

УДК 678; 66-978

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, Ю.Ю. Косивцов, Э.М. Сульман

Тверской государственный технический университет  
Кафедра биотехнологии, химии и стандартизации

В статье представлены результаты кинетического исследования процесса термической деструкции отходов сшитого полиэтилена, а также экспериментальные результаты исследований процесса пиролиза на экспериментальной установке. В статье приведены данные по влиянию температуры процесса на выход и свойства газообразных продуктов.

**Ключевые слова:** термогравиметрия, пиролиз, отходы, сшитый полиэтилен.

DOI 10.26456/vtchem2019.4.6

Необходимость утилизации устойчивых к воздействию окружающей среды отходов пластиков в первую очередь связана с их негативным воздействием на окружающую среду. Однако следует также учитывать рост цен связанный с ограниченностью используемых при производстве природных ресурсов и желание производителей полимеров снизить производственные расходы за счет переработки вторичных полимеров.

В настоящее время сшитый полиэтилен применяется при производстве деталей способных выдерживать воздействие достаточно высоких температур без существенного изменения его прочностных и эксплуатационных характеристик. Поэтому сшитый полиэтилен применяют при производстве изоляции кабелей, сантехнических труб и фитингов для горячего водоснабжения [1, 2].

Объемы образования отходов сшитого полиэтилена по данным на 2003 год в одной только Японии составляют более 10 000 тон/год [3]. В настоящее время мировой объем выпуска труб из сшитого полиэтилена постоянно растет и в настоящий момент превышает 260 тыс. тонн [4].

Проблема переработки отходов сшитого полиэтилена с каждым годом становится все более актуальной, поскольку сложность переработки сшитого полиэтилена заключается в наличии сетчатой структуры, не позволяющей осуществить рециклинг отходов методом

экструзии. Поэтому большинство отходов сшитого полиэтилена сжигается в качестве топлива или подвергается захоронению [5, 6].

Существующие методы переработки вторичных сшитых полимеров не могут быть в полной мере применены к отходам сшитого полиэтилена, что связано с отсутствием возможности эффективного влияния на сшивки с целью дальнейшей модификации физических свойств полимера [2], а также низкой производительностью и высокой стоимостью использования технологий сверхкритических флюидов [7].

В последнее время методы термической переработки отходов сшитого полиэтилена привлекают внимание научных коллективов [8, 9]. Так по данным статьи [8], жидкие продукты пиролиза сшитого полиэтилена могут найти применение в качестве замены жидких топлив или в качестве сырья для получения химических веществ.

Важно отметить актуальность исследований направленных на усовершенствование и разработку эффективного метода термической переработки отходов сшитого полиэтилена, поскольку благодаря этому может быть успешно решена задача контроля конверсии вторичных полимеров в газообразные и жидкие продукты, способные найти применение в качестве замены традиционных топлив.

### **Экспериментальная часть**

В ходе начального этапа работ выполнено термогравиметрическое исследование образцов сшитого полиэтилена в температурном интервале от 35 до 600 °С с использованием масс-спектроскопической приставки Aëolos QMS 403D NETZSCH, с температурой капилляра для отбора летучих продуктов термодеструкции – 300 °С.

На основании полученных данных термоанализа разработана методика проведения экспериментов по исследованию процесса пиролиза на лабораторной установке в интервале температур 450-550 °С в среде инертного газа – азота. Масса вносимых в реактор образцов сшитого полиэтилена составляла 3г. В ходе эксперимента производилось постоянное измерение объема образующего газа, а также отбирались пробы газообразных продуктов для дальнейшего хроматографического анализа. Массы твердого остатка и жидкой фракции вычислялись по разности масс реактора и гидрозатвора соответственно. Состав и теплота сгорания газообразных продуктов пиролиза определялись посредством газоаналитического комплекса на основе газовых хроматографов «Кристаллюкс – 4000М» и «Газохром 2000».

Исследование кинетики процесса термической деструкции было проведено на термовесах Iris TG 209 F1 (NETZSCH) с различной скоростью нагрева (2.5, 5, 7.5 и 10 °С/мин). Анализы проводились в атмосфере аргона с объемным расходом газа 20 мл/мин.

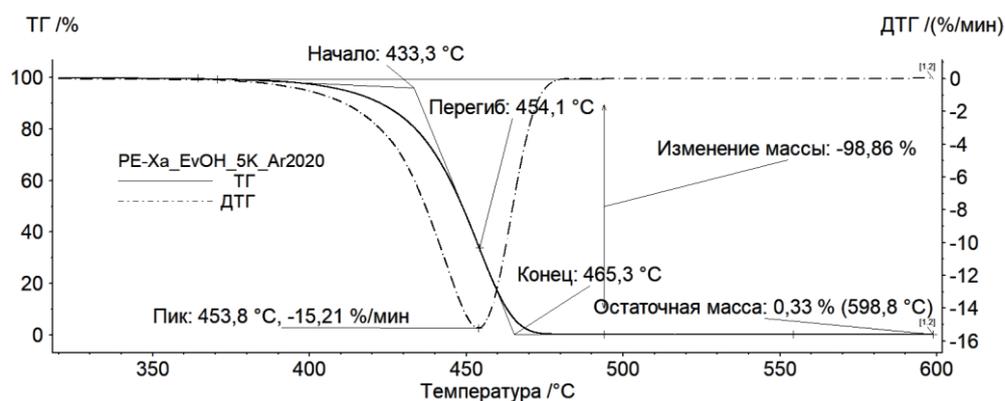
Математическая обработка экспериментальных данных ТГА процесса термодеструкции отходов сшитого полиэтилена проводилась с использованием программного обеспечения «NETZSCH Thermokinetics 3.1» с применением модель-независимых методов Озавы-Флинна-Уолла [10].

Для определения кинетической модели процесса деструкции был использован метод нелинейной регрессии [11, 12]. Нелинейная регрессия позволяет выполнить прямое приближение к экспериментальным данным без преобразований, меняющих структуру ошибок. Статистическое сравнение различных моделей проводилось с использованием критерия Фишера.

Таким образом, в результате проведения исследований получены зависимости конверсии сшитого полиэтилена в конечные продукты и свойств получаемых газообразных продуктов от температуры пиролиза, а также получены различные математические оценки кинетических параметров процесса термической деструкции на основе данных термогравиметрического исследования.

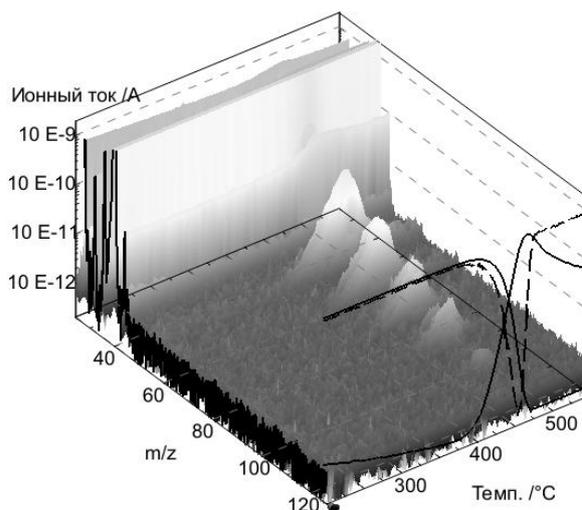
### **Результаты и обсуждение**

Результаты исследования термоанализа образцов сшитого полиэтилена представлены на рисунке 1. Согласно данным рисунка 1, температура начала деструкции составляет 433,3 °С, а температура окончания процесса – 465,3 °С. Максимальная скорость потери массы образца наблюдалось при температуре 454,1 °С, а величина углеродсодержащего остатка составила 0,33% от исходной массы при температуре 598,8 °С. Низкое значение массы твердого углеродного остатка, по мнению авторов, свидетельствует о высоком потенциале сшитого полиэтилена в процессах термической переработки в целях получения газообразных и жидких топлив.



Р и с . 1. Термограмма процесса деструкции сшитого полиэтилена в диапазоне температур 300-600 °С

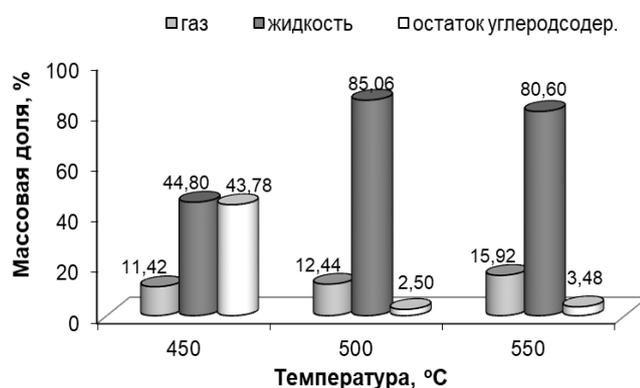
Результаты исследования молекулярно-массового распределения летучих продуктов термодеструкции сшитого полиэтилена представлены на рисунке 2. Согласно полученным данным, молекулярно-массовое распределение летучих продуктов термодеструкции сшитого полиэтилена находится в диапазоне от 1 до 110 а.е.м.



Р и с . 2. Данные о молекулярно-массовом распределении летучих продуктов термодеструкции сшитого полиэтилена в границах термогравиметрического исследования

Далее с помощью лабораторной установки были установлены зависимости конверсии сшитого полиэтилена в газообразные и жидкие продукты в зависимости от температуры пиролиза (см. рисунок 2).

Согласно данным рисунка 2, при повышении температуры процесса происходит рост массы получаемых газообразных продуктов в исследуемом интервале температур.



Р и с . 3 . Зависимость массовой доли продуктов пиролиза от температуры

Массовая доля жидких продуктов принимает наибольшее значение (85,06%) при температуре 500 °C. При повышении температуры процесса до 550 °C происходит снижение массовой доли жидких продуктов на 4,46%. Масса твердого углеродсодержащего остатка пиролиза резко снижается при достижении температур 500 °C, что находится в хорошем соответствии с ранее представленными данными термогравиметрического анализа. При дальнейшем повышении температуры масса твердого углеродсодержащего остатка пиролиза несколько увеличивается, что может объясняться разложением части жидкой фракции с образованием пиролизного газа и кокса.

Газообразные продукты пиролиза сшитого полиэтилена представлены в основном углеводородами C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, водородом и незначительными количествами оксидов углерода. На рисунке 4 представлен график концентрации углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в пиролизном газе в зависимости от температуры процесса.

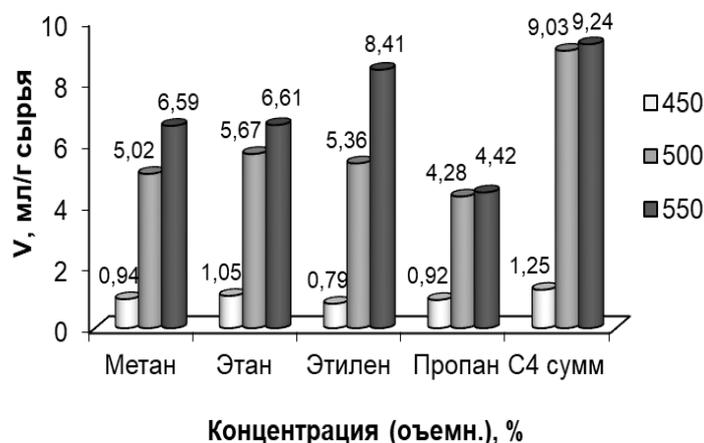
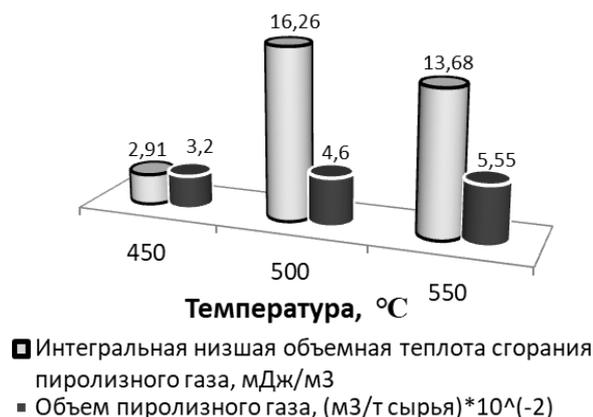


Рис. 4. Содержание углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в зависимости от температуры пиролиза

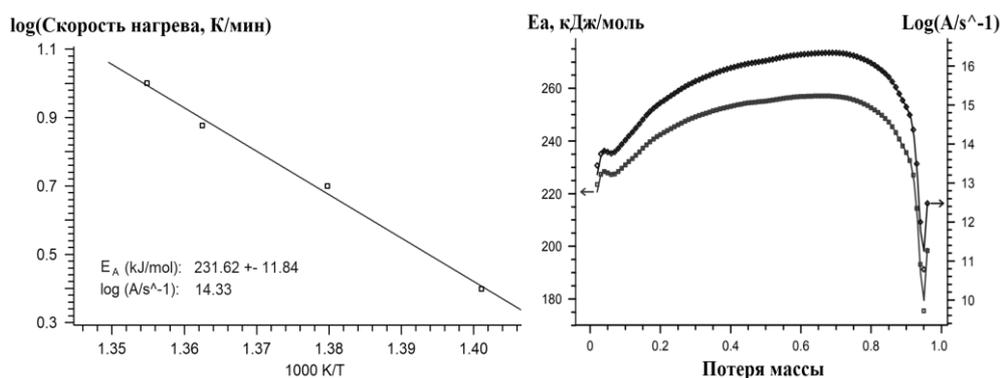
Как видно из данных рисунка 4, рост температуры процесса приводит к возрастанию концентраций всех представленных углеводородов. В большей степени это касается этилена, что свидетельствует об увеличении скорости процессов термического крекинга с ростом температуры.

Оптимальной температурой для получения максимального количества горючего газа является температура 500 °C (см. рисунок 5), поскольку при данной температуре достигается наибольшая интегральная теплота сгорания. Это возможно связано с тем, что при более высоких температурах доля низкомолекулярных газообразных продуктов увеличивается, что негативно сказывается на объемной теплоте сгорания газа.



Р и с . 5 . Характеристики пиролизного газа, полученного из сшитого полиэтилена при различных температурах

Также в рамках настоящей работы было выполнено определение кинетических параметров процесса термодеструкции сшитого полиэтилена и выполнено кинетическое моделирование процесса с использованием данных термогравиметрического анализа (см. рисунок б).

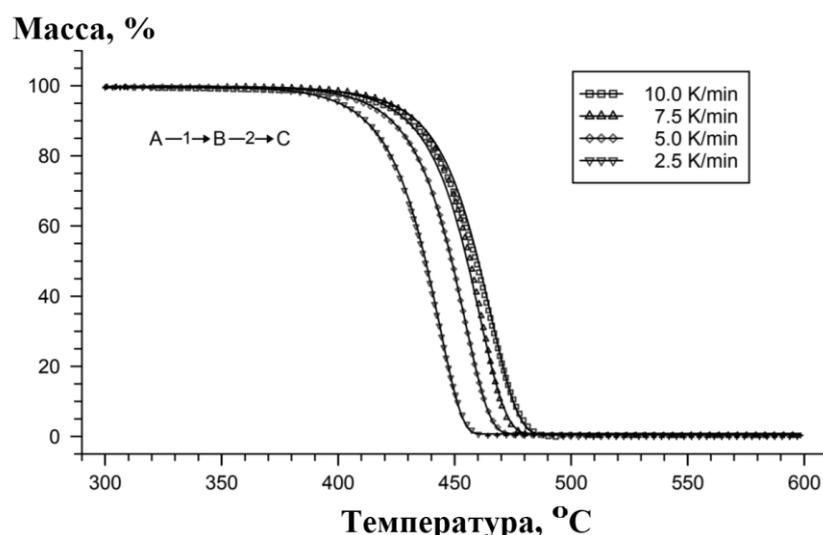


Р и с . 6 . Оценка кинетических параметров термодеструкции сшитого полиэтилена с использованием модель независимых методов Озавы-Флинна-Уолла

Согласно данным рисунка 6, эффективная энергия активации процесса деструкции составляет  $231,62 \pm 11,84$  кДж/моль, что подтверждает данные о высокой термической устойчивости данного полимера. Анализируя данные зависимости энергии активации от

потери массы образца можно отчетливо увидеть наличие двух слабо разрешенных стадий процесса деструкции.

Для определения кинетических параметров каждой стадии по отдельности и модели процесса пиролиза сшитого полиэтилена был использован метод нелинейной регрессии. С учетом данных изоконверсионных методов анализа, был протестирован ряд кинетических моделей. Сравнение оценок применяемых кинетических моделей позволило определить, что наиболее точно процесс термической деструкции сшитого полимера описывается моделью содержащей 2 последовательные стадии. Результаты кинетического моделирования представлены на рисунке 7 и в таблице 1.



Р и с . 7 . Кинетическая модель процесса термической деструкции сшитого полиэтилена

Необходимо отметить, что полученная кинетическая модель носит формальный характер, и на основании только анализа ТГ невозможно описать весь химизм процесса пиролиза. Согласно полученным данным (таблица), процесс термической деструкции состоит из двух последовательных стадий с энергиями активации 224 и 310 кДж/моль.

Можно гипотетически предположить, что первая стадия, скорее всего, связана с разрушением пероксидных сшивок между линейными молекулами полиэтилена, а вторая стадия связана с дальнейшим разрушением и снижением молекулярной массы полимера. Следует отметить, что достоверность данной версии должна быть проверена в ходе дальнейших исследований.

Т а б л и ц а

Кинетические параметры процесса пиролиза сшитого полиэтилена: энергия активации ( $E_a$ ), логарифм предэкспоненциального множителя ( $\lg A$ ), порядок реакции ( $n$ )

Параметр	Стадия 1	Стадия 2
$E_a$ , кДж/моль	224	310
$\lg A$ , $c^{-1}$	1.39	2.0
$n$	0,76	0,72
Коэфф. корр.	0,99926	
Среднекв. откл.	$2,99 \cdot 10^{-3}$	

### Выводы

Процесс деструкции сшитого этилена наиболее интенсивно протекает в интервале температур 433,3 – 465,3 °С. Оптимальная температура процесса пиролиза составляет 500 °С, что позволяет получить наибольшие выходы жидких продуктов и достигнуть максимальной теплотворной способности получаемого пиролизного газа. Процесс термической деструкции вероятнее всего протекает в две последовательные плохо разделяемые стадии с энергиями активации 224 и 310 кДж/ моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (19-08-00188).

### Список литературы

1. Shan-Jun M. // *Procedia Engineering*. 2013. №52. P. 588 – 592.
2. Tamboli S.M., Mhaske S.T., KaleIndian D.D. // *Journal of Chemical Technology*. 2004. № 11. P. 853-864.
3. Tokuda S. // *Furukawa Review*. 2003. №. 23. P. 88-93.
4. Характеристика мирового рынка PEX труб [Электронный ресурс]. 2019. Режим доступа: [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=167](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=167).
5. Goto T. // *J. Appl. Polym. Sci*. 2008. № 109(1) P. 144–151.
6. Marcilla A. // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2006. № 76(1–2). P. 254–259.
7. Watanabe S. Development of cross-linked polymer material recycling technology by supercritical water / *Proc. Int. Conf. Properties and Applications of Dielectric Materials*. 2003. № 7. P. 595–598.
8. Lingaiah N. // *Fuel*. 2001. № 80. P. 1901–1905.
9. Gobin K., Manos G. // *Polymer Degradation and Stability*, 2004. V. 83(2), P. 267-279.
10. Kaisersberger E., Opfermann J. // *Thermochimica Acta*. 1991. V. 187. P. 151-158.
11. Brown M. E., Maciejewski M., Vyazovkin S. et al. // *Thermochimica Acta* – 2000. V. 355. N 1-2. P. 125-143.

12. Marquardt D. // Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics. 1963. V. 11. № 2. P. 431-441.

## KINETIC STUDY OF CROSS-LINKED POLYETHYLENE WASTE PYROLYSIS

**Lugovoi Yu.V., Chalov K.V., Kosivtsov Yu.Yu., Sulman E.M.**

Tver State Technical University, Tver  
*Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization*

The article presents the results of a kinetic study of the process of thermal destruction of crosslinked polyethylene waste, as well as the experimental results of studies of the pyrolysis process in an experimental setup. The article presents data on the effect of process temperature on the yield and properties of gaseous products.

**Keywords:** *thermogravimetry, pyrolysis, waste, cross-linked polyethylene*

*Об авторах:*

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнология, химия и стандартизация Тверского государственного технического университета, e-mail: [pn-just@yandex.ru](mailto:pn-just@yandex.ru)

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии пластических масс Тверского государственного технического университета e-mail: [tschalov\\_k@mail.ru](mailto:tschalov_k@mail.ru)

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, доцент кафедры биотехнология, химия и стандартизация Тверского государственного технического университета, e-mail: [kosivtsov@science.tver.ru](mailto:kosivtsov@science.tver.ru)

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, кафедры биотехнология, химия и стандартизация Тверского государственного технического университета e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru).

Поступила в редакцию 28 октября 2019 г.