рис. 4.2. Номограма фракційного складу піролізної рідини термодеструкції різних полімерних відходів

Перспективність використання піролізної рідини як альтернативного палива для ДВЗ, підтверджується, окрім отриманих нами даних, результатами інших робіт [13], що приведені у табл. 4.2. Безумовно, подібність або близькість приведених значень фізико-хімічних характеристик традиційних та альтернативних джерел енергії, перш за все теплот згоряння, обумовлена їх хімічним складом, що і стало однією із основних завдань проведених досліджень.

Між тим, при промисловому впровадженні технології піролізної переробки полімерних відходів необхідно врахувати деякі особливості цього процесу.

Таблиця 4.2

Фізико-хімічні характеристики традиційних та альтернативних рідких джерел енергії для ДВЗ [13]

Параметри	Традиційні джерела енергії			Альтернативні джерела енергії/піролізна рідина			
	бензин	керосин	дизель	ПП	ПЕВЩ	ПЕНЩ	суміш пласти ка
Колір	жовтий	слабко-жовтий	помаранчевий	солом'яно-жовтий			
Питома вага/15 °С	0,730 – 0,730	0,780 – 0,820	0,830 – 0,850	0,721	0,769	0,789	0,751
Кінематична в'язкість/30 °С; сСт	1,076 – 1,030	1,540 – 2,200	2,400 – 5,300	2,290	2,410	2,420	2,320
Температура застигання, °С	-	-	-	< -40	-	-	-
Теплотворна здатність, МДж/кг	46,86	45,46	42,51	44,37	42,12	43,19	43,28
Температура спалаху за Абелем, °С	-42	50 – 55	55 – 60	60 – 325	-	-	-
Діапазон википання, °С	40 – 205	175 – 325	150 – 350		70 – 345	70 – 345	65 – 45

А саме:

– отримані результати особливо каталітичного піролізу полімерних відходів стосуються, як правило, лабораторних досліджень і потребують їх обов'язкової перевірки на пілотних установках;

– значне підвищення комерційного інтересу до піролізної переробки полімерних відходів може бути забезпечене впровадженням не періодичної, а безперервної технології їх переробки, що дозволить збільшити продуктивність виробництва, автоматизувати процес та зменшити кількість ручної праці;

– суттєвих доробок вимагає сама система термічного забезпечення піролізу/нагрів реторти та використання і регенерація каталізаторів процесу;

– в рамках циркулярної економіки промислові піролізні установки по переробці полімерних відходів/заводи переробки необхідно розміщувати в регіонах що включають нафто-переробні заводи або хімічні переробні комплекси для їх наступної ректифікації отриманої піролізної рідини.

4.3 Використання пірокарбону як продукту піролізу полімерних відходів

4.3.1 Дослідження пірокарбону у складі нових N, S-вмісних пластичних мастил

Нові N, S-вмісні мастильні композиції/пластичні мастила (ПМ) отримували в рамках економіки замкнених циклів (циклічної економіки) з використанням хімічних відходів різних промислових виробництв (рис. 4.3). При цьому, окрім пірокарбону, як продукту піролізної переробки полімерних відходів [6], в рамках замкненого технологічного циклу було досліджено переробку інших промислових відходів. Так, нами раніше було досліджено регенерацію сумішевих сорбентів, що складалася з активованого вугілля (АВ) і кізельгуру (К) [14]; вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів із промислових вод [15], [16]; іонів купруму(II) із промислових вод гальванічних виробництв [17] та регенерацію відпрацьованих індустріальних олив [18] з метою отримання ПМ, як кінцевого продукту вищезазначених промислових процесів [19], (рис. 4.3). Вищеперераховані окремі дослідження [3], [14] – [19] були інтегровані нами в об'єднану логістичну схему, яка представлена на рис. 4.3.

На рис. 4.3 наведена логістична схема досліджених нами промислових об'єктів як вторинної промислової сировини, що включає очищення стічних вод, зокрема, топохімічного вилучення Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів на матричній поверхні (АВ + К) з використанням принципів «зеленої хімії», дослідження циклічних процесів (цикли I – III), можливого використання очищеної води в оборотних технологічних циклах окремих виробництв, а також отримання пластичних мастил як кінцевої продукції інтегрованих технологічних циклів. Комплексний підхід до утилізації відпрацьованого сорбенту, очищення адсорбційним методом стічних вод окремих виробництв і вилучення речовин (забруднювачів) включає:

– очищення водних розчинів та використання очищеної води в технологічному циклі виробництва безалкогольних напоїв (цикл I);

– очищення промивних вод гальванічних виробництв від Cu^{2+} -іонів та використання очищеної води в технологічних циклах (цикл II);

– очищення (повне або часткове) сульфідно-лужних розчинів хімічних (нафтохімічних) виробництв від S^{2-} , HS^- -іонів та отримання нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил (комбінований цикл III).

При цьому загальною ланкою, що об'єднує зазначені інтегровані технологічні цикли, є використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K).

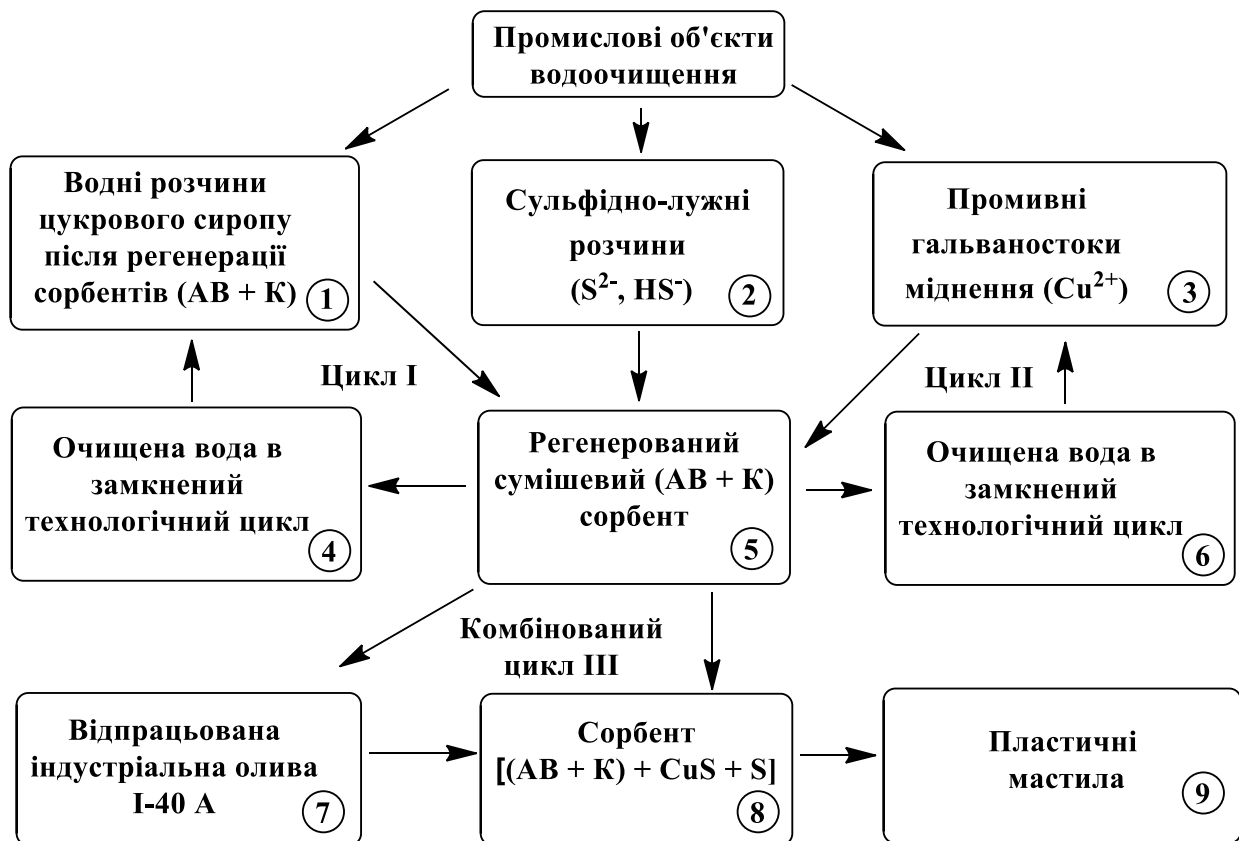


Рис. 4.3. Логістична схема дослідження промислових об'єктів при комплексній їх переробці від хімічних забруднювачів та отримання пластичних мастил спеціального призначення [19]

Так, наведена логістична схема проведених комплексних досліджень включає регенерацію відпрацьованої індустріальної оливи I-40А, як базової масляної основи при отриманні нових N, S-вмісних пластичних мастил. Регенерацію оливи I-40А та дослідження її фізико-хімічних характеристик проводили за загальними методиками, що наведені, відповідно, в розділах 2.5.1 та 2.5.2 даної

роботи. Отримані результати дослідження фізико-хімічних характеристик регенованої оливи І-40А приведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Фізико-хімічні характеристики індустриальної оливи І-40А

№ з/п	Найменування показника	Олива І-40 А SN 300 *	Відпрацьована олива І-40А	Регенована олива			Умови регенерації	
				масове співвідношення (АВ + К):(МО)			температура, °С	час, хв
				1 : 10	1 : 15	1 : 20		
1	Кінематична в'язкість при 40 °С, мм ² /с	61 – 75	70	73	72	71	20 – 25	30 – 60
2	Масова частка води, % мас.	сліди	0,15	сліди	сліди	0,05	20 – 25	30 – 60
3	Кислотне число, мг КОН/г,	0,05	0,81	0,09	0,22	0,37	20 – 25	30 – 60
4	Оптична густина, D ₄₇₀	0,082	0,362	0,093	0,210	0,298	20 – 25	30 – 60
5	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	220	210	220	218	212	20 – 25	30 – 60
6	Механічні домішки, % мас.	відсутні	0,23	відсутні	відсутні	відсутні	20 – 25	30 – 60
7	Густина, г/мл	0,886	0,900	0,890	0,895	0,897	20 – 25	30 – 60

Примітки: *Виробник «Делфін Індастрі», Україна Чернігівська обл., ГОСТ 29799-88.

Наведені у табл. 4.3 дані вказують на те, що адсорбційне очищення маслянистої основи (МО) із масовим співвідношенням (АВ + К) : (МО) = 1 : 20 покращує фізико-хімічні характеристики оливи І-40 А: зменшуються кислотне число у 2,2 рази, масову частку води у 3,0 рази, оптичну густина у 1,2 рази; задовільними є і показники кінематичної в'язкості та температури спалаху продукту, однак сумарні показники очищеної МО поступаються таким, що характеризують «чисту» промислову оливу І-40А SN 300. У випадку адсорбційного очищення з використанням масового співвідношення (АВ + К) : (МО) = 1 : 10 отримані фізико-хімічні характеристики регенованої індустриальної оливи суттєво перевершують ті, що були отримані при використанні співвідношення (АВ + К) : (МО) = 1 : 20. У цьому випадку регенована олива лише за двома показниками: кислотним числом та оптичною густиною поступаються «чистій» оливі І-40А SN 300. Проміжні значення фізико-хімічних

характеристик регенованих олив були отримані при використанні масового співвідношення $(AB + K) : (MO) = 1 : 15$. Однак, не зважаючи на відмінність отриманих фізико-хімічних характеристик регенованої індустриальної оливи I-40A, що наведені у табл. 4.3, визначальним є те, що адсорбційне очищення відпрацьованих індустриальних олив з використанням сумішних сорбентів $(AB + K)$ є ефективним і технологічним. Отримані регеновані оливи використовували повторно, при отриманні нових N, S-вмісних пластичних мастил спеціального призначення. Самі мастильні композиції/пластичні мастила отримували за загальною методикою, що наведена у підрозділі 2.5.4. Склади отриманих мастильних композицій приведено у табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Склади отриманих мастильних композицій

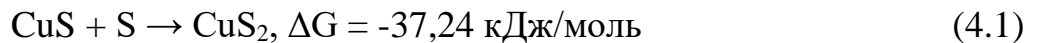
Склад, %	Композиція				
	ПМ-1	ПМ-2	ПМ-3	ПМ-4	ПМ-5
1.Консталин-1	100,0	20,0	30,0	30,0	30,0
2.Індустриальне оливо I-40A	-	10,0	10,0	10,0	10,0
3.I-40A + БТА, 0,1 %	-	-	10,0	-	5,0
4.CuS _x	-	10,0	-	-	10,0
5.Борорганічний додаток	-	20,0	10,0	10,0	10,0
6.Олеїнова кислота	-	10,0	10,0	10,0	10,0
7.Графіт	-	30,0	-	-	-
8.Псевдографіт	-	-	30,0	40,0	-
9.Пірокарбон	-	-	-	-	30,0

Таким чином, реалізація принципу «зеленої хімії» (US Department of Energy, DOE) перероблення відходів (вторинної промислової сировини), окрім традиційного сорбційного очищення стічної води та можливого повторного її використання в замкнених виробничих циклах, очищення індустриальних олив, включає також виготовлення нового технічного продукту: карбон-сульфурвмісного пластичного мастила спеціального призначення. Пластичні мастила такого типу використовуються як альтернативні до різних олив для зменшення зносу поверхонь тертя та продовження терміну експлуатації деталей машин і механізмів. Однак, в окремих випадках вони попереджають утворення

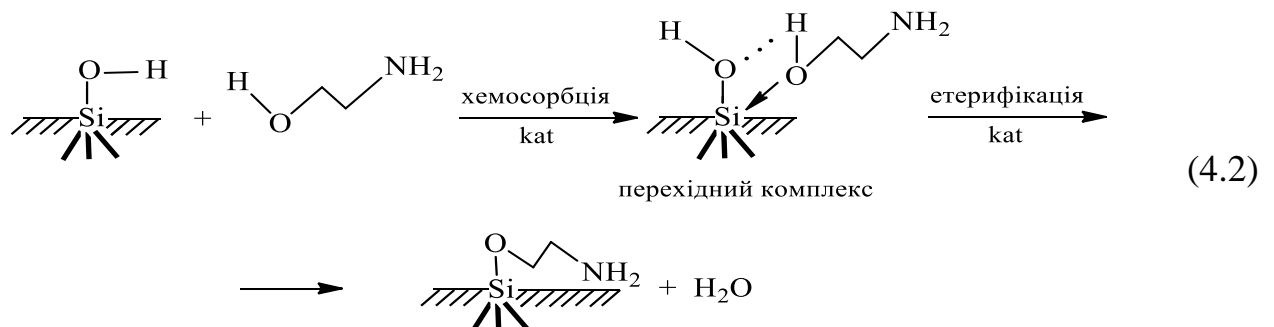
задир, заїдання або заклинення поверхонь тертя, виконують функції герметиків та ще цілий ряд інших важливих експлуатаційних характеристик [20]. Саме на отримання таких поліфункціональних пластичних мастил були направлені наші дослідження. При цьому наведені складові в досліджених пластичних мастил (табл. 4.4) забезпечували:

- однорідність та гомогенність (складові п. п. 2, 6: олива I-40А та олеїнова кислота);
- зносостійкість та термостійкість (складові п.п. 4, 7 – 9: купрум(II) полісульфід, графіт або його модифіковані форми, а також пірокарбон);
- складові п. п. 3, 5 виконували функції спеціального призначення.

Безумовно, специфічні високотемпературні та високонавантажувальні властивості для більшості промислових пластичних мастил визначаються наявністю у їх складі дисульфиду молібдену та графіту [21]. У зв'язку з цим виникла необхідність ретельного дослідження поверхні сумішевого сорбенту (АВ + К) після його використання при очищенні промислових стічних вод [14], [15]. В роботі [22] встановлено, що після комбінованого очищення промислових вод від Cu^{2+} , S^- , HS^- -іонів модифікована поверхня сорбенту (АВ + К) містить купрум(II) сульфід та елементну сірку. Однак, враховуючи низьке значення енергії Гіббса для реакції:



можна з великою вірогідністю передбачити утворення CuS_2 при роботі різних пар тертя. В цьому випадку дисульфід купруму(II) можна розглядати як альтернативну заміну дорогому і дефіцитному дисульфиду молібдену. Поверхня іншої складової сумішевого сорбенту (АВ + К), а саме кізельгуру (К), при виготовленні мастильних композицій також зазнає суттєвих перетворень під дією борорганичного додатку [20]:



Останній складається із борорганічної речовини загальної формули $C_2H_8BNO_3$ і моноетаноламіну (МЕА) в співвідношенні $C_2H_8BNO_3 : MEA = 1 : 1$. МЕА, як біфункціональна молекула з сильними основними властивостями, активно взаємодіє із силанольними групами кремнієвої поверхні. Умови модифікації/етерифікації силанольних груп силіційвмісних сорбентів аліфатичними амінами детально досліджені в роботах [23]. Реакція естерифікації проходить за механізмом нуклеофільного заміщення (за Інгольдом) [24] на матричній поверхні кізельгуру. Необхідно відмітити, що в нашому випадку реакція (4.2) проходить при кімнатній температурі і надлишку МЕА. Очевидно, останній виступає в наведених топохімічних перетвореннях не лише як реакційна складова, а і як каталізатор процесу [24]. Таким чином, сумішевий сорбент (АВ + К), як складова розроблених ПМ, включає модифіковані поверхні (рис. 4.4) та забезпечує необхідні експлуатаційні властивості в парі тертя «сталь – алюміній».

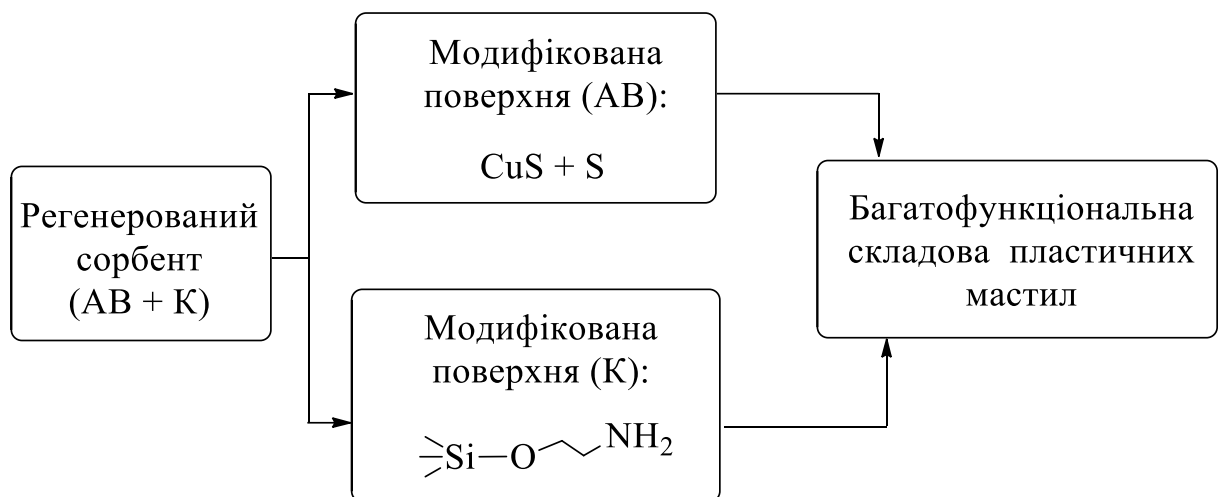


Рис. 4.4. Схема утворення модифікованих поверхонь нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил

В табл. 4.5 та на рис. 4.5 наведені результати досліджень в парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9» розроблених нами нових пластичних мастил ПМ-2, ПМ-3, ПМ-4 і ПМ-5.

Наведені на рис. 4.5 дані вказують на те, що в дослідженому інтервалі робочих навантажень 3,0–9,0 Н мастильні композиції, до складу яких входить графіт марки ГС-1, як антифрикційна складова (мастильна композиція ПМ-2),

модифіковані сорбенти [(AB + CuS + S) + (K + MEA)] («псевдографіт», мастильні композиції ПМ-3, ПМ-4) або пірокарбон ПМ-5, переважають за антифрикційними властивостями промислове мастило Консталін-1 (ПМ-1) в 1,25 – 1,45 рази. Порівняння антифрикційних властивостей мастильних композицій ПМ-2 та ПМ-4 в означеному раніше інтервалі робочих навантажень вказує на те, що композиція ПМ-2 має в 1,09 – 1,13 рази кращі експлуатаційні властивості. На наш погляд, це може бути пов'язано з двократним перевищенням в складі композиції ПМ-2 дуже активного борорганичного додатку у порівнянні з композицією ПМ-4.

Таблиця 4.5

Вплив навантаження на антифрикційні властивості мастильних композицій

Навантаження $P, Н$	Коефіцієнт тертя, $f_{тр}$				
	ПМ-1	ПМ-2	ПМ-3	ПМ-4	ПМ-5
3	0,055	0,040	0,053	0,044	0,042
4	0,048	0,033	0,045	0,037	0,035
5	0,041	0,026	0,036	0,029	0,028
6	0,035	0,021	0,029	0,023	0,022
7	0,030	0,018	0,024	0,020	0,019
8	0,024	0,017	0,021	0,018	0,017
9	0,020	0,016	0,019	0,017	0,017

Примітки: швидкість обертання сталюого ролика $\nu = 125$ об./хв; пара тертя «Ст-40Х – АЛ 9»

Однак, незначна різниця отриманих показників коефіцієнта тертя $\Delta f_{тр} = 0,04$ вказує на ефективність використання отриманого нами «псевдографіту» в нових карбон-сульфурвмісних мастилах, а також на можливість його використання як замітника промислового графіту марки ГС-1 в подібних мастильних композиціях.

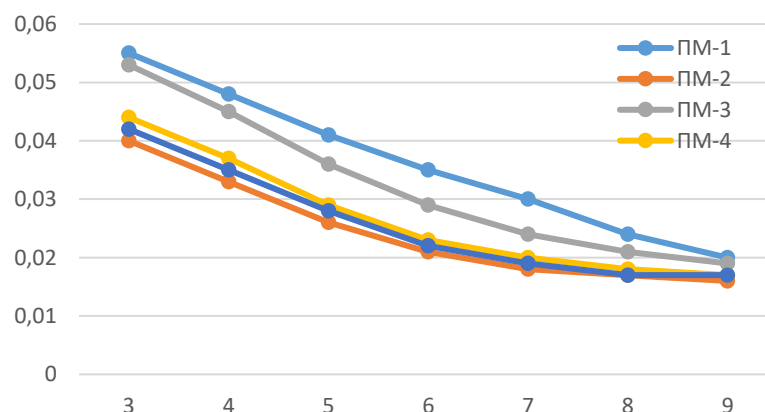


Рис. 4.5. Залежність коефіцієнта тертя від навантаження в парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9» ($\nu = 125$ об./хв)

Порівняння антифрикційних властивостей мастильних композицій ПМ-2 та ПМ-5 в дослідженому інтервалі навантажень 3,0 – 9,0 Н вказує також на незначне покращення антифрикційних властивостей ПМ-2 на основі промислового графіту марки ГС-1 у порівнянні з ПМ-5 на основі пірокарбону при однаковій кількості сульфурвмісної складової (CuS_x , 10,0 % мас.). Однак, як і у випадку з композицією ПМ-4 до складу ПМ-5 входило у два рази менше борорганічного додатку. Для досліджених пластичних мастил встановлено наступний ряд зменшення коефіцієнта тертя (покращення антифрикційних властивостей):

$$\text{ПМ-1} > \text{ПМ-3} > \text{ПМ-4} > \text{ПМ-5} > \text{ПМ-2}$$

Таким чином, результати проведених досліджень антифрикційних властивостей розроблених мастильних композицій ПМ-2, ПМ-3, ПМ-4, ПМ-5 у порівнянні з промисловим мастилом Консталін-1 (ПМ-1) вказують на ефективність їх використання у парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9» та, відповідно, на можливість використання у промислових машинах і механізмах.

4.3.2 Дослідження пірокарбону у складі паливних брикетів

Кабінетом Міністрів України 18.08.2017 р. схвалена Енергетична стратегія України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентноспроможність» [25], що спрямована не лише на зниження енергоємності промислових виробництв, а і на послідовне збільшення використання всіх видів відновлюваної енергетики, як одного із головних чинників гарантії енергетичної безпеки країни. Згідно з цією стратегією 25 % від загального первинного постачання енергії припадатиме на відновлювану енергетику. Зокрема, це стосується використання біомаси для виробництва електроенергії. За даними Державної служби статистики України загальне постачання енергії від відновлюваних джерел у 2020 р. склало 5687 тис. т нафтового еквіваленту (н. е.), тобто 6,6 % від загального постачання первинної енергії, зокрема енергія біопалива та відходів – 4243 тис. т н. е. (4,9 %) [26]. Тоді як частка відновлюваної енергетики в загальному виробництві електроенергії сягає до 25 % у розвинених країнах світу

та до 35 % в європейських країнах [27]. Постачання первинної енергії з біомаси та біопалива у країнах Євросоюзу становить близько 11 % загального постачання первинної енергії, що складає 65 % загального внеску всіх відновлюваних джерел енергії [28]. При цьому слід відзначити, що за оцінкою Біоенергетичної асоціації України (UABIO) станом на 2018 р. (табл. 4.6) потенціал енергії із біомаси складав 23 млн т н. е., що достатньо для заміщення всього імпорту газу, вугілля та бензину [29]. Основними складовими цього потенціалу є побічні продукти рослинництва (п. 1 – п. 5; загалом 10 млн т н. е., або 44 %) та енергетичні культури (п. 8, п. 9; загалом 7,5 млн т н. е., або 33 %). Перспективним в майбутньому виглядає використання лушпиння соняшника (п. 5) та деревної біомаси (п. 6), адже в Україні уже в 2020 р. ці види біомаси використовувались на понад 90 %.

Таблиця 4.6

Вид біомаси та її теоретичний потенціал в біоенергетиці України [29]

Вид біомаси	Теоретичний потенціал, млн т	Потенціал, доступний для енергетики	
		частка теоретичного потенціалу, %	млн т н. е. **
1. Солома зернових	32,8	30	3,36
2. Солома ріпаку	4,9	40	0,68
3. Кукурудза (стебла, стрижні)	46,5	40	3,56
4. Соняшник (стебла, корзинки)	26,9	40	1,54
5. Вторинні сільськогосподарські відходи (лушпиння соняшника)	2,4	100	1,00
6. Деревна біомаса (дрова, деревні відходи, тирса)	8,8	96	2,06
7. Деревна біомаса (сухостій, деревина із захисних лісосмуг)	8,8	45	1,02
8. Енергетичні культури: верба, тополя, міскантус (1 млн га)*	11,3	100	4,88
9. Енергетичні культури: кукурудза на біогаз (1 млн га)*	3,0 млрд м ³ СН ₄	100	2,58
10. Біодизель (із ріпаку)	–	–	0,39
11. Біоетанол (із кукурудзи і цукрового буряка)	–	–	0,82
12. Біогаз із агровідходів	1,6 млрд м ³ СН ₄	50	0,68
13. Біогаз із полігонів твердих побутових відходів	0,6 млрд м ³ СН ₄	34	0,18
14. Біогаз із стічних вод	1,0 млрд м ³ СН ₄	23	0,19
Всього	–	–	23

Примітки: * за умови вирощування на 1 млн га незадіяних сільськогосподарських земель;
** т н. е. – тонна нафтового еквіваленту

Таким чином, наведені в табл. 4.6 дані вказують на те, що Україна має великі запаси біомаси (п. 1 – п. 7), які можна ефективно використовувати для промислового виготовлення альтернативних палив: паливних брикетів або пелетів. Крім того, відповідно до Закону України № 1391-XIV від 14.01.2020 р. «Про альтернативні види палива» до альтернативних видів твердого палива відносяться тверді побутові (папір, деревина, гофрокартон) та промислові (пластик, текстиль) відходи, які в нашій країні не переробляються і, в кращому випадку, спалюються для отримання теплової або електричної енергії [6]. Ці альтернативні палива також можна ефективно використовувати для отримання паливних брикетів з покращеною теплотворною здатністю. Можливість їх ефективного використання для промислового виробництва паливних брикетів підтверджується даними їх теплоти згоряння, що наведена в табл. 4.7.

Паливні брикети (табл. 4.7, п. 1.2, 1.4 – 1.6) із різної біологічної сировини є дешевими, однак за теплою згоряння суттєво поступаються іншим видам палив (п. 2.1-2.4), а паливні брикети на основі вугілля (п. 1.1) мають майже таку ж теплоту згоряння, що і деякі види твердих побутових відходів (п. 3.1 – 3.4). Підвищити теплоту згоряння паливних брикетів з тирси (Т) в 1,2 рази можна, наприклад, шляхом змішування її з бурим вугіллям (В) та біовугіллям (БВ) в співвідношенні $B : БВ : Т = 6 : 3 : 1$ [30]. Тобто, для підвищення теплотворної здатності паливних брикетів можуть бути використанні самі різні комбінації альтернативних палив: відходи деревообробки, паперові відходи, гофрокартон, торф, відходи переробки сланців, вугільний пил тощо [31] – [36]. Якщо такі складові невеликі за розмірами, то для підвищення ефективності згоряння їх згрудковують (агломерують, брикетують), використовуючи при цьому, крім альтернативних видів палив, органічні або неорганічні в'язучі речовини [37], [38]. В'язучі речовини повинні бути не токсичними, не дефіцитними, досить дешевими та стійкими до впливу різних атмосферних чинників. Органічні в'язучі більш технологічні, тому як при їх використанні не зменшується калорійність паливних брикетів. Найбільш поширенішими органічними в'язучими для брикетування є: лігносульфати, лігносульфонати, сульфітно-спиртова барда, меляса, карбоксиметилцеллюлоза,

епоксидні та поліефірні смоли. Брикетування із в'язучими матеріалами – найбільш універсальний процес згрудкування, який дозволяє використовувати для отримання паливних брикетів практично будь-які тверді речовини. Використання при виготовленні паливних брикетів малозатребуваної органічної сировини дає можливість не лише суттєво підвищити ефективність їх згорання, а і покращити екологічний стан довкілля [39].

Таблиця 4.7

Теплотворна здатність паливних брикетів, деяких палив та компонентів твердих побутових відходів

Найменування	Вологість, %	Нижча теплота згорання		Література
		МДж/кг	кКал/кг	
1. Паливні брикети на основі				
1.1 вугілля	–	27,00	6450	[43]
1.2 деревини	3,3	18,16	4337	[40]
	3,5	17,00	4060	[41]
1.3 торфу	–	12,10	2900	[43]
1.4 лушпиння соняху	8,3	17,20	4108	[40]
	11,3	16,60	3970	[41]
1.5 соломи злаків	7,0	16,15	3857	[40]
1.6 щепи деревної	24,8	13,70	3272	[41]
2. Деякі види палив				
2.1 Біодизель	0,0	37,30	8909	[41]
2.2 Метан (CH ₄)/м ³	0,0	50,03	11950	[43]
2.3 Деревне вугілля	–	27,26	6510	[43]
2.4 Біоетанол	0,3	26,10	6234	[41]
2.5 Деревина	10,0	< 25,0	< 5971	[42]
2.6 Солома	–	15,70	3750	[43]
3. Деякі види твердих побутових відходів				
3.1 Шкіряні вироби	–	31,1	7428	[42]
3.2 Пластик	0,0	27,4	6544	[42]
3.3 Гумово-технічні вироби	0,0	31,1	7428	[42]
3.4 Текстиль	–	27,0	6449	[42]

Паливні брикети отримували холодним згрудкуванням альтернативних видів палив (гофрокартон, деревна тирса) та пірокарбону, як твердого продукту низькотемпературного піролізу полімерних відходів, на установці, принципова технологічна схема якої наведена на рис. 4.6.

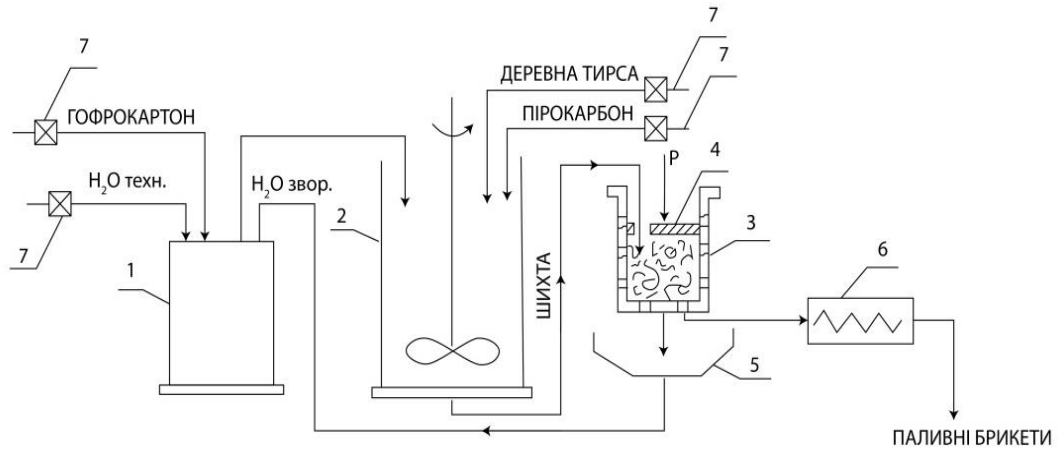


Рис. 4.6. Принципова технологічна схема виготовлення паливних брикетів пресування шихти: 1 – ємність для набухання подрібненого гофрокартону; 2 – апарат для отримання шихти з перемішуючим електроприводом; 3 – прес-форма; 4 – плунжер гідравлічного преса; 5 – ємність для збирання фільтрату; 6 – електросушарка; 7 – дозуючий пристрій

Особливістю розробленої технології отримання паливних брикетів є те, що процес згрудкування твердих вихідних компонентів проводили за температури 20 – 25 °С без додаткового нагрівання шихти. В процесі брикетування до шихти не додавали органічні або неорганічні в'язучі, що приводило б до зростання ціни на готову продукцію або зменшення калорійності самих паливних брикетів. Склад паливних брикетів формували із пірокарбону (П), гофрокартону (ГК) та тирси деревної (ТД) в різних масових співвідношеннях (зразки 1 – 3, табл. 4.8).

Для визначення економічної доцільності отримання паливних брикетів за такою технологією досліджували також зразок 4 (табл. 4.8), до складу якого входило промислове деревне вугілля «Biogrill» (м. Вінниця).

Методики отримання паливних брикетів та дослідження їх теплотворної здатності/теплоти згоряння приведені, відповідно, у підрозділах 2.5.6 та 2.5.7 даної роботи.

Механічну міцність паливних брикетів визначали за стандартною методикою: за 10 падінь ПБ з висоти 0,5 м кількість утворених частинок розміром до 5 мм склала 4,8 – 14,6 %, що відповідає показнику, наприклад, паливних

кам'яновугільних брикетів, виготовлених з використанням бітумних зв'язуючих [39]. Склад досліджених паливних брикетів типу RUF та їх теплоти згоряння наведені у табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Склад та теплоти згоряння досліджених паливних брикетів

Номер зразку	Склад паливних брикетів, %			Виміряна теплота згоряння	
	П	ГК	ТД	МДж/кг	кКал/кг
Зразок 1	40	30	30	17,9	4264,9
Зразок 2	50	25	25	18,0	4291,9
Зразок 3	60	20	20	19,8	4715,5
Зразок 4	50	25	25	21,7	5164,6

В процесі брикетування під тиском важливе значення має природа субстратів, адгезиву та структура їхньої поверхні, що забезпечує необхідну адгезію (злипання) та когезію (утворення хімічних зв'язків) між складовими компонентами субстрату та адгезива. Отримані згрудкуванням паливні брикети мали необхідні механічні властивості, що вказує на задовільну адгезію контактних поверхонь твердих тіл (пірокарбону, тирси деревної, гофрокартону) з клеєм полівінілацетат (ПВА), який використовувався при виготовленні гофрокартонних виробів. При цьому аналіз механічних, фізико-хімічних та структурних особливостей досліджених субстратів та адгезиву вказує на те, що:

– пірокарбон в першому наближенні є аналогом деревного вугілля. Це аморфний високомолекулярний продукт, що включає переважно ароматичні структури складу: «С» 80 – 92 %; «Н» 4 – 8 %; «О» 5 – 15 %. Пірокарбон після термодеструкції полімерних відходів має високу реакційну здатність відносно кисню повітря. Під час охолодження реторти до 30 – 45 °С пірокарбон за 1 год сорбує із повітря 0,5-2,0 % кисню з утворенням на твердій поверхні структурних фрагментів: –ОН та –C(=O)ОН [22], [44];

– тирса деревна складається на 40-45 % із целюлози і на 30 % із лігніну. Целюлоза є природним полісахаридом загальної формули $(C_6H_{10}O_5)_n$, лінійні нерозгалужені ланцюги якого побудовані із великої кількості залишків D-глюкопіранози, поєднаних між собою 1,4-β-глюкозидними зв'язками. Хімічні

властивості зумовлені наявністю однієї первинної та двох вторинних –ОН груп, а також ацетальними зв'язками між елементарними ланцюгами. Лігнін – природний полімер ароматичного походження, що скріплює целюлозні волокна, за будовою і хімічними властивостями суттєво відрізняється від целюлози. Вміст функціональних груп: метоксильної –ОСН₃ гідроксильних –ОН (спиртової та фенольної) в лігніні з різних видів деревини дещо різниться [45]. Відомо, що гідролізний лігнін використовується як в'язуча речовина для брикетування різних матеріалів [46], [47];

– гофрокартон (папір) – це капілярно-пористий колоїдний матеріал, який виготовляють із целюлози. В гофрокартоні між лінійними ланцюгами целюлози виникають водневі зв'язки, а між макромолекулами – сили Ван-дер-Ваальса [48];

– клей ПВА (полівінілацетат) – аморфний полімер загальної формули $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$. В промисловості випускається у вигляді водних дисперсій з концентрацією 50 – 55 %, із яких виробляють водоемульсійні клеї [49].

Наведені дані вказують на те, що використанні субстрати та адгезив мають полімерну природу та подібну або дуже близьку (гофрокартон, тирса деревна) полярність поверхні, що обумовлено наявністю гідроксильних, алкоксильних, карбоксильних та ацетильних фрагментів. Тобто, згідно з емпіричним правилом Дебройна такі поверхні утворюють між собою міцні зв'язки. Відповідно до молекулярної теорії адгезії за Мак-Лареном і Дебройном природа цих зв'язків визначається взаємодією сил Ван-дер-Ваальса, іон-дипольних та водневих зв'язків [50], [51].

З технологічного погляду важливою є перша стадія приготування вихідної шихти для брикетування. Набухання гофрокартону переводить останній у водно-колоїдну масу та водну емульсію нерозчинного у воді ПВА. Змішування такої водно-колоїдної емульсії з тирсою та пірокарбоном активує поверхню субстратів, а під час їхнього пресування забезпечує злипання твердих поверхонь та утворення хімічних зв'язків за Дебройном.

Отриманні результати калориметричного визначення теплоти згоряння зразків 1 – 3 (табл. 4.8) вказують на те, що розроблені паливні брикети мають однакову калорійність із паливними брикетами, виготовленими з деревини (п. 1.2, табл. 4.7) та в 1,15 – 1,45 рази більшу – за паливні брикети, виготовлені із іншої біомаси (п. 1.3 – 1.6, табл. 4.7), однак дещо меншу калорійність (в 1,1 рази) за паливні брикети, до складу яких входило промислове деревне вугілля (зразок 4, табл. 4.8).

Залежність теплоти згоряння паливних брикетів від вмісту пірокарбону у їхньому складі показана на рис. 4.7.

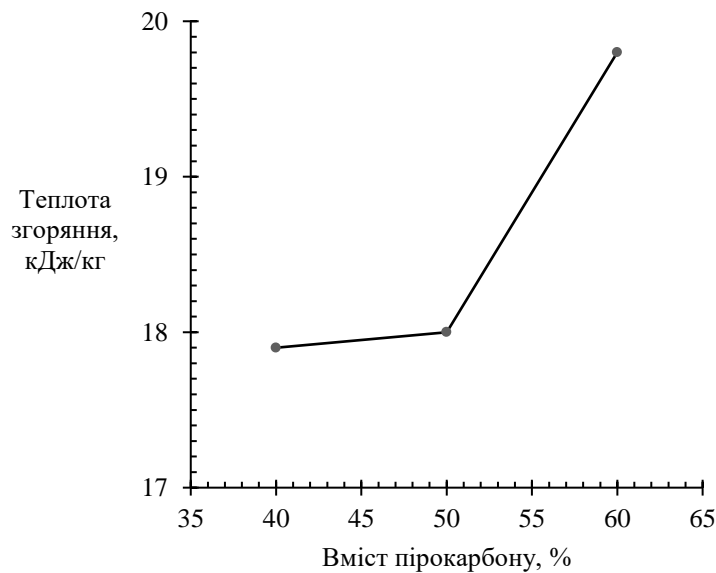


Рис. 4.7. Залежність теплоти згоряння паливних брикетів від вмісту у їх складі пірокарбону

Встановлена залежність теплоти згоряння паливних брикетів (зразки 1 – 3) від вмісту у їх складі пірокарбону, вказує на те, що:

- пірокарбон із усіх компонентів, що входили до складу паливних брикетів, має максимальну калорійність;
- теплота згоряння пірокарбону може коливатись в межах 22 – 26 МДж/кг, що майже збігається з нижчою температурою згоряння деревного вугілля, яка становить 27 МДж/кг [46].

Отримані паливні брикети можуть використовуватись як економічні, ефективні та зручні тверді види палива для локальних котлів опалення у міській та сільській місцевості, в школах, дитячих садочках та на невеликих підприємствах громадського харчування.

4.3.3 Техніко-економічне обґрунтування виробництва паливних брикетів

Техніко-економічне обґрунтування виробництва паливних брикетів (ПБ) проводили порівнюючи собівартість виробленої 1 т ПБ з вартістю товарного деревного вугілля виробництва компанії «Biogrill» (м. Вінниця)/станом на 01.01.2023р. Загальна інформація. Виробництво ПБ проводили на ділянці виготовлення брикетів з використанням ємності для набухання подрібненого гофрокартону – 1; апарата для отримання шихти з перемішувальним електроприводом – 2; гідравлічного преса – 3 та електросушарки – 6, як основного обладнання технологічного процесу (рис. 4.6). При цьому:

- основні технічні операції, які були задіяні при виробництві ПБ: диспергування, перемішування, пресування, висушування та ручне фасування готової продукції;

- основне апаратне обладнання з позначенням комерційних цін на момент проведення розрахунків, приведене в табл. 4.9;

- графік роботи: двозмінний робочий день: перша зміна 8:00 – 15:00; друга зміна 15:00 – 20:00. Кількість робочих днів 210 за рік або річний фонд робочого часу: $14 \text{ год} \times 210 = 2940 \text{ год/рік}$;

- кількість робітників: 1 зміна – 2 (апаратник та робочий гідравлічного пресу); 2 зміна – так само. Під час роботи власник підприємства виконує обов'язки начальника виробничої ділянки;

- добова потужність виробництва: 1 т/добу (210 т/рік).

Таблиця 4.9

Вартість обладнання, що використовується при виробництві паливних брикетів із пірокарбону

Обладнання	Виробник	Ціна, грн
1. Реактор-змішувач вертикальний з якірною мішалкою ($V = 2,5 \text{ м}^3$, потужність двигуна мішалки 3,0 кВт, частота обертів 50 об./хв)	ПАТ «Коростенський завод хімічного обладнання»	71500
2. Реактор для отримання шихти, вертикальний з якірною мішалкою ($V = 4,0 \text{ м}^3$, потужність двигуна мішалки 5,5 кВт, частота обертів 50 об./хв)	ПАТ «Коростенський завод хімічного обладнання»	130950
3. Гідравлічний прес МС-100 (100 кН/10 т), б/у	ООО «Альтавир»	80000
4. Конвекційна рекупераційна сушильна камера закритого типу КТУ-1; $t, ^\circ\text{C} - +80$; $V = 220 \text{ v}$; $N = 1,9 \text{ кВт}$. Розмір камери: $700 \times 720 \times 1810 \text{ мм}$. $P = 206 \text{ кг}$	ООО «Спектрум», м. Київ, UA	210000
Всього		492450

Таблиця 4.10

Матеріальний баланс виробництва 1000 кг ПБ

Завантажено			Отримано		
Найменування	Маса, кг	Масова частка, %	Найменування	Маса, кг	Масова частка, %
1. Пірокарбон	600	27,3	1. Паливні брикети:	1050	47,7
2. Гофрокартон	200	9,1	- тверда частина	1000	45,5
			- вода (5 % мас.)	50	2,2
3. Тирса деревна:	210	9,5	2. Технічна вода	1130	51,4
- деревина	200	9,1	3. Втрати:		
- вода (5 % мас.)	10	0,4	- паливні брикети	85*	-
4. Вода технічна	1190	54,1	- вода технічна	20	0,9
Всього	2200	100,0	Всього	2200	100,0

Примітки: *85,0 кг втрати (17,6 % від готової продукції паливних брикетів) пов'язані із механічними втратами на стадії пресування шихти, висушування та складування готової продукції.

Економічний ефект $E_{\text{ПБ}}$ при отриманні паливних брикетів розраховували за формулою:

$$E_{\text{ПБ}} = V_{\text{ТДВ}} - V_{\text{ПБП}}, \quad (4.3)$$

де $V_{\text{ТДВ}}$ – вартість товарного деревного вугілля (66350,0 грн за 1 т на 01.01.2023р.); $V_{\text{ПБП}}$ – вартість паливних брикетів із пірокарбону.

В свою чергу $V_{\text{ПБП}}$ розраховували за формулою:

$$V_{\text{ПБП}} = V_{\text{ОБ}} + V_{\text{КПБ}} + C_{\text{ОПБ}}, \quad (4.4)$$

де $V_{\text{ОБ}}$ – вартість обладнання наведена в табл. 4.9; $V_{\text{КПБ}}$ – вартість компонентів, що входили до складу паливних брикетів (1830,0 грн за 1 т продукції, згідно до табл. 4.11); $C_{\text{ОПБ}}$ – собівартість отримання ПБ, грн.

Таблиця 4.11

Вартість вихідних компонентів, що входили до складу ПБ при виробництві 1 т

Складові компоненти, %	Ціна, грн/кг	Кількість, кг	Ціна, грн
1. Пірокарбон	1,0	600	600,0
2. Гофрокартон	3,0	200	600,0
3. Тирса деревна (5 % вологості)	3,0	210	630,0
Всього	-	1010	1830,0

Собівартість отримання ПБ $C_{\text{ОПБ}}$ розраховували за формулою:

$$C_{\text{ОПБ}} = ЗП + СВ + V_{\text{УОБ}} + A_{\text{ОВФ}} + V_{\text{ін.}}, \quad (4.5)$$

де $ЗП$ – сума заробітної плати робітників, грн; $СВ$ – страхові внески/відрахування, грн; $V_{\text{УОБ}}$ – витрати на утримання обладнання, грн; $A_{\text{ОВФ}}$ – амортизація основних виробничих фондів, грн; $V_{\text{ін.}}$ – інші витрати, грн.

Сумарну заробітну плату робітників $ЗП$ розраховували за формулою:

$$ЗП = N \cdot C_{\text{СЕР}} \cdot T, \quad (4.6)$$

де N – кількість робітників; $C_{\text{СЕР}}$ – середньо часова тарифна ставка (апаратник – 121,75 грн/год; робітник гідравлічного пресу – 140,01 грн/год; начальник виробничої ділянки – 161,93 грн/год); T – річний фонд робочого часу, год.

$$ЗП = 1 \times 121,75 \times 2940 + 1 \times 140,01 \times 2940 + 1 \times 161,93 \times 2940 = 357945,0 + 411629,4 + 476074,2 = 1\,245\,648,60 \text{ грн/рік.}$$

Відрахування з фонду заробітної плати (страхові внески) $СВ$ розраховували за формулою:

$$СВ = ЗП \times П, \quad (4.7)$$

де $П$ – відсоток відрахувань, % (21 %).

$$СВ = 1\,245\,648,60 \times 0,21 = 261\,586,2 \text{ грн.}$$

Витрати на утримання обладнання $V_{\text{УОБ}}$ розраховували з формулою:

$$V_{\text{УОБ}} = V_{\text{ОБ}} \times 0,1 \quad (4.8)$$

$$V_{\text{УОБ}} = 441000,0 \times 0,1 = 44100,0 \text{ грн.}$$

Інші витрати $V_{\text{ін.}}$ розраховували за формулою:

$$V_{\text{ін.}} = 3П \times 0,03 \quad (4.9)$$

$$V_{\text{ін.}} = 1\,245\,648,6 \times 0,03 = 37369,5 \text{ грн.}$$

Амортизацію основних виробничих фондів $A_{\text{ОВФ}}$ розраховували за формулою:

$$A_{\text{ОВФ}} = V_{\text{ОБ}} \times H_{\text{АВ}}/100, \quad (4.10)$$

де $H_{\text{АВ}}$ – норма амортизаційних відрахувань, %.

Норма амортизаційний відрахувань $H_{\text{АВ}}$ розраховувались за формулою:

$$H_{\text{АВ}} = 100/n, \quad (4.11)$$

де n – термін експлуатації виробничих фондів, роки (10 років).

$$H_{\text{АВ}} = 100/10 = 10 \text{ \%}.$$

$$A_{\text{ОВФ}} = V_{\text{ОБ}} \times 10/100 = 441000,0 \times 10/100 = 44100 \text{ грн.}$$

Тоді за формулами (4.5), (4.4) та (4.3) отримуємо:

$$C_{\text{ОПБ}} = 1\,245\,648,6 + 261586,2 + 44100,0 + 37369,5 = 1\,588\,704,3 \text{ грн}$$

$$V_{\text{ПБП}} = 441000,0 + 1830,0 \times 210 + 1\,588\,704,3 = 2\,031\,534,3 \text{ грн.}$$

$$E_{\text{ПБ}} = 66350,0 \times 210 - 1830,0 \times 210 = 13\,933\,500,0 - 384300,0 = 13\,549\,200,0 \text{ на } 210 \text{ т.}$$

Економічний ефект на 1 т паливних брикетів становить 64520,0 грн.

Термін окупності ТО розраховували за формулою:

$$ТО = V_{\text{ПБП}}/E_{\text{ПБ}} \quad (4.12)$$

$$ТО = V_{\text{ПБП}}/E_{\text{ПБ}} = (2\,031\,53,3 \times 12)/13\,549\,200,0 = 1,79 \approx 2 \text{ місяці.}$$

Таким чином, проведені техніко-економічні розрахунки використання пірокарбону при виробництві паливних брикетів вказують на доцільність та економічну перспективність виробництва зазначеної нової продукції.

4.4 Висновки до 4 розділу

1. Досліджена та обгрунтована можливість використання отриманої піролізної рідини як складової компонентів альтернативних бензинових та дизельних палив для ДВЗ.

2. Досліджена та обгрунтована можливість ефективного використання отриманої газової суміші як альтернативного пально в газових печах. Запропоновані галузі ефективного використання отриманих паливних брикетів та

газової суміші, зокрема, для локальних котлів опалення у міській та сільській місцевості, в школах, дитячих садочках та на невеликих підприємствах громадського харчування.

3. На принципах «зеленої хімії» та циклічної економіки запропонована загальна інтегрована схема отримання пластичних мастил спеціального призначення з використанням промислових відходів інших виробництв.

4. Розроблено технологію отримання нових N, S-вмісних пластичних мастил спеціального призначення, досліджено їх навантажувальні та антифрикційні властивості. Встановлено, що розроблені пластичні мастила за антифрикційними властивостями в 1,25 – 1,45 рази перевищують промислове мастило Консталін-1 та можуть ефективно використовуватись в роботі промислових машин і механізмів.

5. Розроблено технологію низькотемпературного виробництва паливних брикетів шляхом пресуванням отриманої шихти з послідуочим їх висушуванням в природніх умовах. Показано, що використання суміші гофрокартону, пірокарбону та тирси деревної в кількості 40 – 60 % мас. дозволяє отримати висококалорійні паливні брикети.

6. Встановлено, що максимальну теплоту згоряння (4715,5 кКал/кг) мають паливні брикети, що містять пірокарбон, гофрокартон та тирсу деревини у співвідношенні 6 : 2 : 2.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, К. Ю. Гура, та А. П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів», *Вісник ВПІ*, № 4, с. 7-19, Серп. 31, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>.

[2] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, та О. С. Худоярова, «Каталіз низько-температурного піролізу полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, вип. 5, с. 27-37, Жовт. 29, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-158-5-27-37>.

[3] P. Palmay, C. Haro, I. Huacho, D. Barzallo, and J. C. Bruno, “Production and analysis of the physicochemical properties of the pyrolytic oil obtained from pyrolysis of different thermoplastics and plastic mixtures”, *Molecules*, vol. 27, iss. 10, pp. 3287, May 20, 2022. Doi: 10.3390/molecules27103287.

[4] Ю. М. Гаврилюк, та А. Т. Хасанов, «Аналіз технології виготовлення виробів із поліетилену методом литва під тиском» *Вісник КНУ імені Михайла Остроградського*, вип. 6(65), част. 1, с. 89-91, 2010.

[5] A. Ranskiy, O. Gordienko, H. Sakalova, T. Sydoruk, and T. Titov, “Complex Sorption Treatment of Industrial Waste and Production of Plastic Lubricants”, *Ecolog. Eng. Environ. Technol.*, vol. 24, № 3. pp. 54-59, Mar. 01, 2023. <https://doi.org/10.12912/27197050/159628>.

[6] А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, Є. О. Євдокименко, «Альтернативна енергетика: отримання паливних брикетів із пірокарбону термодеструкції полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, № 1, с. 13-20, 2023. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-166-1-13-20>.

[7] A. López, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, A. Adrados, and A. Aranzabal, “Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud”, *App. Catal. B: Env.*, vol. 104, iss. 3-4, pp. 211-219, May. 18, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.030>.

[8] S. Budsareechai, A. J. Hunt, and Y. Ngernyen, “Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines”, *RSC Advances*, vol. 9, pp. 5844-5857, Fer. 18, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8RA10058F>.

[9] R. Kuncser, M. Paraschiv, M. Tazeroyt, and I. Belletere, “Liquid fuel recovery through pyrolysis of polyethylene waste”, *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 9, no. 10, pp. 1371-1374, Oct. 2010. Doi: 10.30638/eemj.2010.180.

[10] G. K. Roy, B. Kumar, and S. Jha, “Chromatographic study of the recovered gases from hydrolytic de-polymerization of LDPE, MDPE and HDPE mix type of waste polyethylene”, *Appl. Petrochem Res.*, no. 6, pp. 65-72, Nov. 18, 2016. Doi: 10.1007/s13203-015-0138-6.

[11] Б. В. Коріненко, та А. П. Ранський, «Альтернативна енергетика: отримання синтез-нафти при піролізній переробці поліпропіленових відходів», *Вісник ВПІ*, вип. 2, с. 6-14, Трав. 04, 2023. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-167-2-6-14>.

[12] A. F. Anene, S. B. Fredriksen, K. A. Sætre, and L.-A. Tokheim, “Experimental Study of Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste Components”, *Sustainability*, vol. 10(11), pp. 3979, Oct. 31, 2018. <https://doi.org/10.3390/su10113979>.

[13] A. K. Panda, “Thermo-catalytic degradation of different plastics to drop in liquid fuel using calcium bentonite catalyst”, *Int J Ind Chem*, vol. 9, pp. 167-176, Jun. 18, 2018. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0147-2>.

[14] A. P. Ranskiy, O. S. Khudoyarova, O. A. Gordienko, T. S. Titov & R. D. Kryklyvyi “Regeneration of Sorbents Mixture After the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks”, *J. Water Chem. Technol.*, vol. 41, no. 5, pp. 318-321, Dec. 06, 2019. <https://doi.org/10.3103/S1063455X19050084>.

[15] О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, та Р. Д. Крикливий, «Знесірчення промислових сульфідно-лужних розчинів сумішевими сорбентами», *Вісник ВПІ*, № 1, с. 13-22, Лют. 2020. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2020-148-1-13-22>.

[16] O. Khudoyarova, O. Gordienko, T. Sydoruk, T. Titov, R. Petruk, and S. Prokopchuk, “Adsorptive desulfurization of sewage of industrial production”, *Environ. problems*, vol. 5, № 2, pp. 102-106, Apr. 26, 2020. <https://doi.org/10.23939/ep2020.02.102>.

[17] О. С. Худоявора, О. А. Гордієнко, Т. І. Сидорчук, Т. С. Тітов, та А. П. Ранський, «Модифікація поверхні сумішевих сорбентів в сульфід-іонами для очищення гальванічних промислових вод процесу мідніння», *Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, № 2, с. 36-46, 2020. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208054>.

[18] О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, та О. В. Петров, «Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних олив», *Патент 146975 Україна: МПК (2021.01), C10M 175/02 (2006.01), C01B 32/00, B01J 20/34 (2006.01)*. № u202007009, 31.03.2021.

[19] O. Khudoyarova, A. Ranskiy, B. Korinenko, O. Gordienko, T. Sydoruk, N Didenko, and R. Kryklyvyi, “Integration of Technological Cycles of Industrial Waste Processing”, *J. Ecol. Eng.*, vol. 22, iss. 6, pp. 209-214, 2021. <https://doi.org/10.12911/22998993/137821>.

[20] А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, О. С. Худоярова, та Р. Д. Крикливий, «Композиційні матеріали та консистентні мастила з підвищеними трибологічними властивостями» на *VI-ої Міжнар. конф. Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій*, Вінниця, 2018, с. 61-62.

[21] J. Guardia-Valenzuela, A. Bertarelli, F. Carra, N. Mariani, S. Bizzaro, and R. Arenal, “Development and properties of high thermal conductivity molybdenum carbide – graphite composites”, *Carbon*, vol. 135, pp. 72-84, Aug. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.010>.

[22] О. С. Худоярова, «Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів.» дис. канд. техн. наук, спец. 05.17.21 «Технологія водоочищення», Вінниця, 2021.

[23] О. О. Чуйко, О. О. Чуйко, та В. А. Тьортих, «Дослідження взаємодії моноетаноламіну з поверхнею кремнезему методом ІЧ-спектроскопії», *Укр. Хім. Журнал*, т. 37, № 1, с. 35-39, 1971.

[24] О. М. Швед, Ю. М. Беспалько, та М. А. Сінельникова, *Теорія електронних зміщень в органічних молекулах: навч. посібник*. Вінниця, Україна: ДонНУ, 2015.

[25] Кабінет Міністрів України, «Про схвалення Енергетичної стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність». Розпорядження від 18 серпня 2017 р. № 605-р, [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.kmu.gov.ua/npras/250250456>.

[26] Державна служба статистики України, Енергоспоживання на основі відновлюваних джерел за 2007 – 2021 роки. [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://ukrstat.gov.ua/operativ/menu/menu_u/energ.htm.

[27] І. М. Кучерява, і Н. Л. Сорокіна, «Відновлювана енергетика в світі та Україні станом на 2019 р. – початок 2020 р.», *Гідроенергетика України*, № 1-2, с. 38-44, 2020.

[28] Г. Гелетуха, «Глобальні перспективи біоенергетики», *Економічна правда*, Верес. 01, 2021. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.epravda.com.ua/columns/2021/09/1/677373/>.

[29] Біоенергетична асоціація України UABIO, Стратегія розвитку біоенергетики в Україні. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://uabio.org/bioenergy-transition-in-ukraine/>.

[30] I. P. Ivanov, and N. V. Chesnokov, “Use of binders based on sawdust and biomodified brown coal to produce fuel briquettes”, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, vol. 3, №. 8, pp. 430-438, Sept. 2015. <http://dx.doi.org/10.17516/1998-2836-2015-8-3-430-438>.

[31] M. A. Brand, R. C. Jacinto, R. Antunes, and A. B. D. Cunha, “Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing”, *Renew. energy*, vol. 111, pp. 116-123, Oct. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.084>.

[32] N. I. Buravchuk, and O. V. Guryanova, “Technology for the Joint Briquetting of Waste Coal and Sawdust”, *Solid Fuel Chem.*, vol. 52 (5), pp. 308-312, Sept. 2018. <https://doi.org/10.3103/S0361521918050038>.

[33] S. D. Fazylov, et al., “Briquetting of coal-slurry mixed with wood sawdust pellets”, *Bulletin of National Academy of Sci-ences of the Republic of Kazakhstan*, vol. 3, pp. 94-99, Mar. 2017.

[34] Ю. Ф. Снежкін, Д. М. Корінчук, Л. Й. Воробйов, і О. О. Хавін, «Розробка енергоефективного палива на торф'яній основі», *Пром.теплотехн.*, т. 28, № 2, с. 41-45, 2006.

[35] O. Ozbakir, S. Koltka, and E. Sabah, “Modeling and optimization of fine coal beneficiation by hydrocyclone and multi-gravity separation to produce fine lignite clean coal”, *Part. Sci. Technol.*, vol. 35, iss. 6, pp. 712-722, 2017. <https://doi.org/10.1080/02726351.2016.1194351>.

[36] M. A. Garrido, J. A. Conesa, and M. D. Garcia, “Characterization and Production of Fuel Briquettes Made from Bio-mass and Plastic Wastes”, *Energies*, vol. 10, iss. 7, pp. 850, 2017. <https://doi.org/10.3390/en10070850>.

[37] В. О. Смирнов, П. В. Сергєєв, і В. С. Білецький, *Технологія збагачення вугілля: навчальний посібник*. Донецьк, Україна: Східний видавничий дім, 2011.

[38] C. A. I. Raju, K. Ramya Jyothi, M. Satya, and U. Praveena, “Studies on development of fuel briquettes for household and industrial purpose,” *Int. J. Res. Eng. Technol.*, vol. 3, iss. 2, pp. 54-63, Feb. 2014. <http://dx.doi.org/10.15623/ijret.2014.0302011>.

[39] V. Y. Bazhin, V. B. Kuskov, Ya. V. Kuskova, “Problems of using unclaimed coal and other carbon-containing materials as energy briquettes”, *Ugol*, № 4, с. 50-54, Apr. 2019. <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2019-4-50-54>.

[40] З. А. Бурова, Л. Й. Воробйов, та Р. В. Сергієнко, «Калориметричний аналіз якості паливних брикетів та пелет» на *Intellectual potential of the xxi century '2016*. Nov. 15-22, 2016 Доступно: <https://www.sworld.com.ua/index.php/technical-sciences-m216/innovative-technologies-m216/28457-m216-193>.

[41] З. А. Бурова, та Л. Й. Воробйов, «Калориметричний аналіз твердого та рідкого біопалива» на *Intellectual potential of the xxi century '2016*. Nov. 15-22, 2016 Доступно: <https://www.sworld.com.ua/konfer42/169.pdf>.

[42] O. Sigal, S. Krikun, N. Pavliuk, I. Satin, S. Plashykhin, D. Kirzhner, M. Semeniuk and H. Kamenkov, “A research on the amount of heat produced during combustion of mixed municipal solid waste in Kiev city”, *Thermoph. Therm. Power Eng.*, vol. 39, no. 3, pp. 78-84, Jun. 20, 2017. Doi: 10.31472/ihe.3.2017.12.

[43] Порівняльна характеристика деяких видів палива. [Електронний ресурс]. Доступно: <https://bioopt.com.ua/ua/a240346-sravnitel'naya-harakteristika-nekotoryh.html>.

[44] H. Kienle, and E. Bäder, “Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung”, *Starch*, vol. 33, iss. 2, pp. 70, 1981. <https://doi.org/10.1002/star.19810330212>.

[45] J. Huang, S. Fu, and L. Gan, *Lignin Chemistry and Applications*, Chemical Industry Press, Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04708-3>.

[46] А. В. Павличенко, О. А. Гайдай, В. Е. Фірсова, і Т. В. Лампіка, «Оптимізація фізико-механічних параметрів паливних продуктів, отриманих при переробці відходів вугільної галузі», *Збірник наукових праць національного гірничого університету*, № 63, с. 88-97, 2020. <https://doi.org/10.33271/crpnmu/63.088>.

[47] Я. В. М'яновська, Ю. С. Пройдак, Л. В. Камкіна, і Р. В. Анкудінов, «Механічне подрібнення компонентів силіко-марганцевої шихти для підвищення показників відновлювальності», *Суч. проблеми металургії*, № 23, с. 63-82, 2020. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2020.01.07>.

[48] І. В. Солтис, І. О. В. Дуболазов, *Видавничо-поліграфічні матеріали. Ч. 1. Друкарський папір та картон*. Чернівці. Україна: Чернівецький нац. ун-тет, 2021.

[49] І. О. Савченко, і В. Г. Сиром'ятніков, «Промислові полімери» та «Основи технології виробництва полімерних матеріалів», навч. посіб. до дисципліни та практикумів для студентів хімічного факультету, Київ, Україна: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2012.

[50] A. D. McLaren, “Adhesion and Adhesives”, *Journal of Society of Chemical Industry, New York: J. Wiley and Sons*, 1954.

[51] N. Debroyn, “Some adhesion issues,” *Khimiya i tekhnologiya polimerov*, № 6, 1961.

РОЗДІЛ 5

КОМПЛЕКСНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ ТА ОТРИМАННЯ НОВОЇ ПРОДУКЦІЇ ПІРОЛІЗНОЇ ПЕРЕРОБКИ

В роботі [1] показано, що використання термічних методів переробки побутових та промислових відходів, включаючи і пластик дозволяє, зменшити їх об'єм та знизити негативний вплив на довкілля. Із існуючих технологічних процесів переробки відходів перспективним є використання низькотемпературного піролізу. Характеристика деяких працюючих піролізних установок наведена у табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Систематизація технологій піролізного знешкодження промислових та побутових відходів

№ п/п	Вид відходів	Обладнання	Потужність, т/добу	Поточні продукти, що утворюються	Система очищення газів	Генерація енергії
1	2	3	4	5	6	7
1	Газо-, нафтодобування: нафтошлаки, відходи буріння	Промислова установка УДК-2/реактор без доступу O ₂ повітря	19,2 – 36,0	Піролізні рідина, газ, пісок	Фільтри для піролізних газів	Додатковий блок регенерації тепла і вироблення електроенергії
2	Гумотехнічні, полімерні	Промислова установка FORTRAN-2/ретортна піч	8,28	Піролізні вуглець та масло, металевий корд	Відсутнє	Відсутня
3	Нафтові шлаки	Дослідний зразок технічної переробки шлаків	7,20	Рідкі вуглеводні, пісок, гравій	Скруббер	Теплова енергія у вигляді гарячої води
4	ТПВ, гума, пластмаса, органічні та медичні відходи	Промислова установка ЕКОМАШ-01/комплекс ЕсоMachine AMR-100/шахтний вертикальний реактор	6,00	Піролізні рідина, газ та зола/сажа	3-х ступеневе очищення газу	Генераторний газ для газопоршневого газогенератора
5	Гума, ганчір'я	Промислова установка УПОР-1ш/реактор	6,00	Піролізне паливо, металобрухт, зола	Ц/б сепаратор, аерозолей	Відсутня
6	Гумотехнічні виробы, шини	Промислова установка УТД-1/реактор без доступу O ₂ повітря	2,40	Піролізне паливо, металобрухт, зола	Фільтри очищення газів	Додатковий блок регенерації тепла і вироблення електроенергії

Продовження табл. 5.1

1	2	3	4	5	6	7
7	ТПВ, водозабезпечення та водовідведення; СОЗ*; ядохімікати с/г; ПВХ; нафтопродукти; «хвости» ТПВ, біологічні та медичні відходи; харчові відходи	Промислова установка інсінератор «Мюлерр» С.Р.50/високотемпературний піролізер в камерній печі	1,20	Зола від спалювання	Камера допалювання газів, «суше» очищення газів (солі Са та АВ)	Теплова енергія для нагрівання води
8	Полімерні відходи ТПВ	Промислова установка/ретортна обертова піч ТОВ «Терміон – Плюс» (м. Малин, Житомирська обл.)	10,0	Піролізна рідина, газ, пірокарбон	Відсутня	Внутрішнє споживання для обігріву роторної печі

Примітки: *СОЗ – стійкі органічні забруднювачі.

Так, переробці підлягали, як правило, промислові відходи з використанням піролізних установок періодичної дії (реактори, реторти, вертикальні або горизонтальні роторні печі), які працювали в інертній атмосфері або без доступу кисню повітря. Продуктами піролізу була піролізна рідина, газова суміш, пірокарбон. Впровадження додаткових блоків до загальної технології переробки відходів дозволяло регенерувати тепло або виробляти електроенергію.

Наведені у табл. 5.1 дані показують, що піролізні установки працюють практично за однаковими технологічними рішеннями. Відмінність процесу може стосуватись реакторного або іншого конструкторського рішення. Піролізна установка, що використовувалась нами при дослідженні термічної переробки полімерних відходів, є класичною пілотною установкою, що дозволяє:

- перевірити отримані раніше дані лабораторних досліджень піролізної переробки промислових та побутових органічних відходів, включно і полімерні;
- дослідити та оптимізувати технологічні параметри термічної переробки полімерних відходів різного типу, включно і їх різних сумішей;
- дослідити дію каталізаторів процесу термолізу полімерних відходів, перш за все, природнього походження.

5.1 Розробка технології переробки полімерних відходів з отриманням піролізної рідини, газової суміші та пірокарбону

В даному розділі наведено результати практичного впровадження виконаних в дисертації теоретичних та експериментальних досліджень з термічної та каталітичної переробки полімерних відходів (ПП, АБС-пластик, ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % + $MgCl_2$ 2,8 % мас.). Розроблено технологічну схему піролізної переробки полімерних відходів з отриманням піролізної рідини, газової суміші та пірокарбону (рис. 5.1) [2] – [4].

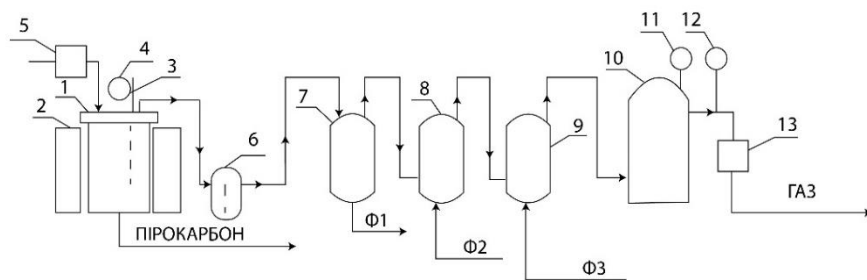


Рис. 5.1. Технологічна схема дослідно-промислової установки піролізу полімерних відходів: 1 – реактор піролізу; 2 – електронагрівальна піч; 3 – хромель-алюмелева термопара; 4, 11 – манометри; 5 – дозатор пластикових відходів; 6 – гідрозатвір; 7, 8 – теплообмінники-конденсатори; 9 – конденсатор-газовідділювач; 10 – газгольдер; 12 – газовий лічильник; 13 – компресор

Установка термодеструкції полімерних відходів складається з реактора-піролізера – 1, блока розділення газорідинної суміші – 7, 8, 9 та газгольдера – 10 із супутнім обладнанням для безпосереднього використання споживачем газової суміші. При цьому необхідно відмітити, що головним елементом установки є реактор-піролізер, основні технологічні характеристики та умови експлуатації

якого наведені у табл. 5.2, а сам процес термодеструкції полімерних відходів проходив в робочому інтервалі температур 250 – 410 °С.

Таблиця 5.2

Технічні характеристики та умови експлуатації дослідно-промислової установки/піролізера термодеструкції полімерних відходів

Найменування показника	Значення
1. Технічні характеристики	
Матеріал реактора-піролізера	Сталь Ст5
Висота реактора, мм	1600
Зовнішній діаметр реактора, мм	900
Товщина стінки реактора, мм	6
Діапазон робочих температур піролізера, °С	250 – 650
Діапазон робочих тисків піролізера, МПа	0 ÷ 2
Маса реактора, кг	100
Потужність, що споживається кВт	не більше 3,5
Режим роботи	періодичний
2. Умови експлуатації	
Живлення - мережа перемінного струму:	
- напруга, В	220 – 230
- робоча частота, Гц	50 – 60
Температура навколишнього середовища, °С	+5 ÷ +45
Відносна вологість повітря при 25 °С, %	не більше 80
Атмосферний тиск:	
- мм рт. стовпчика	630 ÷ 800
- кПа	84 ÷ 107

При цьому, необхідно зазначити, що сталевий реактор (Ст5, $V = 150 \text{ дм}^3$) нагрівався в електронагрівальній печі за допомогою трьох 220 вольтових нагрівальних тенів. Температуру процесу та надлишковий тиск в реакторі контролювали за допомогою, відповідно, блока регулювання температури (типу ОВЕН УКТ38 – вимірювач 8-ми каналний з аварійною сигналізацією), термопари (ТЕРА ТХА 1-3) та манометра (ДМ 05100, радіальний, 0 – 250 мПа, кл. 1.0). Швидкість нагрівання, зазвичай, визначалась типом полімерної суміші, що підлягала термічній переробці. Кількість електричної енергії, що була витрачена на нагрівання, визначалась показниками лічильника (трифазного індукційного одностарифного електролічильника СА4-І678), а кількість газової суміші, що утворилась, – мембранним газовим лічильником (Metrix UG6). Парогазова суміш продуктів термолізу полімерних відходів конденсувалась послідовно у

теплообміннику-конденсаторі п. 7 (рис. 5.1, Ф. 1 – важка фракція, зазвичай темно-коричневого кольору), теплообміннику-конденсаторі п. 8 (рис. 5.1, Ф. 2 – середня фракція, зазвичай коричневого або світло-коричневого кольору) та конденсаторі-газовідділювачі п. 9 (рис. 5.1, Ф. 3 – легка фракція жовтого кольору), склад яких підлягав хроматографічному контролю (хроматограф «Agilent Technologies 7890 A», США). Після кожного досліду реактор охолоджувався до температури 30 – 35 °С, від’єднувалась кришка реактора, а пірокарбон, що утворився, вивантажувався ручним способом та зважувався на технічних електронних вагах ВТА-60/15-73 (ТОВ «Компанія Уніпро», Україна).

Наведена схема (рис. 5.1) функціонує наступним чином. Підготовлену однорідну фракцію пластику зважують на технічних вагах (п. 5) та щільно упаковують в реактор-піролізер періодичної дії (п. 1), що має азбестову прокладку-ущільнювач та болтове з’єднання із кришкою реактора. Після герметизації реактор кран-балкою поміщають у електронагрівальну піч (п. 2) та нагрівають електротенами, які вертикально (та горизонтально) вмонтовані у корпус печі. Початок і кінець процесу термодеструкції полімерів фіксують візуально по виділенню газової суміші у гідрозатворі п. 6. При цьому температуру процесу регулюють термопарою п. 3, а невеликий надлишковий тиск в реакторі та системі в цілому фіксують, відповідно, манометрами п. 4 та п. 11. Під час проведення піролізу (0,5 – 1,0 год) зливають піролізну рідину, що конденсувалась, із теплообмінника п. 7 (Ф. 1 – тяжка фракція), теплообмінника п. 8 (Ф. 2 – середня фракція) і конденсатора-газовідділювача п. 9 (Ф. 3 – залишкова, легка фракція). Піролізний газ, що утворився збирається у газгольдері п. 10 і при необхідності може закачуватись компресором п. 13 в балони для конкретного споживача. Піролізна рідина/синтез-нафта (Ф. 1 + Ф. 2 + Ф. 3) може використовуватись як пічне паливо або як вихідна сировина (Ф. 2 + Ф. 3) для ректифікації та виробництва палив для ДВЗ. При закінченні процесу, охолодженні та розвантажуванні реактора пірокарбон може успішно використовуватись у виробництві паливних брикетів.

У табл. 5.3 наведено зведені експериментальні дані по піролізній переробці досліджених нами полімерних відходів, а вплив температури, як одного із визначальних факторів термодеструкції полімерних відходів – на рис. 5.2.

Таблиця 5.3

Умови проведення термічної деструкції досліджених полімерних відходів

Зразок	Склад полімерних відходів, %	Температура процесу, °С*		Надлишковий тиск в реакторі, атм		Час, год	Каталізатор
		початок	кінець	min	max		
Ф-2	поліпропілен, 100	250	412	0,20	0,25	3,5	-
Ф-7	АБС-пластик, 100	250	412	0,15	0,40	4,4	-
Ф-10	ПЕНЦ, 50 + ПЕВЦ, 50 + MgCl ₂ · 6H ₂ O	290	400	0,10	0,40	2,5	MgCl ₂ · 6H ₂ O **
Ф-12	ПЕНЦ, 50 + ПЕВЦ, 50	240	395	0,10	0,48	3,5	-

Примітки: *температурний діапазон піролізу для досліджених полімерних відходів в якому утворення синтез-нафти рідкої фракції складає 80 – 85 % мас.; **природний мінерал бішофіт з вмістом MgCl₂ · 6H₂O 2,83 % мас.; процес піролізу проводили при атмосферному тиску 733 – 750 мм рт. ст. та температурі повітря (+7) ÷ (+14) °С.

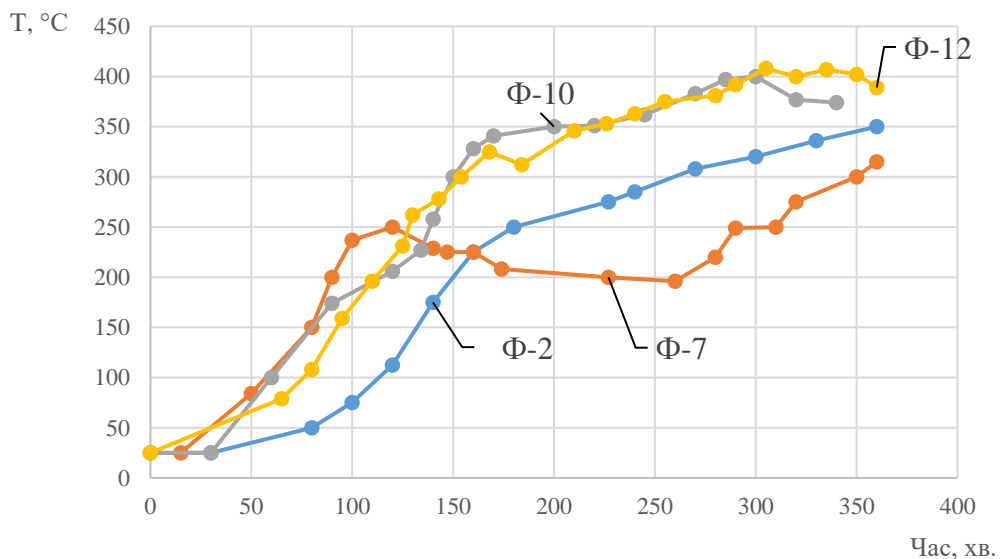


Рис. 5.2. Залежність температури термодеструкції досліджених полімерів (зразки Ф-2 – Ф-12) від часу процесу

Наведена графічна залежність зміни температури деструкції досліджених полімерних відходів від часу (рис. 5.2) підтверджує відмічену нами раніше

особливість переробки полімерних відходів відносно того, що полімери для яких характерні подібні структурні та фізико-хімічні властивості будуть мати однакову закономірність їх термічної деструкції. Для ПЕНЩ + ПЕВЩ (зразки Ф-10, Ф-12) та для ПП (зразок Ф-2) графіки ідентичні або дуже подібні, тоді як графік для АБС-пластика (Ф-7) має суттєві відмінності. Очевидно, що у випадку утворення сополімерів (акрілонітрила, бутадієна, стірола), їх термодеструкція проходить по більш складному механізму, що відмічається у роботі [5].

Аналізуючи встановлені умови проведення термічної деструкції досліджених полімерних відходів (табл. 5.3), можна констатувати, що ефективна переробка полімерних відходів однакової або близької хімічної будови (Ф-2, Ф-12) проходять в температурному інтервалі 240 – 412 °С протягом 3,5 годин. Використання каталізатора $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Ф-10) дозволяє ефективно переробляти суміші відходів ПЕВЩ 50 % + ПЕНЩ 50 % в дещо більш вузькому температурному інтервалі 290 – 400 °С та скоротити загальний час піролізу в 1,4 рази. Переробка АБС-пластику (Ф-7) проходить в температурному інтервалі 250 – 412 °С найдовше, протягом 4,4 годин, а сам хімічний склад піролізної рідини значно складніший ніж у випадку дослідження зразків Ф-2, Ф-10 та Ф-12.

5.2 Розробка технології використання пірокарбону у складі нових N-, S-вмісних пластичних мастил (Блок Б)

З використанням основних принципів циркулярної економіки [1] та з врахуванням високих експлуатаційних властивостей пірокарбону [6], нами розроблена технологія отримання нових N-, S-вмісних пластичних мастил до складу яких входив отриманий при піролізній переробці полімерних відходів пірокарбон [7], [8]. Технологія одержання пластичного мастила, що наведена на рис. 5.3, виступає додатковим блоком (Блок Б) до головної технології піролізної переробки полімерних відходів (рис. 5.1). Введення додаткових блоків до головної технології піролізної переробки полімерних відходів дозволяє більш раціонально

та технологічно використовувати отримані альтернативні джерела енергії в єдиному виробничому циклі.

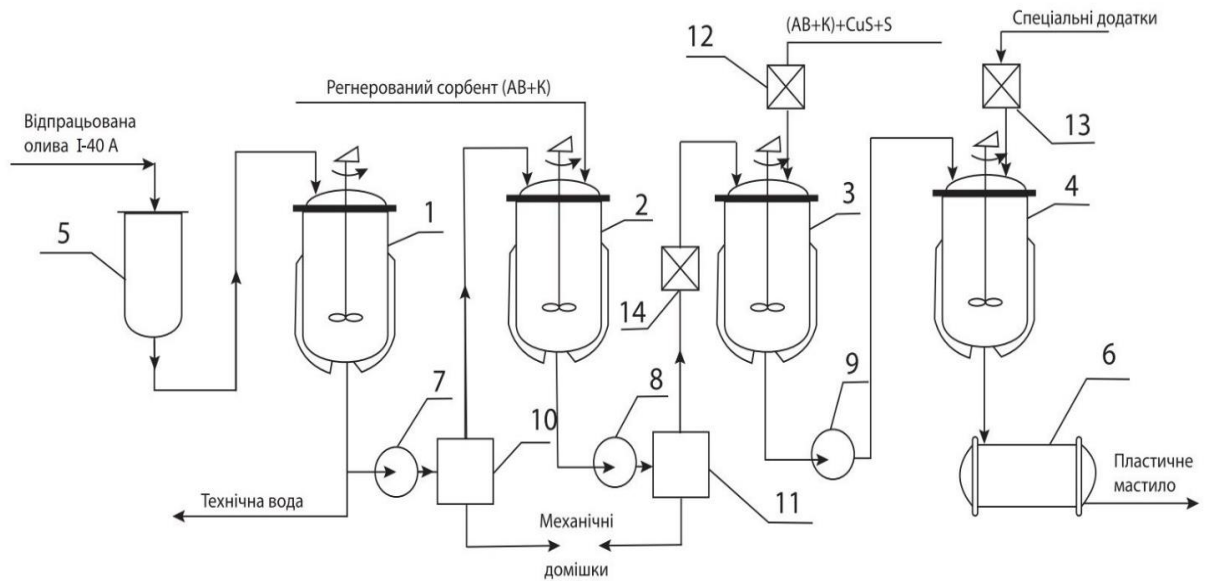


Рис. 5.3. Технологічна схема регенерації індустріальної оливи І-40А та одержання пластичного мастила (Блок Б): 1 – реактор очищення оливи І-40А; 2 – реактор-змішувач; 3, 4 – реактори-диспергатори; 5 – ємність для відпрацьованої оливи І-40 А; 6 – ємність для пластичного мастила; 7, 8, 9 – насоси; 10, 11 – фільтри; 12, 13, 14 – дозатори для рідких та сипучих продуктів

Наведена схема (рис. 5.3) функціонує наступним чином. Відпрацьована олива І-40А із ємності п. 5 подається в реактор п. 1 для розділення води від оливи. Реактор має електромеханічний перемішувач та нагрівну оболонку для подачі теплоносія та нагрівання водно-оливної суміші до температури 55 – 60 °С. Після відділення води та механічних домішок олива І-40А подається відцентрованим насосом п. 7 через фільтр п. 10 в реактор-змішувач п. 2 для її сорбційного очищення регенованим сумішевим сорбентом (АВ + К). Після адсорбції очищена олива І-40А жовтого кольору подається відцентрованим насосом п. 8 через фільтр п. 11 та дозатор п. 14 в реактор-диспергатор п. 3. В реактор-диспергатор п. 3, окрім дозованої кількості базової оливи І-40А, через дозатор п. 12 послідовно додають розраховану кількість Констаніна-1, полісульфіда купруму(ІІ) загальної формули CuS^x , борорганічний додаток та

пірокарбон. Гомогенізацію, як правило, проводили при 40 – 45 °С протягом 30 – 40 хв. Однорідну суміш відцентрованим насосом п. 9 подавали в реактор-диспергатор п. 4, а також через дозатор п. 13 розраховану кількість додатків спеціального призначення. Температуру підвищували до 70 – 75 °С та перемішували суміш до повної її гомогенізації. Кінцевий продукт – нові N, S-вмісні пластичні мастила подавали в ємність п. 6.

5.3 Розробка технології використання пірокарбону у складі паливних брикетів (Блок В)

На основі отриманих експериментальних та теоретичних досліджень нами була розроблена технологія одержання паливних брикетів до складу яких входив пірокарбон, як продукт піролізної переробки полімерних відходів (рис. 5.4), [6]. Основне технологічне обладнання складалось із двох реакторів, механічного або електромеханічного фільтр-преса та електросушарки, а сам процес проводили без нагрівання та додаткового введення зв'язуючих компонентів. Наведена схема (рис. 5.4) функціонує наступним чином.

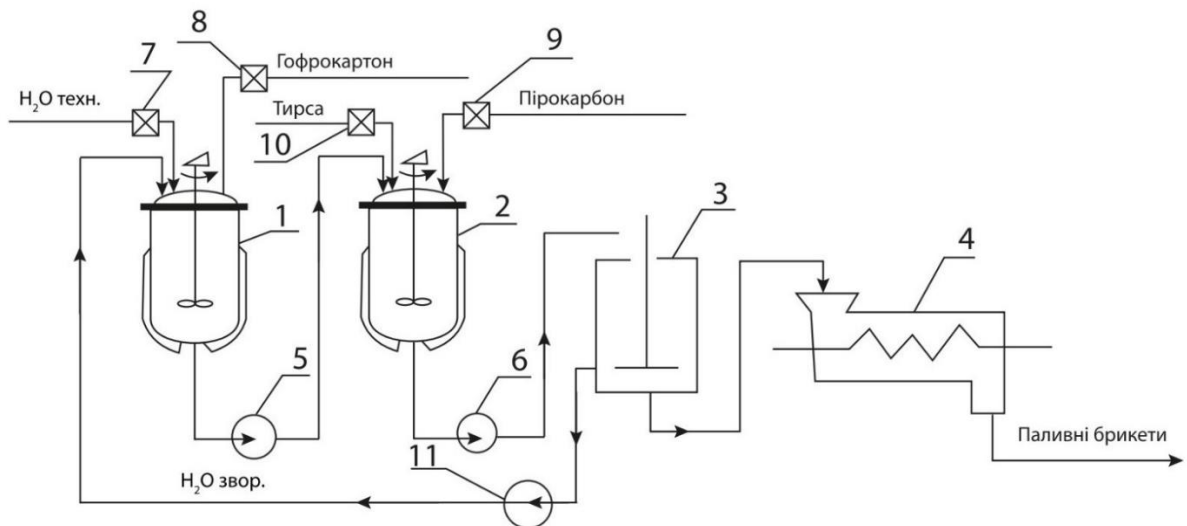


Рис. 5.4. Технологічна схема одержання паливних брикетів: 1 – реактор утворення водно-гофрованої колоїдної суміші; 2 – реактор-диспергатор; 3 – механічний або електричний фільтр-прес; 4 – електросушарка; 5, 6, 11 – насоси; 7, 8, 9, 10 – дозатори для технічної води та сипучих продуктів

В реактор п. 1, через дозатор п. 7, п. 8 завантажували, відповідно, розраховану кількість технічної води та подрібненого гофрокартону, включали електромеханічний перемішуючий привід і витримували суміш за кімнатної температури до утворення однорідної водно-колоїдної пульпи. Суміш, що утворилася, відцентрованим насосом п. 5 подають в реактор-диспергатор п. 2. Окрім водно-гофрованої пульпи, в реактор-диспергатор п. 2, через дозатори п. 9, п. 10 завантажували, відповідно, розраховану кількість пірокарбону та тирси деревної, включали електромеханічний перемішуючий привід і витримували суміш за кімнатної температури до утворення однорідної пульпи чорно-сірого кольору. Отриману пульпу відцентрованим насосом п. 6 порційно подавали на механічний або електромеханічний фільтр-прес п. 3. Паливні брикети типу RUF, що утворилися подавались на висушування/електросушарка п. 4, або висушувались, при нагоді, за природних умов. Фільтрат, що утворився при пресуванні пульпи, відцентрованим насосом п. 11 подавали в реактор п. 1 для приготування чергової порції робочої пульпи.

5.4 Технічні рішення удосконаленої технології переробки полімерних відходів

Дослідження комплексної піролізної переробки полімерних відходів показало, що підвищити ефективність використання отриманих альтернативних джерел енергії: піролізної рідини/синтез-нафти, газової суміші та пірокарбону, можна введенням до головної технології переробки полімерних відходів (Блок А) додаткового технологічного блока – Блока Б для одержання пластичних мастил та Блок В для одержання паливних брикетів. При цьому, важливим є не лише, поєднання розроблених технічних рішень, що наведені на рис. 5.1, рис. 5.3 та рис. 5.4, в єдиний технологічний цикл, а і можливість в рамках циркулярної економіки ефективно використовувати відходи інших промислових виробництв (рис. 4.3) [8]. У вітчизняній та світовій практиці нами не знайдено подібного використання продуктів піролізної переробки полімерних відходів для одержання іншої промислової продукції. Так, на рис. 5.5 наведена логістична схема

удосконаленої технології піролізної переробки полімерних відходів, яка ґрунтується на комплексному використанні та переробці основних продуктів піролізу. При цьому, окрім продуктів піролізу, ефективно використовуються інші відходи хімічної, нафтодобувної, деревообробної, паперової та харчової промисловостей. Таке залучення додаткових альтернативних енергетичних ресурсів (рис. 5.5) було реалізоване завдяки удосконаленню розробленої основної технології піролізної переробки полімерних відходів (Блок А) та її доповненням додатковими блоками комплексної переробки – Блоками Б та В з метою отримання кінцевої промислової продукції: пластичних мастил та паливних брикетів.

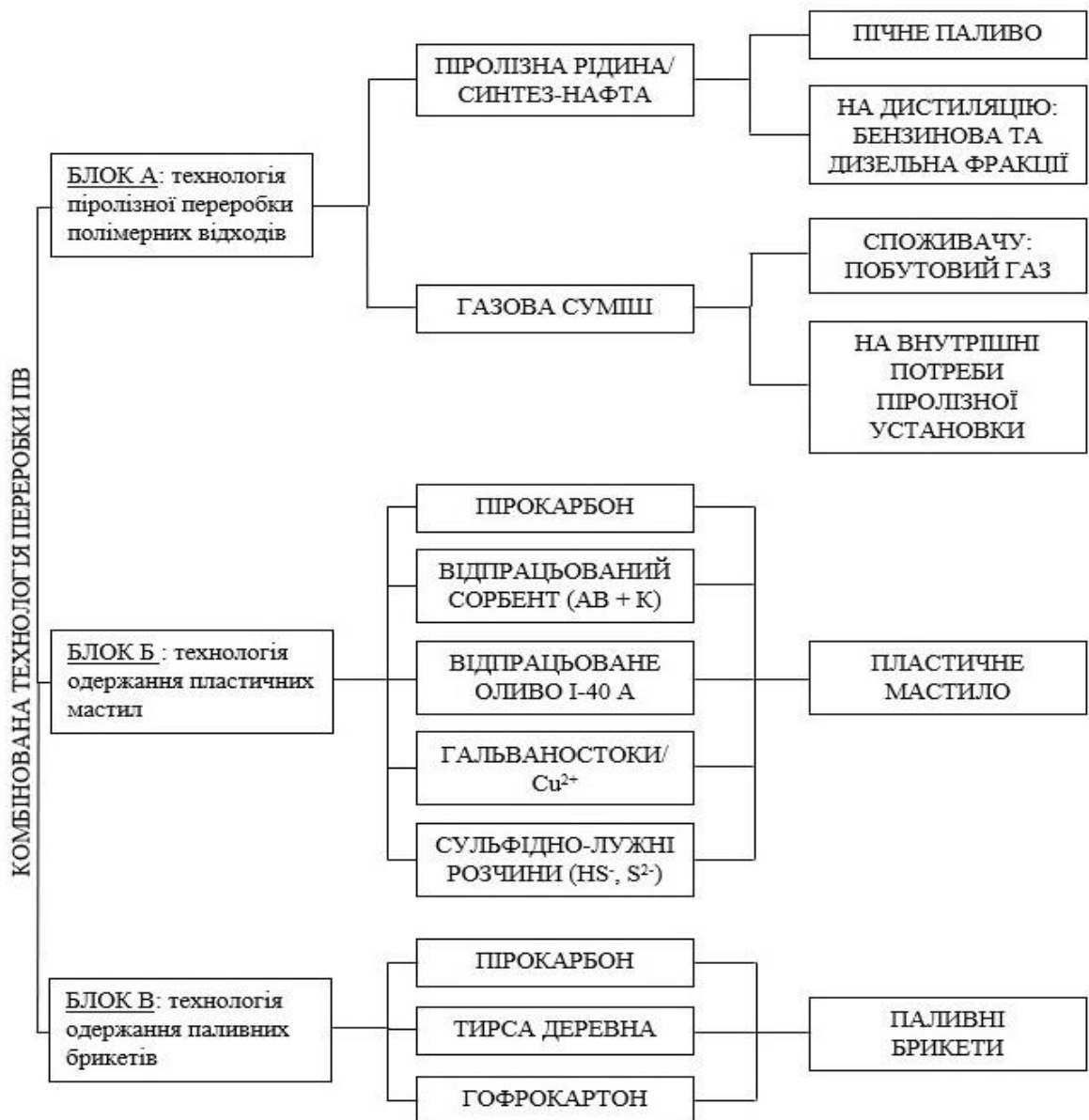


Рис. 5.5. Логістична схема удосконаленої технології піролізної переробки полімерних відходів

5.5 Висновки до 5 розділу

1. Удосконалено технологію піролізної переробки полімерних відходів шляхом додавання до основної технології переробки додаткових блоків по переробці пірокарбону, що дозволило більш ефективно використовувати отримані альтернативні джерела енергії.

2. Розроблено технологію піролізної переробки полімерних відходів і одержання альтернативних джерел енергії: піролізної рідини/синтез-нафти, газової суміші та пірокарбону, що дає можливість безпосереднього ефективного їх використання як альтернативних джерел енергії або їх використання як вихідної хімічної сировини для наступної переробки.

3. Розроблено технологію сумісної переробки пірокарбону, гальванічних стоків/ Cu^{2+} , сульфідно-лужних розчинів/ HS^- , S^{2-} , відпрацьованого сорбенту (АВ + К) та відпрацьованої індустріальної оливи І-40А та отримання нових N, S-вмісних пластичних мастил.

4. Розроблено технологію сумісної переробки пірокарбону, гофрокартону та деревної тирси та отримання паливних брикетів.

5. Розраховано техніко-економічне обґрунтування виробництва паливних брикетів та показано високу їх ефективність використання як альтернативних джерел енергії.

Основні результати досліджень, що наведені у розділі 5, опубліковані в роботах [1], [2], [3], [4], [6], [7], [8].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, К. Ю. Гура, та А. П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів», *Вісник ВПІ*, № 4, с. 7-19, Серп. 31, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>.

[2] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, М. В. Хутько, та А. П. Ранський, «Особливості термодеструкції вторинної полімерної сировини», *Вісник ВПІ*, № 1, с. 29-36, Лют. 26, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-154-1-29-36>.

[3] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, та О. С. Худоярова, «Каталіз низькотемпературного піролізу полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, № 5, с. 27-37, Жовт. 29, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-158-5-27-37>.

[4] Б. В. Коріненко, та А. П. Ранський, «Альтернативна енергетика: отримання синтез-нафти при піролізній переробці поліпропіленових відходів», *Вісник ВПІ*, вип. 2, с. 6-14, Трав. 04, 2023. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-167-2-6-14>.

[5] D. Damayanti, and other, “Current Prospects for Plastic Waste Treatment”, *Polymers*, vol. 14, pp. 3133, Jul. 31, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14153133>.

[6] А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, та Є. О. Євдокименко, «Альтернативна енергетика: отримання паливних брикетів із пірокарбону термодеструкції полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, № 1, с. 13-20, 2023. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-166-1-13-20>.

[7] О. Гордієнко, А. Ранський, Б. Коріненко, та О. Сандул, «Розроблення та дослідження нових пластичних мастил на основі вторинної сировини», у *IX Міжнар. наук.-техн. конф. «Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів»*, Київ, 2023. Режим доступу: <http://chemmotology.kpi.ua/index/pages/view/sampler-conf>.

[8] O. Khudoyarova, A. Ranskiy, B. Korinenko, O. Gordienko, T. Sydoruk, N Didenko, and R. Kryklyvyi, “Integration of Technological Cycles of Industrial Waste Processing”, *J. Ecol. Eng.*, vol. 22, iss. 6, pp. 209-214, 2021. <https://doi.org/10.12911/22998993/137821>.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливе науково-технічне завдання термохімічної та каталітичної піролізної переробки полімерних відходів, що дозволяє не лише покращити екологічний стан довкілля, а і отримати перспективні альтернативні джерела енергії. Піролізна рідина може бути використана як пічне паливо або складова компонента бензинових та дизельних палив для ДВЗ; газова суміш, як альтернативне паливо в газових печах; пірокарбон, як складова компонента пластичних мастил спеціального призначення та паливних брикетів.

1. За результатами сучасних літературних та статистичних даних проведено оцінку накопичення величезної кількості полімерних відходів у світі та в Україні, що складає серйозну загрозу для довкілля і здоров'я людини. Показано перспективність використання низькотемпературного (350 – 490 °С) піролізу при переробці полімерних відходів, що приводить не лише до визначального зменшення їх об'ємів (1 : 10), а і до отримання важливих альтернативних джерел енергії: піролізної рідини/синтез-нафти, газової суміші та пірокарбону.

2. Досліджено термохімічний та каталітичний піроліз полімерних відходів та встановлено найбільш раціональні умови проведення процесу:

– термічна переробка відходів ПП проходить в температурному інтервалі 300 – 410 °С протягом 3,5 годин. При цьому було отримано піролізної рідини 78,49 % мас., газової суміші – 13,56 % мас. та пірокарбону – 5,08 % мас.;

– термічна переробка відходів АБС-пластику проходить в температурному інтервалі 250 – 412 °С протягом 4,4 годин. При цьому було отримано піролізної рідини 61,65 % мас., газової суміші – 4,21 % мас. та пірокарбону – 28,33 % мас.;

– термічна переробка суміші відходів ПЕНЩ 50 % + ПЕВЩ 50 % проходить в температурному інтервалі 240 – 395 °С протягом 3,5 годин. При цьому було отримано піролізної рідини 85,57 % мас., газової суміші – 5,57 % мас. та пірокарбону – 3,83 % мас.;

– каталітична переробка суміші відходів ПЕНЩ 50 % + ПЕВЩ 50 % + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,8 % мас. проходить в температурному інтервалі 290 – 400 °С

протягом 2,5 годин. При цьому було отримано піролізної рідини 72,60 % мас., газової суміші – 14,60 % мас. та пірокарбону – 4,24 % мас.

3. Встановлено високу каталітичну активність природного бішофіту ($MgCl_2 + NaCl$) при деполімеризації суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 %. Показано, що використання каталізатора в температурному інтервалі 285 – 400 °С, в середньому, в 3 рази збільшує вихід рідкої фракції у порівнянні з термохімічним/некаталітичним проведенням піролізу суміші ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 %.

4. Методом хроматографічного контролю досліджено та встановлено хімічний склад бензинової (23,17 – 33,60 % мас.), лігроїнової (10,51 – 14,60 % мас.), керосинової (13,90 – 22,00 % мас.) та дизельної (20,98 – 25,33 % мас.) фракцій у складі піролізної рідини термодеструкції досліджених полімерних відходів, що складається, в основному із насичених вуглеводнів $C_6 - C_{21}$; досліджено та встановлено хімічний склад газової суміші термодеструкції досліджених полімерних відходів, який складається із насичених вуглеводнів $C_1 - C_3$ та ненасичених вуглеводнів $C_2 - C_3$, відповідно, з вмістом 44,91 та 30,81 % об'ємних.

5. Досліджена та, на основі визначеного хімічного складу, обґрунтована можливість використання окремих фракцій/дистилятів піролізної рідини, як складових компонентів альтернативних бензинових ($C_6 - C_{12}$) та дизельних ($C_{13} - C_{21}$) палив для ДВЗ.

6. На принципах «зеленої хімії» та циклічної економіки запропонована загальна інтегрована схема отримання пластичних мастил спеціального призначення з використанням промислових відходів інших виробництв. Розроблено технологію отримання нових N, S-вмісних пластичних мастил спеціального призначення, досліджено їх навантажувальні та антифрикційні властивості. Встановлено, що розроблені пластичні мастила за антифрикційними властивостями в 1,25 – 1,45 рази перевищують промислове мастило Консталін-1 та можуть ефективно використовуватись в роботі промислових машин і механізмів.

7. Розроблено технологію низькотемпературного виробництва паливних брикетів шляхом пресування отриманої шихти та послідуєчим їх висушуванням в природніх умовах. Показано, що використання суміші гофрокартону, пірокарбону та тирси деревної в кількості 40 – 60 % мас. дозволяє отримати висококалорійні паливні брикети. Так, теплота згоряння отриманих паливних брикетів складу: пірокарбон, гофрокартон та тирса деревна у співвідношенні 6 : 2 : 2, складає 4715,5 кКал/кг, що майже відповідає теплоті згоряння промислового деревного вугілля.

8. Розроблено удосконалену піролізну технологію переробки полімерних відходів шляхом додавання до основної технології переробки (Блок А) додаткових блоків по переробці пірокарбону: Блока Б – технології отримання пластичних мастил спеціального призначення та Блока В – технології отримання паливних брикетів, що дозволило більш ефективно використовувати отримані альтернативні джерела енергії.

ДОДАТКИ

Додаток А

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

– матеріали дисертаційної роботи, викладені у виданнях, що внесені до переліку фахових для захисту дисертацій з технічних наук:

[1] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, М. В. Хутько, та А. П. Ранський, «Особливості термодеструкції вторинної полімерної сировини», *Вісник ВПІ*, № 1, с. 29-36, Лют. 26, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-154-1-29-36>.

[2] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, К. Ю. Гура, та А. П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів», *Вісник ВПІ*, № 4, с. 7-19, Серп. 31, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>.

[3] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, та О. С. Худоярова, «Каталіз низькотемпературного піролізу полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, № 5, с. 27-37, Жовт. 29, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-158-5-27-37>.

[4] Б. В. Коріненко, «Мікропластик як глобальне джерело забруднення навколишнього середовища», *Вісник ВПІ*, вип. 6, с. 6-12, Груд. 30, 2022. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2022-165-6-6-12>.

[5] А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, Є. О. Євдокименко, «Альтернативна енергетика: отримання паливних брикетів із пірокарбону термодеструкції полімерних відходів», *Вісник ВПІ*, № 1, с. 13-20, Лют. 28, 2023. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-166-1-13-20>.

[6] Б. В. Коріненко, та А. П. Ранський, «Альтернативна енергетика: отримання синтез-нафти при піролізній переробці поліпропіленових відходів», *Вісник ВПІ*, вип. 2, с. 6-14, Трав. 04, 2023. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-167-2-6-14>.

– матеріали дисертаційної роботи, викладені у квазіперіодичному виданні, що внесено до міжнародних науково-метричних баз Scopus / WoS:

[7] O. Khudoyarova, A. Ranskiy, B. Korinenko, O. Gordienko, T. Sydoruk, N Didenko, and R. Kryklyvyi, "Integration of Technological Cycles of Industrial Waste Processing", *J. Ecol. Eng.*, vol. 22, iss. 6, pp. 209-214, 2021. <https://doi.org/10.12911/22998993/137821>.

– документи інтелектуальної власності, що отримані за результатами дисертації – патенти на корисну модель:

[8] А. П. Ранський, О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Д. Р. Церклевич, та Б. В. Коріненко «Спосіб очищення промислової стічної води від сульфід- і гідросульфід-іонів», *Патент 139177 Україна: МПК C01B17/22, C01B17/16. № u2019 06138*, Груд. 26, 2019.

[9] О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, та О. В. Петров, «Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних олив», *Патент 146975 Україна: МПК (2021.01), C10M 175/02 (2006.01), C01B 32/00, B01J 20/34 (2006.01). № u202007009*, Берез. 31, 2021.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[10] А. П. Ранський, та Б. В. Коріненко, «Морфологічний склад твердих побутових відходів та можливість їх переробки в умовах низькотемпературного піролізу», на *XLVIII науково-технічну конференцію підрозділів ВНТУ*, Вінниця, 2019. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-ebmd/all-ebmd-2019/paper/view/6798>.

[11] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, С. П. Прокопчук, «Регенерація відпрацьованих індустріальних олив», на *XLIX науково-технічну конференцію підрозділів ВНТУ*, Вінниця, 2020. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-ebmd/all-ebmd-2020/paper/view/9481>.

[12] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, О. С. Худоярова, та Д. Р. Латуша, «Практичне використання пірокарбону низькотемпературного піролізу», на *Всеукраїнську науково-практичну конференцію з міжнародною участю «Хімічна наука і освіта у контексті сучасних інтеграційних процесів : збірник наукових праць, за матеріалами»*, Київ, 2020. Режим доступу: <https://prf.edu.ua/online/>.

[13] А. П. Ранський, та Б. В. Коріненко, «Термодеструкція вторинної полімерної сировини», на *L науково-технічну конференцію підрозділів ВНТУ*, Вінниця, 2021. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-ebmd/all-ebmd-2021/paper/view/12365>.

[14] Б. В. Коріненко, та А. П. Ранський, «Термічне розкладання полімерних відходів», на *VIII Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2021)*, Вінниця, 2021. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/ecology/ecology2021/paper/view/13582>.

[15] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, В. І. Савуляк, та В. О. Євдокименко, «Каталітичні процеси термодеструкції органічної сировини полімерних відходів», на *I Міжнародну науково-практичну конференцію «Подолання екологічних ризиків та загроз для довкілля в умовах надзвичайних ситуацій – 2022»*, Полтава, 2022. Режим доступу: <https://nupp.edu.ua/event/i-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-podolannya-yekologichnikh.html>.

[16] Б. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, та М. В. Хутько, «Сучасний ринок виробництва та переробки полімерних відходів», на *LI науково-технічну конференцію підрозділів ВНТУ*, Вінниця, 2022. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-fbtegp/all-fbtegp-2022/paper/view/15193>.

[17] Б. В. Коріненко, А. П. Ранський, та Т. С. Тітов, «Ефективність переробки полімерних відходів при низькотемпературному піролізі», на *LI науково-технічну конференцію підрозділів ВНТУ*, Вінниця, 2022. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-fbtegp/all-fbtegp-2022/paper/view/15185>.

[18] О. Гордієнко, А. Ранський, Б. Коріненко, та О. Сандул, «Розроблення та дослідження нових пластичних мастил на основі вторинної сировини», на *IX Міжнародній науково-технічній конференції «Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів»*, Київ, 2023. Режим доступу: <http://chemmotology.kpi.ua/index/pages/view/sampler-conf>.

Додаток Б

Сигнали хроматограм піролізної переробки полімерних відходів

Сигнал 1: FID1 A, Сигнал Близького

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*э]	Высота [pA]	Площадь %
1	7.247	BB	0.0746	100.29946	27.49580	0.34029
2	8.683	BB	0.0806	1547.05627	371.60736	5.24872
3	10.260	BV	0.0946	247.51907	46.14767	0.83976
4	10.954	VV	0.0840	1778.03931	399.15390	6.03238
5	11.446	VB	0.0840	196.17247	43.99315	0.66556
6	12.846	VV	0.1169	357.89520	49.19762	1.21424
7	13.204	VV	0.0932	179.32303	34.20646	0.60839
8	14.265	VV	0.1923	151.37071	12.24088	0.51356
9	14.760	VB	0.1365	274.25085	28.44443	0.93046
10	16.794	VV	0.1739	219.17191	20.30206	0.74359
11	17.081	VV	0.0880	726.48969	151.42139	2.46477
12	18.473	VV	0.2932	366.96368	16.38973	1.24500
13	19.231	VV	0.1651	298.44269	29.72876	1.01253
14	19.591	VV	0.0988	317.13113	62.91668	1.07594
15	20.108	VV	0.0954	8812.16602	1621.51794	29.89719
16	20.544	VV	0.1716	68.59504	5.14323	0.23272
17	21.035	VV	0.1070	593.93066	103.47499	2.01504
18	21.512	VV	0.1334	156.74646	19.57288	0.53180
19	22.017	VV	0.1296	862.07080	103.10036	2.92476
20	22.938	VV	0.1606	240.90936	21.85536	0.81734
21	25.217	VV	0.2629	387.82913	20.29994	1.31579
22	25.845	VV	0.1697	724.77759	61.40323	2.45897
23	27.297	VV	0.2634	432.13058	22.56775	1.46610
24	28.186	VV	0.1646	2242.61865	197.29788	7.60857
25	29.625	VV	0.2453	462.13721	25.27201	1.56790
26	30.530	VV	0.1540	408.67142	44.99582	1.38651
27	30.761	VV R	1.0553	1682.69702	2.77522	5.70892
28	34.745	VV	0.1627	2503.84277	223.43703	8.49483
29	35.220	VV	0.1150	1313.71204	184.63824	4.45705
30	35.666	VV R	0.2024	343.53012	3.43029	1.16550
31	38.065	VV	0.2266	88.41971	5.52676	0.29998
32	38.858	VV	0.3638	222.31052	8.01082	0.75424
33	39.610	VV	0.4685	300.23480	8.17370	1.01861
34	40.963	VV	0.3049	458.41464	20.19180	1.55527
35	41.755	VV	0.1423	116.20380	13.25471	0.39425
36	42.089	VB	0.2399	104.44974	6.09488	0.35437
37	43.581	BB	0.1484	59.47742	6.40070	0.20179
38	48.829	BB	0.2256	72.77255	4.78013	0.24690
39	49.978	BV	0.1802	56.12446	4.95339	0.19041
Всього :				2.94749e4	4031.41496	

Рис. Б.1 Сигнали хроматограми бензинової фракції піролізної переробки поліпропілену (Ф-2)

Сигнал 1: FID1 A, Сигнал Ближнего

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь %
1	16.760	BV	0.1975	101.02650	8.32756	0.08993
2	17.049	VV	0.0980	547.21472	110.06352	0.48710
3	19.195	VV	0.2259	1616.21570	105.98531	1.43867
4	19.563	VV	0.1004	1280.22583	247.14305	1.13959
5	20.100	VV	0.1120	4.39709e4	7126.65967	39.14048
6	20.641	VV	0.1715	542.77917	45.39159	0.48315
7	21.010	VV	0.1009	4612.29443	780.45355	4.10561
8	21.479	VV	0.1431	1429.12561	161.68843	1.27213
9	21.990	VV	0.1270	8269.91113	1016.07477	7.36143
10	22.902	VV	0.1753	2950.26514	240.25143	2.62617
11	23.433	VV	0.2262	964.09900	66.08688	0.85819
12	23.755	VV	0.2674	1570.01758	77.82146	1.39754
13	24.651	VV	0.3530	856.36176	33.63528	0.76229
14	25.433	VV	0.2871	5691.97461	277.72308	5.06669
15	25.820	VV	0.1759	9277.14648	752.13013	8.25801
16	26.598	VV	0.2444	1792.01196	102.27953	1.59515
17	26.910	VV	0.1742	682.08392	55.94683	0.60715
18	27.261	VV	0.2709	4482.22510	218.92728	3.98983
19	28.159	VV	0.1617	1.52642e4	1373.55725	13.58733
20	29.112	VV	0.2837	567.25793	27.15307	0.50494
21	29.586	VV	0.2585	1865.95313	96.11974	1.66097
22	30.491	VV	0.1425	1098.85645	125.05526	0.97814
23	31.394	VV	0.3108	722.57117	31.12977	0.64319
24	31.777	VV R	0.8454	999.01562	17.22865	0.88927
25	34.703	VV	0.1527	781.45612	80.88157	0.69561
26	35.179	VB	0.1097	355.35468	53.36275	0.31632
27	36.904	BB	0.1728	50.68230	4.20055	0.04511
Всего :				1.12341e5	1.32353e4	

Рис. Б.2 Сигналы хроматограми лігроїнової фракції піролізної переробки поліпропілену (Ф-2)

Сигнал 1: FID1 A, Сигнал Ближнего

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь %
1	8.323	BV	0.1992	107.83824	7.52498	0.11408
2	9.553	VB R	0.1756	238.24762	21.83233	0.25204
3	11.129	VV	0.1409	1956.02161	226.18163	2.06926
4	11.810	VV	0.3080	2087.17725	103.16733	2.20801
5	12.309	VV	0.1465	1.49879e4	1641.58569	15.85558
6	13.193	VV	0.2332	3995.01489	231.64452	4.22630
7	13.879	VV	0.1465	3695.76099	404.84946	3.90972
8	14.348	VV	0.2409	2266.84912	137.13005	2.39808
9	14.859	VV	0.3974	4925.42529	157.26323	5.21057
10	16.005	VV	0.2409	2798.55640	162.49835	2.96057
11	16.821	VV	0.2716	2554.55273	128.69710	2.70244
12	17.269	VV	0.3182	2325.33936	113.87497	2.45996
13	17.691	VV	0.1756	1327.45337	114.24284	1.40430
14	18.148	VV	0.1354	1.43793e4	1759.07056	15.21171
15	18.456	VV	0.1455	7786.00879	931.91364	8.23676
16	18.809	VV	0.1391	1.19146e4	1403.12146	12.60442
17	19.977	VV	0.2097	1769.21545	121.64224	1.87164
18	20.496	VV	0.2996	803.87616	36.12421	0.85041
19	21.000	VV	0.1906	996.11432	77.18137	1.05378
20	21.555	VV	0.2031	2284.52954	163.39871	2.41679
21	21.948	VV	0.2027	468.51776	33.59621	0.49564
22	22.416	VV	0.2051	572.78638	42.54250	0.60595
23	22.796	VV	0.2884	913.00824	44.29974	0.96586
24	23.689	VV	0.2302	328.36938	21.02628	0.34738
25	24.410	VV	0.3724	435.64514	16.48240	0.46087
26	24.823	VV	0.2418	326.97610	19.68436	0.34591
27	25.358	VV	0.2365	437.75140	27.09867	0.46309
28	25.897	VV	0.3240	479.33145	20.25958	0.50708
29	26.545	VV	0.2554	307.62445	17.99958	0.32543
30	27.180	VV R	0.4860	895.49866	26.03795	0.94734
31	28.802	VV R	0.5366	423.12869	11.46598	0.44762
32	30.319	VV	0.2428	1209.28113	78.91074	1.27929
33	31.021	VV	0.2297	689.18079	46.28154	0.72908
34	31.714	VV	0.3460	406.66379	15.92079	0.43021
35	32.491	VB	0.2463	731.19354	46.79237	0.77352
36	33.430	BV R	0.3642	509.83472	21.58472	0.53935
37	35.341	VV R	0.5759	377.89847	10.10799	0.39978
38	37.538	VV	0.2657	412.11447	23.83220	0.43597
39	38.383	VB	0.3233	104.36006	4.84567	0.11040
40	40.247	VB	0.2604	100.11890	6.20091	0.10592
41	43.355	VV	0.5620	55.48894	1.25929	0.05870
42	45.216	VV	0.5044	117.89098	3.36785	0.12472
43	49.689	VV	0.1864	277.60712	23.40333	0.29368
44	50.277	VV	0.2042	77.36884	6.09176	0.08185
45	50.844	VV	0.2186	61.67153	4.42462	0.06524
46	51.644	VV	0.2110	285.97256	21.52177	0.30253
47	52.284	VV	0.2052	56.82385	4.44396	0.06011
48	52.764	VB	0.4403	103.41160	3.13899	0.10940
49	54.050	BB	0.1879	89.97484	7.50313	0.09518
50	55.653	BB	0.1835	72.26738	6.22063	0.07645
Всего :				9.45275e4	8559.29027	

Рис. Б.3 Сигналы хроматограми керосиновой фракции
піролізної переробки поліпропілену (Ф-2)

Сигнал 1: FID1 A, Сигнал Володимир

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь t
1	8.318	BV	0.1390	1.34064e4	1579.10327	18.83573
2	8.566	VV	0.1199	1.17781e4	1432.51294	16.34804
3	9.044	VV	0.1221	911.21161	108.38786	1.28023
4	9.567	VV	0.1053	2893.74072	460.48959	4.06565
5	9.973	VV	0.2024	1717.28711	129.78130	2.41275
6	11.144	VV	0.2086	797.49921	55.18327	1.12047
7	11.814	VV	0.4461	490.01308	15.27962	0.88846
8	12.335	VV	0.1308	1331.53406	142.35344	1.89888
9	13.214	VV	0.2613	431.95242	22.77622	0.60688
10	13.905	VV R	0.6786	1613.42761	35.19861	2.26683
11	17.265	VV R	0.3521	418.03528	17.21255	0.58733
12	18.158	VV	0.1433	1294.04370	134.79630	1.81811
13	18.468	VV	0.1402	925.08881	107.72475	1.29973
14	18.817	VB	0.1404	1277.02173	148.33960	1.79419
15	19.999	BV R	0.3252	633.99548	29.70567	0.89075
16	21.025	VV	0.1919	315.96677	25.62358	0.44393
17	21.577	VV	0.2206	776.35779	50.15135	1.09077
18	21.970	VV	0.1940	158.48640	12.66523	0.22267
19	22.444	VV R	0.5692	617.90364	16.55800	0.86815
20	24.435	VV	0.3263	224.40842	9.68597	0.31529
21	24.850	VV	0.2218	217.36285	14.59243	0.30539
22	25.389	VV	0.2237	331.21274	21.98769	0.46535
23	25.929	VV	0.2807	333.76944	16.73076	0.46894
24	26.577	VV	0.2470	282.47604	17.25337	0.39687
25	27.212	VV	0.3819	780.57129	29.38535	1.09669
26	30.354	VV R	0.3135	2145.41846	105.46975	3.01427
27	31.056	VV	0.2255	1042.81714	71.79787	1.46514
28	31.747	VV	0.3369	609.67999	25.32423	0.85659
29	32.531	VV	0.2462	1220.14563	78.11707	1.71428
30	33.468	VV	0.2338	586.98334	40.32529	0.82470
31	34.143	VV	0.3326	381.51099	16.09069	0.53602
32	35.445	VV R	0.4730	633.51855	21.68999	0.89008
33	37.581	VV R	0.3201	1129.61584	53.92011	1.58709
34	38.424	VV	0.3008	261.94037	13.84181	0.36802
35	40.284	VB R	0.3158	366.63394	18.66362	0.51511
36	41.528	BV R	0.9322	645.24170	10.99933	0.90655
37	45.312	VV	0.4369	629.27142	22.05282	0.88411
38	49.726	VV R	0.3115	3251.58740	161.57784	4.56842
39	50.307	VV	0.2123	659.36511	49.20188	0.92639
40	50.874	VV	0.2290	555.63544	37.47555	0.78066
41	51.689	VV	0.2147	2429.91333	178.61688	3.41398
42	52.318	VV	0.2116	569.88300	42.73083	0.80067
43	52.808	VV	0.2861	768.46930	38.96633	1.07968
44	53.235	VV	0.2337	469.37256	29.48878	0.65946
45	54.083	VV	0.1915	939.60522	76.37015	1.32013
46	55.682	VV R	0.2778	1153.06360	61.42616	1.62003
47	57.674	VV R	0.8492	1109.92859	18.78473	1.55943
48	60.339	VV R	0.7441	1242.52429	27.44212	1.74572
49	66.445	VV R	0.6734	2001.24829	46.89845	2.81171
50	69.352	VV R	1.3962	1259.68652	15.10285	1.76983
51	73.924	VV R	0.3121	589.67639	29.54022	0.82848
52	78.361	BV R	0.5748	544.74689	14.61563	0.76536
Всего :				7.11754e4	5960.00969	

Рис. Б.4 Сигналы хроматограми дизельної фракції піролізної переробки поліпропілену (Ф-2)

Сигнал 1: FID1 A, Сигнал Ближнего

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь %
1	18.226	BV	0.1043	2602.67896	472.51996	7.82529
2	19.562	VV	0.1023	689.30408	129.02493	2.07248
3	20.059	VB	0.1128	177.07716	28.37000	0.53241
4	21.005	BV	0.1014	74.56931	12.52820	0.22420
5	21.395	VV	0.1213	120.16043	17.24290	0.36128
6	21.827	VB	0.1076	1.60006e4	2760.30347	48.10783
7	23.137	BB	0.1070	5989.69824	1043.70752	18.00880
8	24.029	BB	0.0997	4411.10889	760.59473	13.26257
9	25.099	BV	0.1986	258.78183	18.12695	0.77806
10	26.096	VV	0.1144	1316.48535	206.35608	3.95818
11	27.279	VV	0.1792	296.92276	23.52558	0.89274
12	27.754	VV	0.1163	90.54849	12.52695	0.27225
13	28.119	VV	0.1367	1231.91528	148.62630	3.70391

Всего : 3.32598e4 5633.45356

Рис. Б.5 Сигналы хроматограми бензинової фракції піролізної переробки поліпропілену (Ф-7)

Сигнал 1: FID1 А, Сигнал Ближнего

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь %
1	14.744	BB	0.1251	52.18868	6.54154	0.09815
2	18.230	BV	0.1691	182.54326	16.50026	0.34332
3	20.061	BB	0.0972	109.65066	22.35281	0.20622
4	21.805	VB	0.1028	1294.03064	240.33542	2.43374
5	23.122	BV	0.0989	2097.15405	365.91412	3.94421
6	24.017	VV	0.1043	4086.33105	741.53290	7.68534
7	25.084	VV	0.1640	475.08325	44.69624	0.89351
8	25.446	VV	0.1940	233.99297	17.73032	0.44008
9	26.097	VV	0.1105	1.22250e4	2021.81372	22.99217
10	26.462	VV	0.1723	274.16492	24.16808	0.51563
11	27.268	VV	0.2847	4241.45361	202.22063	7.97709
12	28.102	VV	0.1282	1.21233e4	1604.40002	22.80075
13	29.041	VV	0.3631	1648.81360	58.09192	3.10100
14	29.384	VV	0.2576	544.00519	31.48163	1.02313
15	29.787	VV	0.2193	765.19971	49.79936	1.43914
16	30.079	VV	0.1445	785.27606	81.40137	1.47690
17	30.393	VV	0.1926	943.15411	76.08057	1.77383
18	30.720	VV	0.1996	667.53833	46.47044	1.25547
19	31.412	VV	0.2743	1694.90442	90.58045	3.18768
20	31.862	VV	0.2719	505.84378	28.38421	0.95136
21	32.704	VV R	0.4876	1490.42212	39.26796	2.80310
22	33.671	VV	0.1288	1500.61292	197.09566	2.82227
23	34.377	VV	0.2149	1793.03821	119.58501	3.37225
24	34.921	VV	0.1781	607.76685	51.32772	1.14305
25	35.235	VV	0.1693	1396.28735	134.24995	2.62606
26	35.777	VV R	0.5466	707.66309	17.84734	1.33093
27	39.147	VV R	0.2787	458.34662	25.31519	0.86203
28	40.915	VV	0.5129	119.20232	2.94053	0.22419
29	46.654	BB	0.1772	147.48001	14.19135	0.27737
Всего :				5.31705e4	6372.31674	

Рис. Б.6 Сигналы хроматограми лігроїнової фракції піролізної переробки поліпропілену (Ф-7)

Сигнал 1: FID1 А, Сигнал Ближнего

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь %
1	8.705	BV	0.2808	124.25694	5.82739	0.69444
2	9.421	VB	0.1166	114.28123	15.76857	0.63868
3	10.175	BV	0.1029	400.32068	74.27144	2.23727
4	10.551	VV	0.1290	548.21124	71.83520	3.06379
5	11.567	VV	0.1093	2054.57446	345.79572	11.48241
6	12.184	VV	0.1366	728.61523	87.98908	4.07202
7	12.588	VV	0.1467	200.60414	20.40970	1.12112
8	13.547	VV	0.2164	143.64771	9.50239	0.80280
9	14.023	VV R	0.4025	265.86896	10.50823	1.48586
10	14.893	VV	0.2124	239.29977	17.84571	1.33738
11	15.874	VV	0.4161	532.11169	16.50822	2.97382
12	16.882	VV	0.1876	818.49847	64.70265	4.57435
13	17.207	VV	0.2420	564.93457	32.63395	3.15725
14	17.740	VV	0.1593	631.06580	61.71683	3.52684
15	18.197	VV	0.1520	161.19675	16.78956	0.90088
16	18.479	VV	0.1506	273.36447	28.83901	1.52775
17	18.842	VV	0.1633	2298.16089	217.51810	12.84374
18	19.743	VV R	2.2885	1903.31763	12.87234	10.63708
19	25.823	VV R	0.2350	2481.87207	165.60841	13.87045
20	27.557	VV	0.2742	723.83392	38.70041	4.04529
21	28.326	VV R	0.7057	561.27692	11.24549	3.13681
22	30.426	VV R	0.5271	423.89130	11.18065	2.36900
23	31.838	VV	0.5964	125.79218	3.08024	0.70302
24	32.619	VV	0.3485	84.48540	3.46426	0.47216
25	33.830	VB	0.9302	347.85629	4.72899	1.94407
26	36.232	BB	0.5949	61.42508	1.37058	0.34329
27	37.629	BB	0.4316	77.65834	2.51941	0.43401
28	48.900	BV	0.2076	816.38391	62.83623	4.56253
29	49.826	VB	0.3746	75.94905	3.18057	0.42446
30	50.882	BB	0.2184	110.47702	8.35047	0.61742
Всего :				1.78932e4	1427.59980	

Рис. Б.7 Сигналы хроматограми керосинової фракції піролізної переробки поліпропілену (Ф-7)

Сигнал 1: FID1 A, Сигнал Ближнего

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь %
1	8.318	BV	0.1370	1.14422e4	1375.54297	12.47234
2	8.568	VV	0.1162	1.08256e4	1369.78699	11.80021
3	9.396	VV	0.1212	1532.14087	220.15503	1.67008
4	10.148	VV	0.1052	2558.25122	457.95786	2.78857
5	10.523	VV	0.1240	3330.18970	462.38425	3.63001
6	11.157	VV	0.1488	102.13992	10.95504	0.11134
7	11.537	VV	0.1094	4392.88428	738.62769	4.78838
8	12.155	VV	0.1366	1175.98535	141.96770	1.28186
9	12.558	VV	0.1336	335.45010	38.51034	0.36565
10	13.507	VV R	0.2670	355.00500	19.95365	0.38697
11	14.841	VV R	0.2124	203.92873	13.80102	0.22229
12	15.823	VV	0.4255	447.57205	13.83385	0.48787
13	16.843	VV	0.3095	424.63034	18.37956	0.46286
14	17.192	VV	0.2152	285.11282	19.89442	0.31078
15	17.693	VV R	0.3496	554.95050	23.49321	0.60491
16	18.801	VV R	0.3007	4477.13037	241.80197	4.88021
17	24.905	VV	0.3940	404.59384	14.30253	0.44102
18	25.817	VV	0.2089	7786.55273	594.24103	8.48758
19	26.626	VV	0.2872	317.07700	16.57382	0.34562
20	27.522	VV	0.2396	1992.12537	126.58225	2.17148
21	28.283	VV R	0.2993	945.41766	47.69523	1.03053
22	29.342	VV	0.3419	363.85437	16.71801	0.39661
23	30.379	VV	0.3246	603.41235	26.21063	0.65774
24	33.746	VV R	1.5068	1824.87195	16.71296	1.98917
25	37.565	VV R	0.4812	610.44568	18.30088	0.66540
26	41.060	VV	0.2811	256.46121	14.31025	0.27955
27	42.791	VV R	2.7000	564.81567	4.30361e-4	0.61567
28	46.843	VV R	0.3823	679.00427	28.51725	0.74014
29	48.998	VV	0.2248	1.57599e4	1089.36438	17.17876
30	49.728	VV	0.4099	1226.67322	45.59628	1.33711
31	50.884	VV	0.2090	2761.61182	210.56311	3.01024
32	51.612	VV	0.3109	580.38867	25.75731	0.63264
33	52.045	VV	0.2451	873.63141	53.89524	0.95229
34	52.791	VV R	0.5090	1043.23572	31.92468	1.13716
35	54.736	VV	0.3179	530.27191	24.36289	0.57801
36	55.134	VB	0.2494	976.66376	58.91008	1.06459
37	56.021	BV	0.3681	180.28741	7.29969	0.19652
38	56.499	VV	0.2577	686.98230	41.38795	0.74883
39	57.584	VV	0.2893	879.20789	45.53174	0.95836
40	58.034	VV R	0.3513	1552.01001	68.68898	1.69174
41	59.911	VV R	0.4286	1162.14709	41.04204	1.26678
42	61.807	VV	0.2730	783.11591	43.72425	0.85362
43	62.374	VV	0.2806	353.82797	19.05392	0.38568
44	63.132	VV R	0.7467	874.16455	16.91873	0.95287
45	65.878	VV	0.3449	471.97220	20.17540	0.51446
46	66.570	VV	0.3778	415.41025	16.72480	0.45281
47	67.199	VV	0.3850	394.05209	15.47653	0.42953
48	67.792	VV R	0.6677	1068.97888	24.09040	1.16522
49	72.296	VB	0.3163	273.69458	13.51431	0.29834
50	78.350	BBA	0.5142	100.54552	2.65244	0.10960
Всего :				9.17405e4	8003.86594	

Рис. Б.8 Сигналы хроматограми дизельної фракції піролізної переробки поліпропілену (Ф-7)

Сигнал 1: FID1 A, Сигнал Ближнего

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь %
1	14.219	VV	0.1255	269.96426	36.83871	0.78617
2	18.235	BV	0.0942	4706.45850	883.40955	13.70581
3	19.564	VV	0.0998	197.67888	38.58047	0.57567
4	20.058	VV	0.1385	230.87146	27.35327	0.67233
5	21.008	VV	0.1103	79.64557	13.21502	0.23194
6	21.831	VB	0.1047	1.46698e4	2643.82300	42.72048
7	23.140	BV	0.1053	5990.71191	1071.05273	17.44572
8	24.028	VB	0.0987	2438.91455	426.41519	7.10243
9	25.098	BV	0.1650	448.74680	39.36587	1.30681
10	26.097	VV	0.1086	2072.36938	352.48013	6.03501
11	26.478	VV	0.1604	85.92166	8.91823	0.25021
12	27.264	VV	0.2430	138.81860	7.97990	0.40426
13	27.758	VV	0.1276	211.89293	28.21613	0.61706
14	28.121	VV R	0.5591	2736.63672	76.24088	7.96944
15	49.155	VB	0.1893	60.66829	5.31047	0.17667
Всего :				3.43391e4	5659.19956	

Рис. Б.9 Сигналы хроматограми бензинової фракції піролізної переробки відходів суміші ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 % (фракція Ф-12)

Сигнал 1: FID1 A, Сигнал Ближнего

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь %
1	8.351	VV	0.2104	7670.68652	551.08636	32.88192
2	9.428	VV	0.1115	1012.71112	165.13808	4.34119
3	10.184	VV	0.1032	779.82239	127.75802	3.34286
4	10.561	VV R	0.1269	1085.56836	135.74295	4.65350
5	11.579	VV R	0.2152	1030.67297	86.60945	4.41818
6	17.725	VV	0.2215	111.00509	7.82554	0.47585
7	18.863	VB R	0.4950	799.51782	25.26274	3.42729
8	25.829	VV	0.2038	840.27295	66.30934	3.60200
9	27.587	VV R	0.5327	550.12640	15.05328	2.35823
10	33.795	VV	0.3026	160.28424	8.11085	0.68709
11	35.136	VB R	0.3538	68.58184	8.23843e-1	0.29399
12	37.627	BB	0.2607	157.44766	9.33792	0.67493
13	40.780	VV R	1.7527	442.20346	7.56452e-2	1.89559
14	48.941	VV R	0.2165	3960.24658	293.88074	16.97638
15	50.901	VV R	0.3984	1326.86353	52.52123	5.68786
16	54.772	VV	0.3071	216.78032	10.75546	0.92927
17	55.162	VV R	0.3351	400.19067	17.72811	1.71550
18	56.516	VB	0.2772	338.54645	17.85799	1.45125
19	67.269	BB R	1.5997	2304.10010	22.37581	9.87698
20	71.021	BB	0.3078	72.34898	3.70486	0.31014
Всего :				2.33280e4	1617.95822	

Рис. Б.10 Сигналы хроматограми дизельної фракції піролізної переробки відходів суміші ПЕВЦ 50 % + ПЕНЦ 50 % (фракція Ф-12)

Сигнал 1: FID1 A, Сигнал Ближнего

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь %
1	7.270	BB	0.1269	132.99527	16.35518	0.13544
2	8.635	BV	0.4092	592.27716	19.56278	0.60316
3	10.256	VV	0.2991	485.90305	21.22548	0.49483
4	10.953	VV	0.1001	2846.60229	436.46146	2.89891
5	11.365	VV	0.1408	259.71164	27.84338	0.26448
6	11.732	VV	0.1728	247.87469	19.43057	0.25243
7	12.363	VV	0.1044	392.01834	71.04668	0.39922
8	13.206	VV	0.1323	849.22217	107.28442	0.86483
9	13.697	VV	0.1294	227.27771	29.64617	0.23145
10	14.295	VV	0.1491	5632.36914	561.00629	5.73587
11	14.792	VV	0.1857	676.57611	51.35938	0.68901
12	15.474	VV	0.0942	132.00677	24.76884	0.13443
13	15.970	VV	0.1148	852.26282	120.02577	0.86792
14	16.279	VV	0.0924	310.95572	60.08933	0.31667
15	16.957	VV	0.2511	1576.96387	102.75252	1.60594
16	18.237	VV	0.1485	1.00006e4	1001.58710	10.18436
17	18.997	VV	0.2111	684.10809	46.65015	0.69668
18	19.560	VV	0.1263	253.85675	34.30688	0.25852
19	20.257	VV	0.3611	2005.24756	71.09432	2.04210
20	20.976	VV	0.1425	293.28061	30.95115	0.29867
21	21.816	VV	0.1927	1.40864e4	1201.79529	14.34530
22	22.582	VV	0.1293	243.46727	29.18752	0.24794
23	23.136	VV	0.1169	3303.82861	501.03915	3.36454
24	24.029	VV	0.1778	2350.08765	198.99156	2.39327
25	24.477	VV	0.1666	257.57208	23.73599	0.26231
26	25.168	VV	0.1622	8806.54785	789.24524	8.96838
27	26.100	VV	0.1340	1699.60425	194.44603	1.73084
28	26.517	VV	0.2056	714.43115	52.87506	0.72756
29	27.099	VV	0.4342	1367.91089	41.32050	1.39305
30	27.789	VV	0.2038	488.36551	36.56083	0.49734
31	28.339	VV	0.2618	9027.73633	532.39154	9.19364
32	29.002	VV	0.1805	488.16437	40.52600	0.49714
33	29.394	VV	0.2799	682.28699	32.10498	0.69483
34	30.092	VV	0.5538	1626.14661	36.92240	1.65603
35	31.260	VV	0.2435	7731.94678	481.21860	7.87403
36	31.906	VV	0.1936	636.49841	48.33191	0.64820
37	32.196	VV	0.1667	430.57425	37.28725	0.43849
38	32.770	VV	0.4758	1025.02307	27.44027	1.04386
39	33.309	VV	0.2829	481.37671	24.74994	0.49022
40	34.080	VV	0.2053	5345.51367	396.52710	5.44375
41	34.733	VV	0.1876	399.62054	29.96554	0.40696
42	35.256	VV	0.3393	922.10583	36.92458	0.93905
43	36.099	VV	0.4021	563.94708	17.77656	0.57431
44	36.812	VV	0.1641	2736.37695	257.24936	2.78666
45	37.301	VV	0.3254	517.91278	21.17186	0.52743
46	39.177	VV	0.2023	693.36218	52.44197	0.70610
47	39.588	VV	0.1723	1544.89038	136.18654	1.57328
48	42.632	VB	0.2056	922.67627	65.00674	0.93963
49	43.476	BV	0.3138	137.13745	5.84279	0.13966
50	46.160	BB	0.1988	361.26828	27.95412	0.36791
51	50.414	BB	0.1969	150.58441	12.46796	0.15335
Всего :				9.81955e4	8243.13301	

Рис. Б.11 Сигналы хроматограми бензиновой фракции каталитической переработки смеси отходов ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % + MgCl₂ · 6H₂O (зразок Ф-10)

Сигнал 1: FID1 A, Сигнал Ближнего

Пик #	RetTime [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь [pA*s]	Высота [pA]	Площадь %
1	8.311	BV	0.1293	7912.77197	1034.19775	12.48484
2	8.561	VV	0.1272	7802.93506	881.96277	12.31154
3	9.154	VV	0.2218	520.04303	38.45721	0.82053
4	9.879	VV R	0.1846	447.90244	40.07073	0.70670
5	10.516	VV	0.1223	176.53078	25.01343	0.27853
6	10.885	VB R	0.1936	484.98016	40.72713	0.76521
7	12.321	BV R	0.2112	574.07935	40.77615	0.90579
8	14.361	VV R	0.2811	1135.77075	63.84528	1.79203
9	17.257	VV R	0.3426	2369.19702	107.03619	3.73814
10	21.367	VV	0.2658	2140.23022	123.72742	3.37687
11	27.206	VV R	0.5653	4054.95679	114.23517	6.39795
12	27.641	VV R	2.0336	2216.09937	15.57241	3.49658
13	35.465	VV	0.3734	2523.36987	95.13481	3.98140
14	36.061	VV	0.2951	265.91333	12.97648	0.41956
15	45.334	VV R	0.6040	4512.82617	122.84826	7.12038
16	45.831	VV R	0.9740	1132.53442	16.97101	1.78692
17	48.834	VV	0.2912	857.20905	42.51289	1.35251
18	52.821	VV R	0.3960	3606.37793	139.76414	5.69018
19	53.271	VV	0.2460	359.89435	21.20572	0.56784
20	60.350	VV R	0.6457	5918.69482	136.10339	9.33857
21	60.821	VV	0.2888	406.43979	21.08907	0.64128
22	68.652	VV R	0.8348	6403.52441	117.17938	10.10354
23	78.373	VV R	1.2009	7556.75000	94.13683	11.92311
Всего :				6.33790e4	3345.54363	

Рис. Б.12 Сигналы хроматограми дизельної фракції каталітичної переробки суміші відходів ПЕНЦ 50 % + ПЕВЦ 50 % + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (зразок Ф-10)

Додаток В

Акт впровадження результатів дисертаційної роботи



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з науково-педагогічної роботи та організації освітнього процесу, канд. техн. наук, доцент

Олександр ПЕТРОВ

«22» червня 2023 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи Коріненка Богдана Валерійовича «Удосконалення технології піролізної переробки полімерних відходів» у навчальний процес

Члени комісії у складі: завідувача кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, д-р. техн. наук, професора Петрука В. Г., канд. техн. наук, доцента Іщенка В. А., канд. техн. наук, доцента Васильківського І. В. склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Коріненка Богдана Валерійовича на тему «Удосконалення технології піролізної переробки полімерних відходів», яка виконана під науковим керівництвом доктора хімічних наук, професора кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля Вінницького національного технічного університету Ранського Анатолія Петровича за спеціальністю 183 – Технології захисту навколишнього середовища, впроваджено у навчальний процес вивчення дисципліни «Технології переробки відходів» для студентів спеціальності 101 – Екологія та 183 – Технології захисту навколишнього середовища.

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Коріненка Б. В. використовуються в навчальному процесі у Вінницькому національному технічному університеті.

Завідувач кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля,
д-р. техн. наук, професор

Доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля,
канд. техн. наук, доцент

Доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля,
канд. техн. наук, доцент

Василь ПЕТРУК

Віталій ЩЕНКО

Ігор ВАСИЛЬКІВСЬКИЙ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи
Вінницького державного педагогічного
університету імені Михайла
Коцюбинського, д-р. пед. наук, професор

Алія КОЛОМІЄЦЬ

«10» серпня 2023 р.

АКТ

**впровадження результатів дисертаційної роботи
Коріненка Богдана Валерійовича «Удосконалення технології піролізної
переробки полімерних відходів» у навчальний процес**

Члени комісії у складі: завідувача кафедри хімії та методики навчання хімії, д-р. техн. наук, професора Сакалової Г. В., д-р. пед. наук, професора Блажко О. А., канд. техн. наук, доцента Василінич Т. М. склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Коріненка Богдана Валерійовича на тему «Удосконалення технології піролізної переробки полімерних відходів», яка виконана під науковим керівництвом доктора хімічних наук, професора кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля Вінницького національного технічного університету Ранського Анатолія Петровича за спеціальністю 183 – Технології захисту навколишнього середовища, впроваджено у навчальний процес вивчення дисципліни «Хімія навколишнього середовища» для студентів спеціальності 102 – Хімія.

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Коріненка Б. В. використовуються в навчальному процесі у Вінницькому державному педагогічному університеті імені Михайла Коцюбинського.

Завідувач кафедри хімії та методики
навчання хімії, д-р. техн. наук, професор



Галина САКАЛОВА

Професор кафедри хімії та методики
навчання хімії, д-р. пед. наук, професор



Олег БЛАЖКО

Доцент кафедри хімії та методики
навчання хімії, канд. техн. наук, доцент



Тамара ВАСИЛІНИЧ