

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ГРИНИШИН КСЕНІЯ ОЛЕГІВНА

УДК 665.714 (043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ
ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ТЕРМОПЛАСТІВ

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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


_____/К.О. Гринишин/

Науковий керівник: Скорохода Володимир Йосипович, д.т.н., професор

ЛЬВІВ - 2024

АНОТАЦІЯ

***Гринишин К.О.* Одержання компонентів моторних палив на основі продуктів переробки відходів термопластів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2024.

Ця дисертаційна робота присвячена актуальній технологічно-екологічній проблемі – дослідженню процесу низькотемпературного піролізу відходів термопластів з метою одержання компонентів моторних палив. Переробка термопластичних полімерних відходів низькотемпературним піролізом дає змогу отримати максимальну кількість рідкого продукту – піроконденсату – який в подальшому може бути використаний для виробництва товарних моторних палив. Крім цього отримують газу піролізу та незначну кількість твердого продукту – пірокарбону, які є побічними продуктами процесу піролізу.

Мета дисертаційної роботи полягає у розробленні основ технології одержання компонентів моторних палив з піроконденсату піролізу відходів термопластів.

У роботі було виконано такі поставленні завдання:

- вибрано серед відходів термопластів такі, які є найбільш масовими та з погляду хімічної будови надаються для переробки з метою одержання компонентів моторних палив;
- досліджено термічну стійкість обраних видів термопластичних відходів та встановлено оптимальну температуру їхнього термічного розкладу;
- здійснено процес піролізу обраних типів відходів термопластів та встановлено принципову можливість виробництва на їх основі компонентів моторних палив;

- зроблено порівняння властивостей піроконденсату піролізу відходів термопластів з піроконденсатом піролізу відходів гуми, процес одержання якого сьогодні широко впроваджений у промисловість;
- обрано серед досліджених відходів термопластів оптимальні та досліджено вплив технологічних параметрів процесу піролізу на склад і властивості піроконденсату;
- розроблено технологічні рекомендації щодо одержання компонентів моторних палив з відходів термопластів;
- вирішено питання раціонального використання побічних продуктів процесу піролізу полімерних відходів;
- розроблено основи технології процесу піролізу відходів термопластів та проведено економічні розрахунки доцільності такого процесу.

У першому розділі дисертаційної роботи розглянуто проблему накопичення полімерних відходів в Україні та світі, наведено класифікацію методів утилізації полімерних відходів. Описано основні методи утилізації полімерних відходів: захоронення, спалювання, рециклінг, сольволіз (гідроліз, гліколіз, метаноліз), конверсія (термічний піроліз, каталітичний піроліз, газифікація). Вказано переваги та недоліки цих методів утилізації полімерних відходів. Описано методи переробки гумових відходів. Зроблено висновок, що метод низькотемпературного термічного піролізу полімерних відходів заслуговує на особливу увагу, оскільки він дає змогу отримувати максимальну кількість рідких вуглеводнів і є технічно простим та порівняно недорогим. На підставі аналізу літератури сформульовано мету та основні завдання, які необхідно вирішити в дисертаційній роботі.

У другому розділі дисертаційної роботи наведено загальну характеристику вибраних для проведення подальших досліджень відходів термопластів: поліетилену високої густини, поліпропілену і полістиролу. Відходи цих полімерів є найбільш масовими полімерними відходами, а їхня вторинна переробка традиційними методами ускладнена. Описано методики

проведення аналізів та експериментів, які використовувалися під час виконання дисертаційної роботи.

У третьому розділі дисертаційної роботи наведено результати досліджень низькотемпературного піролізу відходів поліетилену, поліпропілену та полістиролу. На підставі результатів термогравіметричного аналізу вибрано оптимальні умови піролізу (для відходів поліетилену – 410 °С; поліпропілену – 380 °С; полістиролу – 400 °С). Для порівняння проведено низькотемпературний піроліз гумових відходів. Встановлено, що вихід цільового продукту (піроконденсату) піролізу відходів термопластів є значно вищим, ніж піроконденсату піролізу гумових відходів. Встановлено принципову можливість використання світлих фракцій, виділених з піроконденсату піролізу відходів термопластів, як компонентів товарних бензинів та дизельних палив за умови додаткової переробки на нафтопереробних заводах.

У четвертому розділі дисертаційної роботи вивчено вплив режиму процесу піролізу відходів поліетилену і поліпропілену на вихід та властивості піроконденсату. Встановлено, що чим вищою є температура піролізу тим нижчим є вихід рідкого продукту – піроконденсату. За вищих температура утворюється піроконденсат легшого фракційного складу. Вивчено склад та властивості вузьких фракцій і залишку, виділених з піроконденсату піролізу відходів поліетилену і поліпропілену, проведеного в різних режимах. Встановлено, що усі фракції та залишок містять ненасичені вуглеводні, що підтверджується високим значенням йодного числа.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи описані технологічні аспекти одержання компонентів моторних палив методом низькотемпературного піролізу відходів термопластів. Розроблено технологічні рекомендації для одержання компонентів моторних палив з піроконденсату піролізу цих відходів. Запропоновано напрямки використання побічних продуктів процесу піролізу відходів термопластів. Запропоновано використовувати пірокарбон як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів на твердих

та водних поверхнях. Розроблено основи технології низькотемпературного піролізу відходів термопластів – запропоновано принципову технологічну схему установки піролізу, складено технологічну карту, розраховано матеріальний баланс процесу піролізу. Розраховано виробничу собівартість піроконденсату піролізу відходів термопластів та підтверджено доцільність та високу ефективність переробки відходів термопластів методом низькотемпературного піролізу для одержання компонентів моторних палив.

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» для підготовки студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» в теоретичних заняттях з дисципліни «Сучасні тенденції вторинної переробки полімерних відходів», що підтверджено актом впровадження.

Ключові слова: полімерні відходи, побутові відходи, термопласти, поліетилен, поліпропілен, полістирол, зношені шини, піроліз, піроконденсат, моторні палива, бензин, дизельне паливо, утилізація полімерних відходів, пірокарбон.

ANNOTATION

Hrynyshyn K.O. Production of motor fuel components based on the products of thermoplastic waste processing.– Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 - chemical technologies and engineering. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2024.

This dissertation work is devoted to an actual technological and ecological problem - the study of the process of low-temperature pyrolysis of waste thermoplastics for the purpose of obtaining components of motor fuels. The processing of thermoplastic polymer waste by low-temperature pyrolysis makes it possible to obtain the maximum amount of liquid product - pyrocondensate - which can later be used for the production of commercial motor fuels. In addition, pyrolysis gases and a small amount of solid product - pyrocarbon, which are byproducts of the pyrolysis process, are obtained.

The purpose of the dissertation work is to develop the basics of the technology for obtaining components of motor fuels from the pyrocondensate of pyrolysis of thermoplastic waste.

The following tasks were performed in the work:

- among the thermoplastic wastes, those that are the most massive and, from the point of view of chemical structure, are available for processing in order to obtain motor fuel components;
- the thermal stability of selected types of thermoplastic waste was investigated and the optimal temperature of their thermal decomposition was determined;
- the process of pyrolysis of selected types of thermoplastic waste was carried out and the principle possibility of production of motor fuel components based on them was established;
- a comparison of the properties of the pyrocondensate of the pyrolysis of thermoplastic waste with the pyrocondensate of the pyrolysis of rubber waste was made, since the latter process is widely implemented in industry today;

- the optimal ones were selected among the examined thermoplastic wastes, and the influence of the technological parameters of the pyrolysis process on the composition and properties of the pyrocondensate was investigated;
- developed technological recommendations for obtaining motor fuel components from thermoplastic waste;
- the issue of rational use of by-products of the process of pyrolysis of polymer waste was resolved;
- the basics of the technology of pyrolysis of thermoplastic waste were developed and economic calculations of the feasibility of such a process were carried out.

In the first chapter of the dissertation, the problem of the accumulation of polymer waste in Ukraine and the world is considered, the classification of the methods of utilization of polymer waste is given. The main methods of polymer waste disposal are described: landfill, incineration, recycling, solvolysis (hydrolysis, glycolysis, methanolysis), conversion (thermal pyrolysis, catalytic pyrolysis, gasification). The advantages and disadvantages of these methods of polymer waste disposal are indicated. Methods of rubber waste processing are described. It was concluded that the method of low-temperature thermal pyrolysis of polymer waste deserves special attention, as it allows obtaining the maximum amount of liquid hydrocarbons and is technically simple and relatively inexpensive. Also, in this section, the main tasks that must be solved in the dissertation work are formulated.

The second chapter of the dissertation provides a general description of the thermoplastic wastes selected for further research: high-density polyethylene, polypropylene, and polystyrene. The waste of these polymers is the most massive polymer waste, and their secondary processing by traditional methods is complicated. This section also provides a description of the methods of conducting analyzes and experiments that were used during the dissertation work.

The third chapter of the dissertation presents the results of the low-temperature pyrolysis of polyethylene, polypropylene, and polystyrene waste. For this purpose, the conditions were chosen based on the results of thermogravimetric analysis of

waste (for the pyrolysis of polyethylene waste – 410 °C; polypropylene – 380 °C; polystyrene – 400 °C). For comparison, low-temperature pyrolysis of rubber waste was carried out. It was established that the yield of the target product (pyrocondensate) of pyrolysis of thermoplastic waste is significantly higher than that of pyrocondensate of pyrolysis of rubber waste. The principle possibility of using light fractions isolated from the pyrocondensate of pyrolysis of thermoplastic waste as components of commercial gasoline and diesel fuel, subject to additional processing at oil refineries, has been established.

In the fourth chapter of the dissertation, the influence of the mode of pyrolysis of polyethylene and polypropylene waste on the yield and properties of pyrocondensate is studied. It was established that the higher the pyrolysis temperature, the lower the yield of the liquid product – pyrocondensate. At higher temperatures, pyrocondensate of a lighter fractional composition is formed. The composition and properties of narrow fractions and the residue isolated from the pyrocondensate of pyrolysis of polyethylene and polypropylene waste, carried out in different modes, were studied. It was established that all fractions and the residue contain unsaturated hydrocarbons, which is confirmed by the high iodine value.

The fifth chapter of the dissertation describes the technological aspects of obtaining motor fuel components by low-temperature pyrolysis of thermoplastic waste. Technological recommendations for obtaining motor fuel components from the pyrocondensate of the pyrolysis of these wastes have been developed. Directions for the use of by-products of the pyrolysis process of thermoplastic waste are proposed. It is proposed to use pyrocarbon as an adsorbent for the collection and localization of oil and oil spills on solid and water surfaces. The basics of thermoplastic waste technology were developed – a basic technological scheme of the pyrolysis facility was proposed, a technological map was drawn up, and the material balance of the pyrolysis process was calculated. The production cost of pyrocondensate pyrolysis of thermoplastic waste was calculated and the feasibility and high efficiency of processing thermoplastic waste by the low-temperature pyrolysis method to obtain motor fuel components was confirmed.

The results of the conducted research were implemented in the educational process at the Department of Chemical Technology of Plastics Processing of the National University «Lviv Polytechnic» for the training of students of the specialty 161 «Chemical Technologies and Engineering» in theoretical classes on the discipline «Modern trends in the secondary processing of polymer waste», which confirmed by the act of implementation.

Key words: polymer waste, household waste, thermoplastics, polyethylene, polypropylene, polystyrene, waste tyres, pyrolysis, pyrocondensate, motor fuels, gasoline, diesel fuel, utilization of polymer waste, pyrocarbon.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних науко метричних базах даних

(Scopus та Web of Science)

1. Hrynyshyn K. Study on the composition and properties of pyrolysis pyrocondensate of used tires / **Ksenia Hrynyshyn**, Volodymyr Skorokhoda, Taras Chervinsky // Chemistry & Chemical Technology. – Vol.16. – №1. –2022. – P.159-163. *(Scopus та Web of Science)*. *Особистий внесок здобувача: проведення наукових досліджень та вивчення складу та властивостей піроконденсату піролізу зношених шин та вузьких фракцій, виділених з нього, обговорення результатів.*
2. Hrynyshyn K. Study on regularities of polyethylene waste low-temperature pyrolysis / **Ksenia Hrynyshyn**, Taras Chervinsky, Igor Helzhynsky, Volodymyr Skorokhoda // Chemistry & Chemical Technology. – Vol.17. – №4. – 2023. – P.923-928. *(Scopus та Web of Science)*. *Особистий внесок здобувача: проведення наукових досліджень та вивчення складу та властивостей піроконденсату піролізу поліетиленових відходів та вузьких його фракцій, одержаних за різних умов процесу, обговорення результатів.*

Статті у наукових фахових виданнях України

3. Гринишин К.О. Склад і властивості піроконденсату піролізу зношених автомобільних шин / **Гринишин К.О.**, Скорохода В.Й., Червінський Т.І. // Chemistry, Technology and Application of Substances.– 2021.– Vol.4.– №2.– С.28-32. *Особистий внесок здобувача: визначення складу та властивостей піроконденсату піролізу зношених шин та вузьких фракцій, виділених з нього, обговорення результатів.*
4. Гринишин К.О. Поліетиленові відходи – сировина для одержання компонентів моторних палив / **Гринишин К.О.**, Скорохода В.Й., Червінський Т.І. // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2023. – Vol.6. – №2. – С.55-60. *Особистий внесок здобувача: визначення складу та властивостей піроконденсату піролізу поліетиленових відходів та вузьких фракцій, виділених з нього, обговорення результатів.*

5. Гринишин С.О. Використання пірокарбону, одержаного піролізом гумових відходів, для сорбції нафти та нафтопродуктів / Гринишин С.О., Знак З.О., **Гринишин К.О.**, Скорохода В.Й. // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2023. – Vol.6. – #1. – С.27-31. *Особистий внесок здобувача: визначення основних властивостей пірокарбону, одержаного під час піролізу зношених шин, обговорення результатів.*

Тези доповідей та матеріали конференцій

6. Гринишин К. Процес піролізу полімерних відходів – джерело одержання рідких вуглеводнів / **Гринишин К.**, Червінський Т. Скорохода В. // Проблеми хімотології: VIII Міжн. наук.-техн. конф., 21-25 червня 2021 р.: матеріали конф. – Київ - Кам'янець-Подільський, 2021. – С.84. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і участь в обробці результатів.*

7. Hrynyshyn K. Pyrolysis of polymer waste is a source of motor fuels / **Hrynyshyn K.**, Skorokhoda V., Chervinskyi T. // Chemical Technology and Engineering: III International scientific conference, 21-24 June 2021.: Proceedings. – Lviv, 2021. – P. 198-199. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і участь в обробці результатів.*

8. Гринишин К. Утилізація гумових відходів методом низькотемпературного піролізу / **Гринишин К.**, Скорохода В. // Хімія та сучасні технології: X Міжн. конф., 23-24 листопада 2021 р.: матеріали конф. – Дніпро, 2021. – С.66-67. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і участь в обробці результатів.*

9. Гринишин К. Гумові відходи – сировина для одержання моторних палив / **Гринишин К.**, Скорохода В., Червінський Т. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: XI Міжн. наук.-техн. конф., 16-20 травня 2022 р.: Матеріали конф. – Львів, 2022. – С.323. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і участь в обробці результатів.*

10. Червінський Т. Характеристика продуктів піролізу поліетиленових відходів / Червінський Т., **Гринишин К.**, Скорохода В. // Сучасні технології переробки паливних копалин: VI Міжн. наук.-техн. конф.: 11-12 квітня 2023р.: тези доп. – Харків, 2023. – С.89. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і участь в обробці результатів.*

11. Гринишин С. Сорбційна здатність пірокарбону щодо нафти і нафтопродуктів / Гринишин С., **Гринишин К.**, Скорохода В. // Ресурси природних вод карпатського регіону: XXI Міжн. конф., 25-26 травня 2023 р.: Збірник наукових статей. – Львів, 2023. – С.149-151. *Особистий внесок здобувача: участь в проведенні досліджень і обробці результатів.*
12. Chervinskyi T. Polymer waste – ram materials for obtaining liquid motor fuel components / Chervinskyi T., **Нрыншын К.**, Skorokhoda V. // VIII international symposium on polymers and advanced materials, 1-3 august 2023. –Tbilisi, Georgia, 2023. – P.9. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і участь в обробці результатів.*
13. Гринишин К. Переробка гумових відходів низькотемпературним піролізом / **Гринишин К.**, Скорохода В., Червінський Т. // Theory and practics of rational use of traditional and alternative fuels and lubricants: IX international conf., 3-7 july 2023: Book of Abstracts. – Kyiv - Warsaw, 2023. – P.118. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і участь в обробці результатів.*
14. Гринишин С. Дослідження ліофільних властивостей пірокарбону / Гринишин С., Знак З., **Гринишин К.** // Сталий розвиток – стан та перспективи: IV Міжн. наук. Симпозіум, 13-16 лютого 2024р.: матеріали конф. – Львів-Славське, 2024. – С.89. *Особистий внесок здобувача: участь в проведенні досліджень і обробці результатів.*

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРІВ	
1.1. Класифікація методів утилізації полімерних відходів	24
1.2. Захоронення та спалювання відходів полімерів	25
1.3. Фізичні методи утилізації відходів полімерів.....	27
1.4. Хімічні методи утилізації відходів полімерів.....	29
1.5. Інші методи утилізації відходів полімерів	36
1.6. Методи переробки гумових відходів.....	37
1.7. Висновки до розділу 1.....	39
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТОВУВАНИХ РЕЧОВИН, МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ.....	
2.1. Характеристика використовуваних речовин	42
2.2. Методики експериментів.....	43
2.2.1. Методика проведення процесу низькотемпературного піролізу відходів термопластів	43
2.2.2. Методика розділення піроконденсату	44
2.2.3. Методики вивчення здатності пірокарбону поглинати нафтопродукти.....	44
2.3. Методики аналізів.....	47
2.3.1. Визначення фізико-хімічних та експлуатаційних показників піроконденсату та його фракцій	47
2.3.2. Визначення показників пірокарбону	48
2.3.3. Термічний аналіз	48
2.3.4. Рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз.....	48
2.4. Висновки до розділу 2	49
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ ВІДХОДІВ ТЕРМОПЛАСТІВ.....	
	50

3.1. Опис термічного розкладу зразків відходів поліетилену, поліпропілену і полістиролу	50
3.2. Переробка відходів поліетилену методом низькотемпературного піролізу	55
3.3. Переробка відходів поліпропілену методом низькотемпературного піролізу.....	62
3.4. Переробка відходів полістиролу методом низькотемпературного піролізу.....	69
3.5. Переробка гумових відходів методом низькотемпературного піролізу	75
3.6. Висновки до розділу 3.....	82
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ І ТРИВАЛОСТІ НА ПРОЦЕС НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ І ПОЛІПРОПІЛЕНУ	85
4.1. Вплив температури і тривалості на процес низькотемпературного піролізу відходів поліетилену	85
4.2. Вплив температури і тривалості на процес низькотемпературного піролізу відходів поліпропілену	92
4.3. Висновки до розділу 4.....	100
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ МЕТОДОМ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ ВІДХОДІВ ТЕРМОПЛАСТІВ.....	102
5.1. Технологічні рекомендації для одержання компонентів моторних палив з піроконденсату піролізу відходів термопластів	102
5.2. Використання побічних продуктів процесу піролізу відходів термопластів	105
5.3. Використання пірокарбону як ефективного адсорбента для поглинання нафтопродуктів	106
5.3.1. Склад, властивості та використання пірокарбону, одержаного в процесі піролізу зношених автомобільних шин.....	106

5.3.2. Склад, властивості та використання пірокарбону, одержаного в процесі піролізу відходів полістиролу.....	109
5.4. Основи технології процесу піролізу відходів термопластів.....	111
5.5. Розрахунок економічної доцільності процесу піролізу відходів термопластів.....	115
5.6. Висновки до розділу 5.....	117
ВИСНОВКИ.....	119
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	121
ДОДАТКИ.....	133

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. У світі щорічно утворюється надзвичайно велика кількість твердих промислових і побутових відходів, які забруднюють навколишнє середовище. На особливу увагу заслуговують відходи полімерів, які за різними статистичними даними складають від 5 до 8 % мас. від загальної кількості таких відходів. Полімерні відходи не розкладаються впродовж десятків років, накопичуються на сміттєвих полігонах, стихійних звалищах, забруднюють ріки, моря та океани, завдаючи при цьому колосальної шкоди довкіллю. Серед методів утилізації полімерних відходів найчастіше використовуються спалювання та рециклінг (переробка для повторного використання), переробка методами високотемпературного та низькотемпературного піролізу з метою одержання газоподібних та рідких продуктів розкладу.

Найбільшою групою полімерних відходів є відходи термопластів (поліетилену, поліпропілену, полістиролу тощо). Враховуючи хімічну будову цих полімерів вважаємо, що саме метод низькотемпературного піролізу повинен бути пріоритетним для їхньої утилізації, оскільки він дає змогу ефективно переробляти термопластичні полімерні відходи та одержувати при цьому рідкі вуглеводні, які подібні до вуглеводнів нафтових палив. Не зважаючи на наявність наукових публікацій про переробку полімерних матеріалів низькотемпературним піролізом, цей процес вивчений недостатньо. У більшості випадків піроконденсат піролізу полімерних відходів пропонується використовувати як компонент котельного чи пічного палива, що знижує ефективність та економічну доцільність такої переробки. Саме тому необхідно поглиблено вивчати переробку полімерних (особливо термопластичних) відходів низькотемпературним піролізом з метою виробництва компонентів моторних палив та інших супутніх продуктів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи кафедри

хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» за науковим напрямом кафедри «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення та перероблення функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних композитів і виробів зі спеціальними властивостями». Дисертаційна робота виконана в межах науково-дослідної роботи «Розроблення методів регенерації й утилізації відпрацьованих нафтопродуктів та одержання паливно-мастильних компонентів з відновлювальних джерел сировини» (№ держ. реєстр. 0118U000414). Автор дисертаційної роботи є одним з виконавців цієї наукової теми.

Мета і завдання дослідження.

Мета дисертаційної роботи – розробити основи технології одержання компонентів моторних палив з піроконденсату піролізу відходів термопластів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішували такі завдання:

- вибрати серед відходів термопластів такі, які є найбільш масовими та з погляду хімічної будови надаються для переробки з метою одержання компонентів моторних палив;
- дослідити термічну стійкість обраних видів термопластичних відходів та встановити оптимальну температуру їхнього термічного розкладу;
- здійснити процес піролізу обраних типів відходів термопластів та встановити принципову можливість виробництва на їх основі компонентів моторних палив;
- порівняти властивості піроконденсату піролізу відходів термопластів з піроконденсатом піролізу гумових відходів, процес одержання якого широко впроваджений у виробництво;
- обрати серед досліджених відходів термопластів оптимальні та дослідити вплив технологічних параметрів процесу піролізу на склад і властивості піроконденсату;
- розробити технологічні рекомендації щодо одержання компонентів моторних палив з відходів термопластів;

- вирішити питання раціонального використання побічних продуктів процесу піролізу полімерних відходів;
- розробити основи технології процесу піролізу відходів термопластів та провести економічні розрахунки доцільності такого процесу.

Об'єкт дослідження – відходи термопластів (поліетилену, поліпропілену, полістиролу).

Предмет дослідження – переробка відходів термопластів низькотемпературним піролізом з метою одержання компонентів моторних палив.

Методи досліджень. За стандартизованими методиками визначали густину, показник заломлення, йодне число, температуру спалаху, температури помутніння та застигання, фракційний склад піроконденсату та виділених з нього фракцій. Термографічні дослідження відходів термопластів здійснювали на дериватографі Q-1500D System: F. Paulic, J. Paulic, L. Erdey. Рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз для визначення елементного складу рідких і твердих продуктів піролізу здійснювали на прецизійному аналізаторі Elvax Light SDD.

Наукова новизна одержаних результатів.

- розроблено наукові основи низькотемпературного піролізу відходів поліетилену високої густини, поліпропілену та полістиролу та встановлено принципову можливість одержання з утвореного піроконденсату компонентів моторних палив. Встановлено, що порівняно з піролізом зношених автомобільних шин під час піролізу відходів термопластів вихід піроконденсату є більшим в 1,9-2,1 рази, а його якість є значно вищою;
- за результатом вивчення впливу режиму процесу піролізу поліетиленових і поліпропіленових відходів на вихід та властивості піроконденсату встановлено, що чим вища температура піролізу тим нижчий вихід рідкого продукту – піроконденсату. Доведено, що за вищих температур утворюється піроконденсат легшого фракційного складу, зокрема за

температури 400 °С вміст в піроконденсаті піролізу поліетилену світлих фракцій складає 56,5 % мас., а за температури 450 °С – 85,8 % мас. У випадку піролізу поліпропілену за 350 °С вміст світлих фракцій в піроконденсаті складає 75,5 % мас., а за температури 400 °С – 90,0 % мас.;

- встановлено, що пірокарбон, одержаний під час піролізу відходів полістиролу та гуми проявляє сорбційну здатність щодо нафти та нафтопродуктів в межах 0,66-1,45 г/г.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено технологічні рекомендації для одержання компонентів моторних палив з піроконденсату піролізу відходів термопластів. Для отримання продукції максимально високої якості рекомендовано проводити процес піролізу в максимально жорсткому режимі – для піролізу відходів поліетилену за температури 450 °С; для піролізу відходів поліпропілену – 400 °С. Запропоновано методи вторинної переробки бензинової та дизельної фракцій піроконденсату для забезпечення відповідності їх експлуатаційних характеристик вимогам нормативних документів на товарні моторні палива.

Запропоновано практичне використання побічних продуктів процесу піролізу відходів термопластів: пірогази доцільно використовувати безпосередньо на установках піролізу як паливо для власних потреб; залишок перегонки піроконденсату рекомендовано використовувати як компонент паливного мазуту або як сировину для виробництва пластичних мастил.

Вивчено склад та властивості пірокарбону, одержаного під час піролізу відходів полістиролу та гумових відходів. Встановлено, що здатність до поглинання нафти пірокарбоном піролізу зношених шин складає 1,05-1,45 г/г, а здатність до поглинання нафтопродуктів знаходиться в межах 1,02-1,46 г/г. Сорбційна здатність пірокарбону піролізу відходів полістиролу є дещо нижчою і знаходиться в межах 0,66-0,96 г/г. На підставі проведених досліджень запропоновано використовувати пірокарбон як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів на твердих та водних поверхнях.

Розроблено основи технології перероблення відходів термопластів – запропоновано принципову технологічну схему установки піролізу, складено технологічну карту, розраховано матеріальний баланс процесу піролізу.

Розраховано виробничу собівартість піроконденсату піролізу відходів термопластів – 2070,73 грн./т. За наближеними оцінками відпускна вартість піроконденсату в 5 разів менша, ніж вартість сирової нафти, що переконує у доцільності переробки відходів термопластів методом низькотемпературного піролізу.

Результати досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки докторів філософії у НУ «Львівська політехніка» за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія.

Особистий внесок здобувача полягає в самостійному аналізі періодичної та патентної літератури за темою дисертаційної роботи, безпосередній участі у постановці проблеми, формулюванні та обґрунтуванні мети й задач наукових досліджень, у самостійному виконанні експериментальної частини, обробці і трактуванні отриманих результатів, формулюванні основних теоретичних положень та висновків. Рентгенофлуоресцентний аналіз піроконденсату, виділених з нього фракцій та пірокарбону процесу піролізу відходів термопластів проводився на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з д.х.н., професором Шаповалом П.Й. Дериватографічні дослідження відходів термопластів проводилися на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з к.х.н., доцентом Кочубей В.В. Обговорення отриманих результатів проведених наукових досліджень виконання дисертаційної роботи, написання наукових статей і тез доповідей на конференціях проводилось спільно з науковим керівником д.т.н., професором Скороходою В.Й. і к.х.н., доцентом Червінським Т.І.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися і були опубліковані у матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій, зокрема на: VIII Міжнародній науково-технічній

конференції «Проблеми хімотології» (м. Київ - Кам'янець-Подільський, Україна, 2021 р.); III Міжнародній науковій конференції «Chemical Technology and Engineering» (м. Львів, Україна, 2021 р.); X Міжнародній конференції «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, Україна, 2021 р.); XI Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2022 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин» (м. Харків, Україна, 2023 р.); XXI Міжнародній конференції «Ресурси природних вод карпатського регіону» (м. Львів, Україна, 2023 р.); VIII International Symposium on Polymers and Advanced Materials (Tbilisi, Georgia, 2023); IX Міжнародній науково-технічній конференції «Теорія і практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (м. Київ, Україна, 2023 р.); IV Міжнародному науковому симпозиумі «Сталий розвиток – стан та перспективи» (м. Львів, 2024 р.).

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи опубліковані у 5 наукових статтях у фахових виданнях України, з яких 2 входять до міжнародних наукометричних баз, та 9 матеріалах та тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та об'єм дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 1 додатку. Загальний обсяг дисертації 134 сторінки. Дисертація містить 47 таблиць, 13 рисунків, 108 найменувань використаної літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список джерел використаної літератури займають 16 сторінок.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРІВ

Сьогодні проблема утилізації відходів є однією з найважливіших екологічних проблем у всьому світі. Вагомою складовою їх є відходи полімерів, при чому сумарна кількість таких відходів щороку збільшується.

У даний час у світі виробляється близько 400 млн. т. різних видів пластмас. За прогнозами до 2050 р. близько 12000 млн. т накопичених пластикових відходів буде викинуто на звалища або в навколишнє середовище. При цьому полімери практично не розкладаються і не гниють, що значно ускладнює ситуацію, що склалася. У зв'язку із цим розробка ефективних способів утилізації відходів полімерних матеріалів є одним із першочергових завдань світової спільноти [1,2].

В цілому полімерні відходи можна розділити на дві групи: промислові відходи, які утворюються на промислових підприємствах з виробництва продукції з полімерів та тверді побутові відходи (ТПВ), утворені в процесі життєдіяльності людини [3]. Промислові відходи часто повторно використовуються у виробничому циклі, а тверді побутові відходи здебільшого потрапляють у довкілля.

Вважається, що в середньому на одного жителя нашої планети накопичується 250 кг твердого сміття за рік [4]. Основними складовими ТПВ є:

- папір, картон – 37,0 %;
- кухонні відходи – 30,6 %;
- дерево – 1,9 %;
- шкіра та гума – 0,5 %;
- текстиль – 5,4 %;
- вироби з пластмас – 5,2 %;
- скло – 3,7 %;
- метали – 3,8 %;
- інші відходи – 11,9 %.

Однак ці дані є орієнтовними, оскільки морфологічний склад твердих побутових відходів суттєво відрізняється для різних регіонів, а також змінюється впродовж року [5].

Згідно проведених досліджень в побутових відходах містяться такі полімери:

поліетилен – 35 %;

поліпропілен – 18 %;

полістирол та полівінілхлорид – по 6 %;

поліетилентерефталат – 25 % мас.

Решта полімерів також входять до складу ТПВ, але в значно меншій кількості [6].

До пластмасових виробів, що вимагають утилізації після закінчення терміну служби, відносять: пляшки; пакувальні плівки; корпуси комп'ютерів і клавіатури; ізоляцію кабелів; водопровідні та каналізаційні труби; обрізки віконних рам і будівельних елементів; пластмасові відходи промислових підприємств [7].

За даними Міністерства регіонального розвитку, будівництва та ЖКГ щорічно в Україні утворюється близько 10 млн.т. твердих побутових відходів, значну частину яких складають полімери. Майже 94 % з них захороняється на понад 6000 полігонах та звалищах загальною площею понад 10 тис. га [8].

Станом на сьогодні подальшій переробці піддаються не більше 10 % відходів полімерів, а ті полімерні відходи, що залишаються в багатьох країнах, включаючи і Україну, разом з іншими складниками ТПВ компостуються на спеціальних полігонах та місцевих сміттєзвалищах, або накопичуються на несанкціонованих звалищах [9].

Актуальність проблеми утилізації полімерних відходів з кожним роком зростає, оскільки встановлено, що процес розпаду пластмасових відходів може тривати сотні років. Значна частина пластику потрапляє в ріки та врешті решт виноситься в моря та океани. В залежності від характеристики полімерне сміття може плавати на поверхні води, в товщі води або осідати на дно. Як наслідок

вимирає велика кількість морських мешканців. Головною небезпекою для світового океану є «сміттєві острови» з пластику [10].

З 1 січня 2018 року Україна зобов'язалася сортувати все сміття за видами матеріалів, розділяти його на придатне для повторного використання, для захоронення та небезпечне, а також заборонила вивозити нерозділені відходи на полігони і звалища. 1 червня 2021 року Верховна рада України прийняла закон № 1489-IX «Про обмеження обігу пластикових пакетів на території України», введення в дію якого планується 10 грудня 2021 року. Цей Закон спрямований на зменшення обсягу використання в Україні пластикових пакетів, обмеження їх розповсюдження з метою поліпшення стану навколишнього природного середовища та благоустрою територій. Цим законом забороняється розповсюдження в об'єктах роздрібної торгівлі, громадського харчування та надання послуг надтонких, тонких і оксорозкладних пластикових пакетів. відповідно до стратегії управління відходами до 2030 р. Україною планується переробляти 65 % твердих побутових відходів, серед них не менше 70 % упаковки; виготовляти пластикову упаковку, яка повністю піддається переробці; вивозити на сміттєзвалища не більше 10 % твердих побутових відходів [11].

1.1. Класифікація методів утилізації полімерних відходів.

Згідно загальноприйнятої класифікації розрізняють такі методи утилізації полімерних відходів [12]:

1. Захоронення, компостування, спалювання.
2. Фізичні методи (рециклінг та радіаційний метод).
3. Хімічні методи:
 - Сольволіз (гідроліз, гліколіз, метаноліз).
 - Конверсія (термічний піроліз, каталітичний піроліз, газифікація).

У випадку застосування першого напрямку утилізації полімерних відходів вони здебільшого перебувають та залишаються в загальній масі

твердих відходів. Для перероблення полімерних відходів фізичними та хімічними методами необхідне проведення попередніх стадій сортування, очищення, просушування тощо. Це вимагає додаткових затрат, як трудових, так і матеріальних. Саме тому для вибору оптимального методу утилізації необхідно враховувати склад відходів та їхню кількість.

1.2. Захоронення та спалювання відходів полімерів

Традиційним способом поводження з відпрацьованим пластиком є його розміщення на полігонах ТПВ. Це споруди, які обладнані системою захисту для запобігання негативного впливу продуктів розкладання відходів на довкілля та здоров'я людей. Таким чином, у звичайних умовах полігони є умовно безпечними, але з економічної точки зору неефективними, оскільки займають великі земельні площі та потребують певних витрат на їх експлуатацію. Також слід зауважити, що ці об'єкти можуть створювати довгострокові екологічні ризики забруднення повітря, ґрунтів та підземних вод продуктами руйнування полімерів [14].

Під впливом різних факторів (температури, ультрафіолетового випромінювання, хімічних сполук, контактування з рідинами або іншими предметами тощо) пластикові вироби повільно розпадаються на невеликі фрагменти – мікропластик (частинки пластику з розміром менше 5 мм). Мікропластик, який знаходиться у довкіллі, може виділяти у повітря та воду токсичні речовини, що використовуються при його виробництві: фталати, бісфенол А і полібромірований дифеніловий ефір, роблячи їх доступними для прямого або непрямого впливу на живі організми [7].

За даними науковців [15] мікропластик, який потрапляє в організм людини під час проковтування з їжею та водою або вдихання, може потенційно призвести до серйозних ускладнень у стані його здоров'я.

Для зменшення руйнівного впливу поліетиленових відходів на навколишнє середовище необхідно переходити на побутові вироби з

біодеградабельних полімерів. Це скоротить тривалість їхнього біологічного розкладу та зменшить викиди у довкілля [16-18].

Інший достатньо поширений спосіб знешкодження полімерних відходів полягає в їх термічній обробці (з/без отримання енергії) на сміттєспалювальних підприємствах. Такі об'єкти вимагають значних капітальних та експлуатаційних витрати, а також висококваліфікованих спеціалістів для управління технологічним процесом через їх високу потенційну екологічну небезпеку. Спалювання пластику призводить до вивільнення значної кількості карбон (IV) оксиду, водяної пари, токсичних газів (карбон (II) оксиду, оксидів нітрогену, ацетальдегіду, ацетону, бензолу, толуолу, ксилолу, бензальдегіду, формальдегіду, саліцилальдегіду, фосгену, діоксинів, фуранів, соляної кислоти тощо) та утворенню зольного залишку, що містить важкі метали (свинець і ртуть) [19]. Токсини від викидів, летюча зола і шлак можуть забруднювати повітря, а далі переміщуючись на великі відстані, накопичуватися в ґрунті і воді, а згодом потрапляти в організм людини по харчовим ланцюгам. Хоча фахівці стверджують, що сучасні сміттєспалювальні заводи є висококомеханізованими і автоматизованими підприємствами, які оснащені ефективним очисним обладнанням та складними приладами контролю забруднення повітря для забезпечення екологічної безпеки викидів [20].

Для забезпечення спалювання відходів полімерів з мінімальним забрудненням повітря розроблені методи попередньої обробки відходів та спеціальні системи газоочищення, створені установки різних типів – ротаційні та подові печі, печі для спалювання в псевдозрідженому стані. В більшості країн полімерні відходи спалюють разом з іншими твердими відходами без проведення стадії їх відсортування [21].

Попіл, що утворюється під час спалювання, використовують як добавку при виробництві дорожнього покриття та будівельних матеріалів. Полімерні матеріали характеризуються високою теплотворною здатністю (у два-три рази вищою, ніж для текстилю та паперу). Тому теплову енергію відходів, які

спалюються, можна ефективно використовувати для одержання теплової енергії, гарячої води, пари високого тиску [22,23].

1.3. Фізичні методи утилізації відходів полімерів

Серед фізичних методів найбільш поширеним є механічний рециклінг. Цей метод базується на процесі фізичного подрібнення відходів полімерів, що переробляються, з отриманням вторинної сировини або продукту без суттєвої зміни хімічної структури матеріалу. Практично усі відходи, що складаються з одного типу полімерів, можуть бути механічно перероблені з незначною або з повною відсутністю погіршення якості.

Механічна переробка відходів полімерів передбачає такі стадії [24]:

- сортування відходів за типом полімеру, кольором, станом матеріалу і ступенем забрудненості;
- попереднє подрібнення відходів до крихти з розмірами 10-30 мм залежно від подальшого оброблення матеріалу;
- повторне сортування, видалення різних домішок, в тому числі паперових етикеток, миття і сушіння матеріалу;
- агломерація – спікання відмитої полімерної крихти в грудки невеликих розмірів;
- гранулювання маси – виробництво гранул різної фракції з розплаву полімерної крихти в спеціальному обладнанні.

Ключовими стадіями в отриманні вторинного пластику високої якості є попереднє сортування відходів за видами полімерів та їх очищення від забруднень. Поділ змішаних пластикових відходів за типами проводять шляхом процесів флотації, аеросепарації, електросепарації, глибокого охолодження, різних хімічних методів. Під час відокремлення одного типу полімеру від іншого у воду або розчини додають поверхнево-активні речовини, які вибірково змінюють гідрофільні властивості матеріалів. Іноді попереднє сортування важко виконувати технічно, особливо якщо пластмаси довго

накопичувалися на звалищах. Отже, ці операції можуть частково виконуватися вручну, що значно уповільнює процес перероблення. Для ретельного очищення полімерної крихти від забруднень використовують гарячі або холодні розчини, що містять різні миючі засоби, тринатрійфосфат, каустичну соду, тетрахлоретилен [25].

Сучасні лінії механічного перероблення можуть утилізувати побутові і промислові полімерні відходи, виробничий брак і неліквіди, використану тару і упаковку. На виході можна отримати полімерну крихту – флекс, агломерат або гранулят [26].

Узагалі механічно перероблений пластик використовується для виготовлення нових виробів: рідко – в чистому вигляді, часто – як добавка до первинної сировини для здешевлення продукції, якщо це доцільно. Під час виробництва вторинної сировини зазвичай застосовуються різні добавки. Вони покращують фізичні та хімічні характеристики полімерів, а також їх експлуатаційні властивості. Для цього використовують барвники, ароматизатори, осушувачі, антистатиками, спеціальні стабілізатори, поглиначі кислот і модифікатори в'язкості. Ці компоненти надають пластмасам, що переробляються, різноманітні кольори, міцність, стійкість до хімічних впливів, підвищують їх морозостійкість, захищають матеріал від деструкції [27].

Пластик як вторинна сировина може перероблятися не більше 4–5 разів через термічний вплив під час перероблення, який погіршує властивості полімерів. Після останнього циклу, як правило, пластик знаходить застосування в будівництві доріг або вивозиться на полігони ТПВ. До переваг механічного рециклінгу відносять порівняну простоту оформлення технологічного процесу та універсальність, оскільки він використовується для будь-яких видів полімерів. Крім того, при цьому не відбувається забруднення довкілля викидами шкідливих речовин. Недоліки методу полягають у високій енергоємності процесу, складності регулювання розмірів подрібнення, необхідності ретельного сортування і очищення відходів, що утилізуються, обмеженому повторному застосуванні переробленого матеріалу [28-30].

Серед фізичних методів також можна виділити радіаційний метод, який є перспективним для перероблення відпрацьованих пластмас, зокрема армованих пластиків. До цієї групи відносяться композити, що складаються з полімерної матриці у вигляді термореактивних і термопластичних полімерів, армованих волокнистими і листовими матеріалами зі скла, полімерів, базальту, вуглецю та інших матеріалів. Метод передбачає руйнування молекул полімерів під дією високоенергетичного випромінювання нейтронів, бета-частинок та гамма-випромінювань з утворенням низькомолекулярних продуктів. Перевагою методу є його універсальність, оскільки під дією випромінювання руйнуються практично усі полімерні матриці з одночасним збереженням незмінними фізичних характеристик наповнювача, насамперед вуглецевих волокон. До недоліків треба віднести підвищене радіаційне навантаження на людину і довкілля та можливість утилізації, в основному, відходів тонкошарових армованих пластмас [12,31,32].

1.4. Хімічні методи утилізації відходів полімерів

Відповідно Рамкової директиви ЄС про відходи [33] хімічне перероблення – це перетворення полімерних відходів зі зміною їх хімічної структури і утворенням речовин, які використовуються як продукт або сировина, виключаючи паливо та засоби для виробництва енергії. Під час хімічного перероблення полімерні відходи розкладаються на вихідні молекули – мономери, олігомери або їх суміш з іншими вуглеводнями, з яких потім знову можна виготовити пластикову продукцію з тими ж властивостями.

Серед хімічних методів утилізації пластмас виділяють процес сольволізу, який також називають хемолізом. Сутність методу полягає в розщепленні (деполімеризації) відходів полімерів у присутності різноманітних хімічних сполук. Загальна схема перероблення пластикових відходів шляхом сольволізу складається з наступних стадій [34]:

- сортування та подрібнення полімерних матеріалів;

- проведення процесу деполімеризації з використанням широкого діапазону розчинників, температур, тисків та каталізаторів;
- очищення отриманих мономерів від можливих забруднювачів;
- повернення мономерів до звичайних процесів виробництва пластмас як вторинної сировини.

Пластикові відходи деполімеризуються, взаємодіючи з різними сполуками: водою, кислотами, лугами, гліколем метанолом. Вибір відповідного реагенту залежить від якості матеріалу на вході. Встановлено, що процес сольволізу дозволяє розщепити на мономери до 90 % пластику, в результаті чого утворюється рідинна фракція, яка містить такі речовини, як бензойна кислота, бензальдегід, ізопропілфенілкетон, метилетилловий ефір, метилізобутиловий ефір, бензол і ацетальдегід [12,35].

Залежно від природи розчинника виділяють такі види сольволізу: гідроліз, гліколіз, метаноліз [12].

Гідроліз – це спосіб перероблення пластику, який передбачає реакцію полімерів з водою в лужному, кислому або нейтральному середовищі. Розрізняють [35]:

- лужний гідроліз відбувається у розчинах гідроксидів натрію або калію з концентрацією від 4 до 20 % мас. Процес проводять в автоклаві при температурах 120-200 °С у водному розчині NaOH та при 110-120 °С у розчині КОН в метилцелозольві;

- кислотний гідроліз здійснюється з використанням концентрованих кислот (сульфатної, нітратної, фосфатної та оцтової) при температурі до 100 °С. Деякі розчини кислот можуть бути вкрай небезпечними для здоров'я людини і довкілля. Перевагою методу є висока контрольованість перебігу цільової реакції, що пояснюється низькими температурами ведення процесу;

- нейтральний гідроліз проводиться за допомогою гарячої води або пари в автоклаві високого тиску (1-4 МПа) при температурах 200-300 °С. Цей метод гідролізу є найбільш екологічно чистим. Головні недоліки полягають у низькій якості отриманого матеріалу, оскільки в ньому залишаються усіх механічні

домішки полімеру, що переробляється, а також висока вартість обладнання через проведення процесу при високих температурах і тиску у середовищі з високим рівнем корозії [36-38].

Гліколіз є різновидом методу гідролізу, головна особливість якого полягає у застосуванні гліколів (двохатомних спиртів, які містять дві гідроксильні групи, $C_nH_{2n}(OH)_2$), при температурах понад 210-250 °С. Для скорочення часу деполімеризації пластикових відходів процес проводять у присутності різних катализаторів: гідроксилу, гідрокарбонату, хлориду, броміду 1-бутил-3-метилімідазолію або ацетатів металів [39].

До переваг гліколізу відносять низькі вимоги до попереднього очищення і сортування пластикових відходів та практично повну безвідходність методу. Однак технологічні особливості ведення процесу не дозволяють використовувати деполімеризований матеріал для подальшого виробництва харчового пластику [40].

Метаноліз полягає у глибокій деполімеризації пластмас за допомогою метанолу. Процес протікає у спеціальних реакторах, де створюються температури понад 150 °С і забезпечується тиск від 2 до 4 МПа. Для прискорення протікання хімічних реакцій використовуються катализатори, такі як магнію ацетат, кобальту ацетат та плюмбуму (IV) оксид. Продукт перероблення пластикових відходів дуже специфічний і може використовуватися тільки для подальшого отримання полієфірів. Крім того, він відноситься до небезпечних речовин: пило-повітряна суміш вибухонебезпечна, а частинки викликають подразнення слизових оболонок очей, дихальних шляхів і шкіри. Складність метанолізу викликана необхідністю ретельного попереднього очищення відходів, високою енергозатратністю процесу та вартістю метанолу [35,41,42].

Отже, методи сольволізу не завжди екологічно безпечні, енергоємні, вимагають використання високотехнологічного обладнання, певних хімічних реагентів, і тому досить дорогі. Однак порівняно з фізичними ці методи

дозволяють переробляти пластикові відходи нижчої якості через додаткове очищення пластмас під час хімічних процесів.

Одним із перспективних шляхів вирішення проблеми утилізації відпрацьованих полімерних матеріалів є використання методу конверсії. Процес відбувається шляхом термохімічного розкладання відходів на первинні мономерні та інші корисні речовини за допомогою процесів піролізу або газифікації. Узагалі технологія конверсійного перетворення пластику здійснюється за такими стадіями [12]:

- сортування відходів за типами полімерів;
- миття та подрібнення матеріалу, що сприятиме стабільному протіканню процесів та утворенню більш якісних продуктів переробки;
- безпосереднє проведення процесів піролізу або газифікації
- розділення суміші продуктів переробки за різними фракціями (газ, рідина, твердий залишок);
- виділення та видалення потенційних забруднень з отриманих вторинних матеріалів.

В свою чергу конверсію за принципом здійснення та призначенням можна розділити на термічний піроліз, каталітичний піроліз та газифікацію [12, 43].

Термічний піроліз полягає у глибокій термічній деструкції полімерів з утворенням газоподібних, рідких вуглеводнів та твердого залишку. Цей процес супроводжується поступовим зниженням молекулярної маси полімеру, що залежить від умов здійснення піролізу [44].

Відомо, що хімічні зв'язки в молекулах поліолефінів (зокрема поліетилену та поліпропілену) крім тих, що розташовані з країв ланцюга та у місцях розгалуження, володіють однаковою міцністю [45]. Імовірність їхнього термічного розпаду однакова, отже процес їх термічного розпаду є хаотичним.

Механізм термічної деструкції полімерів складається з стадій ініціювання, розпаду макромолекулярного ланцюга, передачі ланцюга та

обриву ланцюга. Ініціювання полягає у розриві зв'язку С–С під дією високої температури та утворенні вільних радикалів.

Також відомо, що в наслідок своєї будови усі С–С зв'язки полімерного ланцюга поліпропілену є слабшими, ніж С–С зв'язки у полімерному ланцюгу поліетилену, що також має суттєвий вплив на температурний інтервал їхнього розпаду [46-48].

Продукти термічної деструкції полістиролу складаються з мономеру, димеру і тримеру, які відщеплюються від полімерного ланцюга з вільними радикалами на кінцях. У деяких випадках має місце утворення фрагментів макромолекулярного полімерного ланцюга з одним насиченим та одним ненасиченим кінцем ланцюга в зв'язку з перенесенням атому водню [46,47].

Процес піролізу полімерних відходів проводять за температури 300-900°C без доступу кисню. Для поліетилену та поліпропілену температура піролізу становить 450 °С, для полістиролу вона є нижчою – 320°C [49]. В залежності від температури процесу розрізняють низькотемпературний піроліз (до 450 °С) та високотемпературний піроліз (650-800 °С). У першому випадку утворюється максимальна кількість рідких продуктів, а в другому – максимальна кількість газів піролізу [50].

Авторами [51] досліджено процес піролізу поліпропілену в температурному інтервалі 250-412 °С впродовж 3,5 год. з отриманням «синтез-нафти», піролізного газу та пірокарбону. Вихід піроконденсату, яку автори називають «синтез-нафтою», досягав 78,5 % мас. на сировину. Однак, викликає певний сумнів те, що згідно наведених результатів рідкі продукти піролізу складаються в основному з насичених вуглеводнів.

В роботах [52-54] досліджувалася можливість використання рідкої фракції переробки полімерних відходів 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 становив 350-400 °С. Однак, позитивного результату досягнуто не було.

Авторами [55-57] розроблено технологію термічної деструкції полімерних відходів, з поліетилену високого та низького тиску, поліпропілену і полістиролу, що дає змогу використовувати вторинну сировину для отримання пластичних мастил та бітумних в'язучих. Одержані за такою технологією пластичні мастила, і бітуми володіють хорошими антикорозійними властивостями зразків сталі Ст3 у водних розчинах 10 % NaCl і 3 % Na₂SO₃ в широкому діапазоні анодних та катодних потенціалів (-2,0...+2,0 В).

Вивчено вплив піроконденсату піролізу відходів полімерів на реологічні та фізичні характеристики високов'язкої нафти з метою зменшення її в'язкості та, як результат, зменшення опору системи при транспортуванні трубопроводами. Встановлено, що додавання 5 % піроконденсату в нафту при температурі 20 °С значно знижує в'язкість нафти та зменшує її тиксотропність. Найнижчу в'язкість нафта має при температурі 30 °С, а при 40 °С цей ефект нівелюється [58].

В результаті проведених досліджень встановлено, що використання низькотемпературного піролізу полімерних відходів в рамках циркуляційної економіки дає змогу зволяє ефективно переробляти такі відходи з отриманням газової складової, синтез-нафти та пірокарбону. Показано, що декарбонізація переробки органічних відходів в рамках циркуляційної економіки пов'язана насамперед зі скороченням об'ємів їх спалювання та переробкою іншими технологічнішими методами [59].

З метою зниження температури піролізу полімерних відходів часто використовують каталізатори. У цьому випадку процес називається каталітичним піролізом [60].

В процесі каталітичного піролізу використовують різноманітні каталізатори, зокрема алюмосилікатні ультрадисперсні цеоліти типу Y; природні аморфні та кристалічні цеоліти з добавками оксидів лужних металів; різних металів-каталізаторів, їхніх оксидних форм: NiO, CuO, FeO та солей, що дає змогу суттєво знизити температуру деструкції полімерної матриці та збільшити вихід рідких або газоподібних продуктів процесу піролізу [60,61].

Встановлено також, що за основними технологічними параметрами низькотемпературний піроліз полімерних відходів з певним наближенням можна розглядати як термokatалітичну переробку окремих нафтових фракцій.

Вивчено основні закономірності процесу піролізу полімерів з додаванням і без додавання оксиду ніобію як катализатора. Показано, що оксид ніобію ефективний при піролізі окремо як поліпропілену, так і поліетилену. При використанні суміші поліпропілену з поліетиленом катализатор значно менш ефективний, ніж для кожного полімеру окремо [62].

Досліджено використання тетрахлориду титану ($TiCl_4$), триетилалюмінію (TEAL) і заліза (Fe) як катализаторів процесу піролізу п'яти промислових відходів полімерів. Процес проводили в кварцовому реакторі безперервної дії при 550 °C. Підтверджено високу ефективність та доцільність використання таких катализаторів у процесі піролізу [63].

Багато інформації в джерелах літератури є про використання в процесі каталітичного піролізу таких типів катализаторів, як гомогенний катализатор, кислотні мезопористі матеріали, некислотні мезопористі тверді речовини, катализатор FCC, цеоліти та оксиди металів. Однак найбільш часто використовуваними катализаторами є цеоліт, кремнезем-оксид алюмінію, MCM-41 і FCC [64-66].

Досліджено процес сумісного піролізу відходів поліолефінів (поліетилену та поліпропілену) з відпрацьованими моторними оливами. Піроліз проводили в різних співвідношеннях в атмосфері азоту при температурі 500 °C. Показано, що додавання відпрацьованої оливи до відходів поліолефінів не тільки збільшило вихід рідкого піроконденсату, але і покращило його якість [67].

Альтернативою процесу піролізу є газифікування, що відбувається аналогічно, але зв температурному інтервалі 800-1300 °C і наявності невеликої кількості повітря. При цьому отриманий газ – це суміш низькомолекулярних вуглеводнів, які в подальшому згорають у печі. На жаль, такий процес не покращує екологічну ситуацію, оскільки наявність повітря і наявність у полімерних відходах хлорорганічних сполук за високої температури

призводить до інтенсивного утворення діоксинів, а солі важких металів не виводяться з процесу та потрапляють у навколишнє середовище [68,69].

Найбільш повна деструкція полімерних відходів відбувається під час високотемпературного піролізу або газифікування за температури 1650-1930 °С в розплаві мінеральної суміші з домішками металів або за температури до 1700 °С в розплаві солей чи лугів за наявності каталізаторів (MSOP-технологія). Зазначені способи забезпечують перероблення відходів практично будь-якого складу. У результаті отримується синтез-газ – суміш водню, метану, чадного газу, діоксиду вуглецю, водяної пари, оксидів азоту і сірки та твердий залишок, який видаляється з реактора через спеціальну витіснювальну систему. Синтез-газ після очищення від домішок можна використовувати безпосередньо як паливо, як сировину в хімічній промисловості або для синтезу рідких вуглеводнів [69,70].

Ще один метод високотемпературної утилізації полімерних відходів – це плазмова переробка сміття, яка вперше була реалізована в Японії. Під час такого методу переробки відбувається максимальне розкладання сміття. Газоподібні продукти виводять в атмосферу, а шлаки використовують в дорожньому будівництві [71].

1.6. Інші методи утилізації відходів полімерів

Одним з нових способів повторного використання поліетилену є використання поліетиленових пакетів для укріплення ґрунту в геотехнічних схемах підпірних стін, фундаментів, основ доріг, насипів, стабілізації укосів. Завдяки наявності в ґрунті полімерних смужок збільшується опір зсуву, несуча здатність і покращуються характеристики просідання ґрунту [72].

Інша сфера застосування використаного поліетилену та інших полімерів – будівництво доріг [73, 74]. Асфальт має здатність до руйнування при високих температурах та до розтріскування при низьких температурах. Додавання подрібнених відходів поліетилену, поліетилентерефталату до дорожнього

бітуму в кількості 5-8 % мас. покращує високотемпературні та низькотемпературні властивості дорожнього покриття та в 2 рази збільшує термін його використання.

1.7.Методи переробки гумових відходів

Гумові відходи є невід'ємною часткою загальних полімерних відходів. Основною складовою цієї групи відходів є зношені автомобільні шини. Щороку в світі продається понад 1,5 мільярда автомобільних шин. Вживані шини не підлягають біорозкладу та водночас їх важко повторно використовувати або переробляти без будь-якої попередньої механічної чи термічної обробки через їхні термомеханічні властивості [75]. Зростаюча кількість вживаних шин є серйозною загрозою для навколишнього природного середовища та здоров'я людини. Незаконно викинуті на звалище або накопичені відпрацьовані шини становлять потенційний ризик неконтрольованого загоряння [76]. Відповідно, щорічно підлягають утилізації мільйони вживаних шин.

Одним з методів утилізації зношених шин та інших гумових відходів є спалювання для одержання теплової енергії. Однак, при спалюванні утворюються небезпечні речовини, зокрема біфеніл, антрацен, флуорентан, пірен, бенз(а)пірен тощо. Наявність таких речовин є небезпечним для довкілля і, особливо, для здоров'я людей, оскільки вони є канцерогенами.

Крім спалювання є ще кілька способів утилізації гумових відходів, впроваджених у промислову практику.

До фізико-механічних способів відносять усі види подрібнення: дроблення, бародиструкційний, вибухо-циркуляційний, криогенний, спосіб «магнітного удару» та механічне розрізання. Спосіб дроблення полягає у тому, що за допомогою дробарки автомобільні шини подрібнюють на мілкі частки і в кінцевому етапі фасують у мішки. Бародиструкційна технологія утилізації зношених шин базується на явищі «псевдозрідження» гуми при високих тисках і її витікання через отвори спеціальної камери. Отримання гумового порошку із

зношених шин здійснюють шляхом їх поетапного подрібнення, фракціонування, магнітної сепарації і виділення текстильного корду [77]. Кріогенний спосіб полягає у початковому замороженні шин з подальшим їх руйнуванням. При цьому спрощується відокремлення металокорду. Одержаний таким способом порошок гуми має назву кріогуми [78].

В подальшому гумова крихта використовується в будівельній галузі для облаштування доріжок, спортивних майданчиків тощо.

Ще одне використання гумової крихти – як модифікатор нафтових бітумів. Гумову крихту додають до нафтових бітумів в кількості 2-5 % мас. для підвищення еластичності та покращення низькотемпературних властивостей [79-81].

Основним на сьогодні методом переробки гумових відходів є низькотемпературний піроліз [82].

Процес низькотемпературного піролізу зношених шин проводять за температури 450-500 °С в періодичних реакторах ретортного типу, або в обертових печах безперервної дії. В результаті процесу піролізу утворюється близько 30-40 % мас. твердого залишку, 34-45 % мас. рідких продуктів (піроконденсату), 10-15 % мас. пірогазів та 10-20 % мас. металокорду [83-85].

Гази піролізу зношених шин складаються з насичених та ненасичених вуглеводнів C₁-C₄. Також до їхнього складу входить сірководень [86]. Ці гази використовуються як паливо на установці піролізу.

Рідкий продукт піролізу – піроконденсат – це рідина чорного кольору з густиною 0,850-0,900 г/см³ з межами википання приблизно від 70 до 400 °С. Ця фракція може знайти застосування як пічне паливо. Крім цього перспективним є напрям використання піроконденсату піролізу зношених шин для одержання компонентів моторних палив [86-88]. Враховуючи вуглеводневий склад піроконденсату, він може використовуватися для вилучення з нього індивідуальних ароматичних вуглеводнів (бензолу, толуолу, ксилолів, етилбензолу та лімонену) [89-91].

Пірокарбон, утворений в процесі піролізу зношених шин, найчастіше знаходить застосування як сировина для виготовлення паливних брикетів [92].

До його складу входить сажа (80-90%) та неорганічні речовини (10-20%), які завжди присутні у гумових сумішах, що використовуються у виробництві шин. Також відомими методами використання пірокарбону є використати його як сировину для виробництва технічного вуглецю (сажі) або активованого вугілля [93].

1.8. Висновки до розділу

Проблема утилізації полімерних відходів є однією з надважливих проблем сучасності, оскільки полімери практично не розкладаються, а їхня кількість щодня збільшується. Полімерні відходи разом з іншими типами відходів забруднюють довкілля, отруюють води світового океану, отже цю проблему потрібно негайно вирішувати. Необхідно впроваджувати дієві методи утилізації для зменшення кількості полімерних відходів у довкіллі. З іншого боку необхідно максимально використовувати потенціал полімерів з точки зору можливості повторного використання або одержання на їх основі нових типів продукції.

В джерелах літератури є надзвичайно велика кількість інформації щодо утилізації полімерних відходів, їхньої повторної переробки тощо. Серед відомих методів утилізації відходів полімерів у промислових масштабах використовуються захоронення та спалювання. Однак і перший і другий методи не вирішують в повній мірі екологічну проблему з відходами полімерів. У першому випадку полімерні відходи знаходяться на організованих полігонах та сміттєзвалищах та продовжують отруювати довкілля. У другому випадку гази після спалювання також викидаються в атмосферу, хоча вони можуть містити небезпечні для оточуючого середовища компоненти.

Важливим напрямком переробки пластмас є рециклінг, який передбачає гранулювання відходів полімерів та їхнє повторне застосування у виробництві

різноманітних виробів. Рециклінг за статистикою найчастіше використовується для переробки полімерних відходів. Однак, цей метод також не ідеальний, оскільки полімери не можуть використовуватися безмежну кількість разів – після декількох циклів повторного використання властивості полімерів погіршуються настільки, що їх необхідно утилізувати.

Хімічні методи передбачають розклад, розщеплення полімерів (або деполімеризацію), внаслідок чого утворюються низькомолекулярні продукти. В цю групу процесів входить сольволіз (гідроліз, гліколіз, метаноліз) та конверсія (термічний піроліз, каталітичний піроліз, газифікація). Перевагою цих методів є те, що вони дають змогу одержати значну кількість низькомолекулярних вуглеводнів різної будови та зменшити видобуток та переробку невідновлювальних корисних копалин (зокрема нафти). Недолік – складність технології та висока вартість порівняно з рециклінгом.

До інших методів утилізації відходів полімерів відносять їх використання у будівництві та виробництві модифікованих бітумів та бітумних матеріалів. Ці методи, безперечно, заслуговують на увагу. Однак вони тільки частково вирішують проблему утилізації полімерних відходів.

На особливу увагу, на нашу думку, заслуговує метод низькотемпературного термічного піролізу полімерних відходів. Цей метод дає змогу одержувати максимальну кількість рідких вуглеводнів і є технічно простим та порівняно недорогим. Хоча в джерелах літератури є достатньо інформації щодо цього процесу, він недостатньо впроваджений у промислову практику. Зокрема недостатньо вивчений процес одержання з піроконденсату (рідких продуктів піролізу) компонентів моторних палив. Саме цей напрям може стати основним при переробці відходів полімерів, адже потреба в моторних паливах є надзвичайно великою. Недолік такого методу переробки полімерних відходів – далеко не всі відходи можуть бути сировиною для піролізу. Ідеальною сировиною для піролізу з метою одержання компонентів моторних палив є відходи термопластів. Тому саме цей вид полімерних відходів було обрано для досліджень.

Для вирішення задачі щодо отримання з відходів термопластів компонентів моторних палив методом низькотемпературного термічного піролізу необхідно вирішити такі наукові завдання:

- провести обґрунтований вибір об'єктів досліджень – окремих видів відходів термопластів, які є найбільш масовими та такими, що надаються для отримання з них компонентів моторних палив;
- дослідити термічну стійкість обраних видів термопластичних відходів та встановити оптимальну температуру їхнього термічного розкладу;
- провести піроліз обраних видів відходів термопластів за встановлених раніше умов; вивчити склад та властивості піроконденсату піролізу з точки зору можливості та доцільності одержання з нього компонентів моторних палив;
- порівняти результати піролізу відходів термопластів з результатами піролізу гумових відходів як такого, що сьогодні більш широко впроваджений у промисловість;
- вивчити вплив технологічних чинників на процес піролізу відходів термопластів для одержання компонентів моторних палив потрібної якості;
- розробити технологічні рекомендації щодо одержання компонентів моторних палив з відходів термопластів;
- вирішити питання раціонального використання побічних продуктів процесу піролізу полімерних відходів;
- розробити основи технології процесу піролізу відходів термопластів та провести економічні розрахунки доцільності такого процесу.

РОЗДІЛ 2.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТОВУВАНИХ РЕЧОВИН, МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ

2.1. Характеристика використовуваних речовин.

Для проведення процесу низькотемпературного піролізу використовували такі вторинні термопласти: поліетилен високої густини, поліпропілен і полістирол. Такий вибір термопластичних матеріалів зумовлений тим, що їхні відходи є достатньо масовими, а гранулювання вибраних об'єктів ускладнене, тому вторинна переробка традиційними методами є економічно не вигідною. Характеристика вихідних вторинних термопластичних матеріалів наведена в табл. 2.1-2.3.

Таблиця 2.1

Характеристика вторинного поліетилену (ПЕ ВГ)

Параметр	Показник
Зовнішній вигляд	помол (стружка від контейнерів харчового призначення)
Колір	натуральний
Густина, кг/м ³	960
Температура плавлення, °С	135
<i>ПТР</i> (190°С; 2,16 кг), г/10хв.	2,0

Таблиця 2.2

Характеристика вторинного поліпропілену (ПП)

Параметр	Показник
Зовнішній вигляд	помол (корпуси від акумуляторних батарей)
Колір	чорний
Густина, кг/м ³	900
Температура плавлення, °С	167
<i>ПТР</i> (230°С; 2,16кг), г/10хв.	7,7

Таблиця 2.3

Характеристика вторинного полістиролу (ПС)

Параметр	Показник
Зовнішній вигляд	помол (плити електротехнічного призначення)
Колір	темно-сірий
Густина, кг/м ³	1035
Температура плавлення, °С	174
<i>ПТР</i> (210°С; 5кг), г/10хв.	5,6
Твердість за Брінелем, <i>НВ</i> , МПа	130

Для порівняння проводили процес піролізу зношених автомобільних шин. Для цього використовували як сировину подрібнені автомобільні шини.

2.2. Методики експериментів

2.2.1. Методика проведення процесу низькотемпературного піролізу відходів термопластів.

Процес низькотемпературного піролізу відходів термопластів проводили на лабораторній установці, до складу якої входив металевий герметичний реактор, водяний холодильник та колба-приймач. Температуру в реакторі вимірювали за допомогою термопари. Спочатку наважку полімерних відходів завантажували в реактор, закривали його герметичною кришкою на болтових з'єднаннях. До газовивідної трубки приєднували холодильник. Вмикали електричний нагрівач, забезпечували циркуляцію води в холодильнику. Поступово піднімали температуру до робочої, необхідної для проходження піролізу. Піроконденсат, який конденсувався в холодильнику, стікав в колбу-приймач. Несконденсовану частину продуктів піролізу (пірогази) виводили в атмосферу. Після припинення процесу піролізу (припинення поступання рідини в колбу-приймач) вимикали нагрів. Кількість піроконденсату визначали

зважуванням колби-приймача до та після експерименту. Після охолодження реактора його зважували і визначали вихід залишку.

2.2.2. Методика розділення піроконденсату. Для проведення досліджень та встановлення можливості використання піроконденсату піролізу відходів термопластів для одержання моторних палив його розділяли на фракції п.к.-200 °С, 200-350 °С та залишок >350 °С. Процес розділення піроконденсату проводили на класичній лабораторній установці для розділення світлих нафтопродуктів, яка складається з колби, колбонагрівача, водяного холодильника, «павука» і приймачів для збору вузьких фракцій. Температуру відбору фракцій фіксували за допомогою термометра, яким вимірювали температуру парів на вході в холодильник.

2.2.3. Методики вивчення здатності пірокарбону поглинати нафтопродукти.

А). Методика №1 визначення здатності пірокарбону до поглинання нафти і нафтопродуктів.

В порцелянову чашку наливали нафтопродукт в кількості приблизно 10 г. Точну масу нафтопродукту визначали зважуванням на технічних вагах з точністю до 0,1 г за формулою:

$$m_H = m_{чн} - m_ч, \text{ г},$$

де $m_{чн}$ – маса чашки з нафтопродуктом, г;

$m_ч$ – маса пустої чашки, г.

Пірокарбон додавали до нафтопродукту в чашці невеликими порціями і постійно перемішували скляною паличкою. Процес завершували, коли нафтопродукт повністю поглинався пірокарбоном (встановлювалося візуально). При цьому суміш в чашці повинна легко відділятися від чашки і не бути в'язкою.

Масу пірокарбону, витраченого на поглинання нафтопродукту, визначали зважуванням на технічних вагах з точністю до 0,1 г за формулою:

$$m_{\Pi} = m_{\text{чнп}} - m_{\text{чн}}, \text{ Г,}$$

де $m_{\text{чнп}}$ – маса чашки з нафтопродуктом та пірокарбоном, г;

$m_{\text{чн}}$ – маса чашки з нафтопродуктом, г.

Здатність пірокарбону до поглинання нафти і нафтопродуктів визначали за формулою:

$$ЗП_1 = m_{\Pi} / m_{\text{н}}, \text{ г/г.}$$

де m_{Π} – маса пірокарбону, г;

$m_{\text{н}}$ – маса нафтопродукту, г.

Б) Методика №2 визначення здатності пірокарбону до поглинання нафти і нафтопродуктів.

В порцелянову чашку наливали воду (приблизно половину об'єму чашки) і нафтопродукт в кількості приблизно 10 г. Нафтопродукт утворював плівку на поверхні води. Точну масу нафтопродукту визначали зважуванням на технічних вагах з точністю до 0,1 г за формулою:

$$m_{\text{н}} = m_{\text{чвн}} - m_{\text{чв}}, \text{ Г,}$$

де $m_{\text{чвн}}$ – маса чашки з водою та нафтопродуктом, г;

$m_{\text{чв}}$ – маса чашки з водою, г.

Пірокарбон додавали до нафтопродукту з водою в чашці невеликими порціями і постійно перемішували скляною паличкою. Процес завершували, коли нафтопродукт повністю поглинався пірокарбоном і на поверхні води плівка нафтопродукту була відсутня (встановлювалося візуально). Після цього вміст чашки пропускали через металеве сито для відділення пірокарбону і поглинутого нафтопродукту.

Масу пірокарбону, витраченого на поглинання нафтопродукту, визначали зважуванням на технічних вагах з точністю до 0,1 г за формулою:

$$m_{\Pi} = m_{\text{чвнп}} - m_{\text{чвн}}, \text{ Г,}$$

де $m_{\text{чвнп}}$ – маса чашки з водою, нафтопродуктом та пірокарбоном, г;

$m_{\text{чвн}}$ – маса чашки з водою та нафтопродуктом, г.

Здатність пірокарбону до поглинання нафти і нафтопродуктів визначали за формулою:

$$ЗП_2 = m_{\Pi} / m_{\text{Н}}, \text{ г/г.}$$

де m_{Π} – маса пірокарбону, г;

$m_{\text{Н}}$ – маса нафтопродукту, г.

В) Методика №3 визначення здатності пірокарбону до поглинання нафти і нафтопродуктів.

В скляну воронку, обладнану нижнім зливом з краном, засипали пірокарбон. Масу пірокарбону визначали зважуванням на технічних вагах з точністю до 0,1 г за формулою:

$$m_{\Pi} = m_{\text{ВП}} - m_{\text{В}}, \text{ Г,}$$

де $m_{\text{ВП}}$ – маса воронки з пірокарбоном, г;

$m_{\text{В}}$ – маса пустої воронки, г.

Нафтопродукт заливали зверху воронки невеликими порціями по мірі поглинання його шаром пірокарбону. Додавання нафтопродукту завершували, коли з нижнього зливу воронки витікала перша крапля нафтопродукту. Після цього чекали, доки повністю не припиниться витікання рідкого нафтопродукту з нижнього зливу воронки.

Масу нафтопродукту, поглинутого пірокарбоном, визначали зважуванням на технічних вагах з точністю до 0,1 г за формулою:

$$m_{\text{Н}} = m_{\text{ВПН}} - m_{\text{ВП}}, \text{ Г,}$$

де $m_{\text{ВПН}}$ – маса воронки з пірокарбоном та поглинутим нафтопродуктом, г;

$m_{\text{ВП}}$ – маса воронки з пірокарбоном, г.

Здатність пірокарбону до поглинання нафти і нафтопродуктів визначали за формулою:

$$ЗП_3 = m_{\Pi} / m_{\text{Н}}, \text{ г/г.}$$

де m_{Π} – маса пірокарбону, г;

$m_{\text{Н}}$ – маса нафтопродукту, г.

Г) Методика №4 визначення здатності пірокарбону до поглинання нафти і нафтопродуктів.

В скляну воронку, обладнану нижнім зливом з краном, засипали пірокарбон. Масу пірокарбону визначали зважуванням на технічних вагах з точністю до 0,1 г за формулою:

$$m_{\text{П}} = m_{\text{ВП}} - m_{\text{В}}, \text{ г},$$

де $m_{\text{ВП}}$ – маса воронки з пірокарбоном, г;

$m_{\text{В}}$ – маса пустої воронки, г.

Суміш нафтопродукту з водою у співвідношенні 1:20 заливали зверху воронки невеликими порціями по мірі поглинання його шаром пірокарбону. Знизу під воронку встановлювали скляний приймач для збору води. Вода протікала через шар пірокарбону, а нафтопродукт поглинався ним. Додавання суміші нафтопродукту з водою завершували, коли з нижнього зливу воронки витікала перша крапля нафтопродукту (встановлювалося візуально за утворенням плівки нафтопродукту на поверхні води в приймачі). Після цього чекали, доки повністю не припиниться витікання рідини з нижнього зливу воронки.

Масу нафтопродукту, поглинутого пірокарбоном, визначали зважуванням на технічних вагах з точністю до 0,1 г за формулою:

$$m_{\text{Н}} = m_{\text{ВПН}} - m_{\text{ВП}}, \text{ г},$$

де $m_{\text{ВПН}}$ – маса воронки з пірокарбоном та поглинутим нафтопродуктом, г;

$m_{\text{ВП}}$ – маса воронки з пірокарбоном, г.

Здатність пірокарбону до поглинання нафти і нафтопродуктів визначали за формулою:

$$\text{ЗП}_4 = m_{\text{П}} / m_{\text{Н}}, \text{ г/г}.$$

де $m_{\text{П}}$ – маса пірокарбону, г;

$m_{\text{Н}}$ – маса нафтопродукту, г.

2.3. Методики аналізів

2.3.1. Визначення фізико-хімічних та експлуатаційних показників піроконденсату та його фракцій. Усі аналізи піроконденсату та виділених з

нього фракцій і залишку проводили за загальноприйнятими стандартизованими методиками.

Фракційний склад світлих фракцій піроконденсату визначали на апараті АРНС згідно [94].

Тиск насиченої пари бензину визначали статичним прямим методом у металічній бомбі Рейда згідно [95].

Температуру спалаху в закритому тиглі визначали згідно [96].

Температуру спалаху у відкритому тиглі визначали згідно [97].

Температуру застигання рідких фракцій визначали згідно [98].

Густину рідких фракцій визначали згідно [99].

Йодне число рідких фракцій визначали згідно методу Маргошеса [100].

2.3.2. Визначення показників пірокарбону. Усі аналізи пірокарбону проводили за загальноприйнятими стандартизованими методиками.

Визначення вмісту вологи в пірокарбоні робили непрямим методом [101].

Визначення зольності пірокарбону проводили згідно [102].

Визначення вмісту летких речовин в пірокарбоні проводили згідно [103].

2.3.3. Термічний аналіз. Комплексний термічний аналіз зразків відходів термопластів здійснювали на дериватографі Q-1500 системи “Паулік-Паулік-Ердей” (МОМ, Угорщина), з’єднаному з персональним комп’ютером. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10°C на хвилину в атмосфері повітря. Маса зразків становила 100 мг. Еталонною речовиною слугував алюміній оксид [104].

2.3.4. Рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз. Рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз для визначення елементного складу рідких і твердих продуктів піролізу здійснювали на прецизійному аналізаторі Elvax Light SDD [105].

2.4. Висновки до розділу 2

Для вивчення процесу низькотемпературного піролізу відходів термопластів з метою одержання компонентів моторних палив було вибрано такі вторинні термопласти: поліетилен високої густини, поліпропілен і полістирол, оскільки вони є масовими полімерними відходами, а їхня вторинна переробка традиційними методами ускладнена.

Для порівняння вирішено дослідити продукти піролізу гумових відходів (зокрема зношених автомобільних шин), оскільки цей процес дуже часто використовується у промисловій практиці.

Для проведення досліджень обрано таку послідовність: проведення процесу піролізу відходів термопластів → складання матеріального балансу процесу та аналіз одержаних продуктів → розділення піроконденсату на вузькі фракції та залишок і аналіз цих фракцій.

Для визначення термічної стабільності відходів термопластів обрано метод комплексного термічного аналізу на дериватографі Q-1500 системи “Паулік-Паулік-Ердей” (МОМ, Угорщина). Для визначення елементного складу рідких і твердих продуктів піролізу відходів термопластів обрано метод рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу.

РОЗДІЛ 3.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ ВІДХОДІВ ТЕРМОПЛАСТІВ

Якщо проаналізувати виробництво і споживання термопластів у світі, то можна зауважити, що найбільша кількість припадає на поліетилен, поліпропілен та полістирол. Відповідно і у відходах пластмас саме ці полімери зустрічаються найчастіше. Тому для вивчення процесу низькотемпературного піролізу відходів термопластів вибрали саме відходи поліетилену, поліпропілену і полістиролу. Для досліджень використовували відходи, одержані в процесі формування виробів з цих полімерів. Їхня характеристика наведена в підрозділі 2.1. Для порівняння досліджували також властивості продуктів низькотемпературного піролізу гумових відходів – а саме зношених автомобільних шин.

3.1. Опис термічного розкладу зразків відходів поліетилену, поліпропілену і полістиролу

Для встановлення оптимального температурного інтервалу проведення процесу піролізу відходів термопластів проводили дериватографічні дослідження зразків поліетиленових, поліпропіленових та полістирольних відходів. Методика досліджень наведена в підрозділі 2.3.

Термограми зразків наведені на рис. 3.1-3.3. Термогравіметричні криві (TG) відповідали втраті маси зразків, диференційні термогравіметричні криві (DTG) – швидкості втрати маси зразків, криві диференційного термічного аналізу (DTA) – тепловим ефектам процесів.

На термограмі зразка поліетиленових відходів (рис. 3.1) в області температур 109-158 °C спостерігається поява ендотермічного ефекту, з максимумом за температури 130 °C, який відповідає плавленню поліетилену. Цей процес не супроводжується втратою маси зразка.

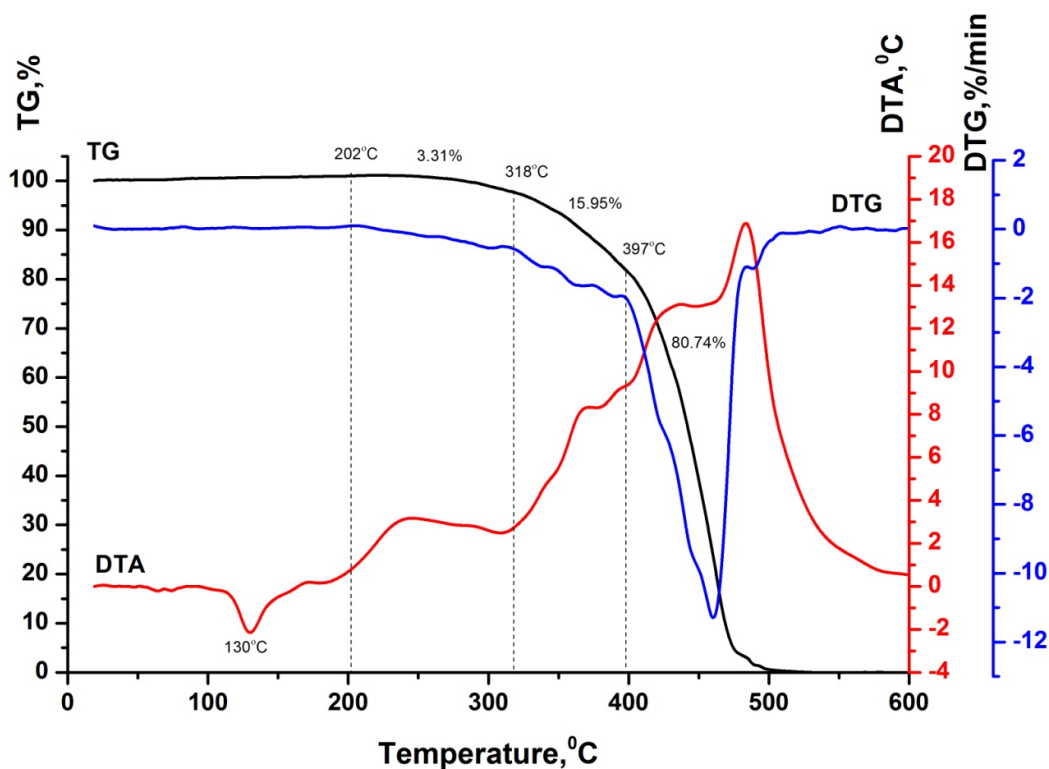


Рис. 3.1. Термограма зразка відходів поліетилену

Поява екзотермічних ефектів на кривій DTA в області температур 202-318 °C та 318-397 °C, яким відповідає втрата маси 3,31 % та 15,95 %, зумовлена протіканням деструктивних та термоокисних процесів в зразку поліетиленових відходів.

Стрімка втрата маси (80,74 %) зразка поліетиленових відходів в області температур 397-500 °C зумовлена піролізом та згоранням продуктів піролізу поліетилену. Цей процес супроводжується появою стрімкого екзотермічного ефекту на кривій DTA, з максимумом за температури 483 °C, та глибоким екстремумом на кривій DTG, з максимумом за температури 459 °C.

На термограмі зразка відходів поліпропілену (рис. 3.2) в області температур 136-173 °C спостерігається ендотермічний ефект, з максимумом за температури 160 °C, який відповідає плавленню зразка. Поява ефекту не супроводжується втратою маси зразка.

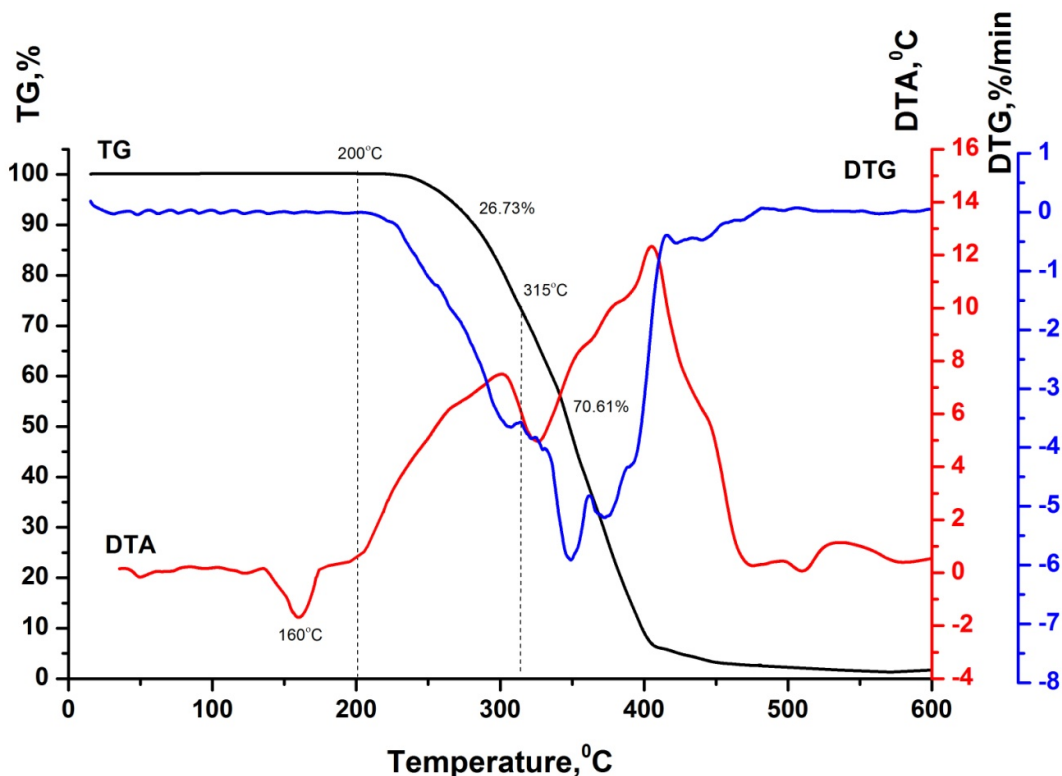


Рис. 3.2. Термограма зразка відходів поліпропілену

Втрата маси (26,73%) зразка відходів поліпропілену в області температур 200-315 °С, якій відповідає значний екзотермічний ефект на кривій DTA, з максимумом за температури 301 °С, відповідає протіканню деструктивних та термоокисних процесів в зразку поліпропіленових відходів.

Інтенсивна втрата маси зразка поліпропіленових відходів в області температур 315-500 °С відповідає піролізу поліпропілену. В цьому ж температурному інтервалі відбувається згорання продуктів піролізу поліпропілену. Цей процес супроводжується появою стрімкого екзотермічного ефекту на кривій DTA, з максимумом за температури 405 °С. На кривій DTG з'являється стрімкий екстремум з подвійним максимумом за температури 348 °С та 373 °С.

На термограмі зразка відходів полістиролу (рис. 2.3) в області температур 120-180 °С спостерігається ендотермічний ефект, з максимумом за температури

139 °С, який не супроводжується втратою маси зразка та відповідає плавленню полістиролу.

Втрата маси (29,23 %) зразка відходів полістиролу в області температур 272-385 °С, якій відповідає незначний екзотермічний ефект на кривій DTA, відповідає протіканню активних деструктивних процесів полістиролу та термоокисненню продуктів розкладу.

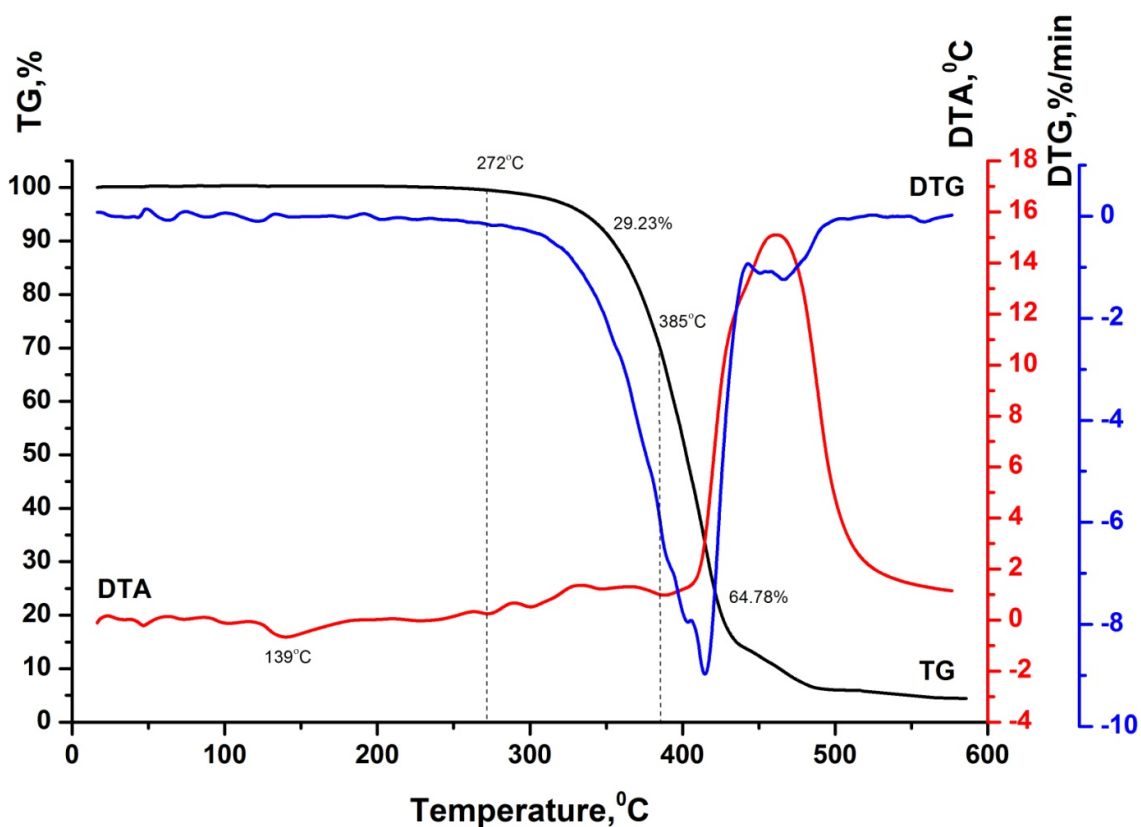


Рис. 3.3. Термограма зразка відходів полістиролу

Інтенсивна втрата маси зразка відходів полістиролу в області температур 385-506 °С відповідає піролізу полістиролу. В цьому ж температурному інтервалі відбувається згорання продуктів піролізу полістиролу. Цей процес супроводжується появою стрімкого екзотермічного ефекту на кривій DTA, з максимумом за температури 461 °С. На кривій DTG з'являється стрімкий екстремум з максимумом за температури 414 °С.

На рис. 3.4 наведено порівняння термогравіметричних кривих аналізованих полімерів.

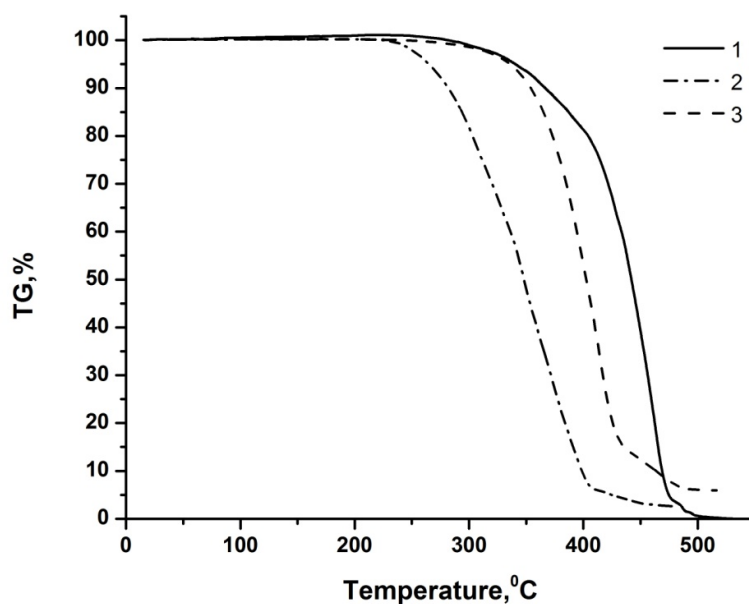


Рис. 3.4. Порівняння кривих TG: 1 – відходів поліетилену, 2 – відходів поліпропілену, 3 – відходів полістиролу.

За результатами термічного аналізу можна стверджувати, що зразок відходів поліетилену відзначається найвищою термічною стійкістю. Термоокисні та деструктивні процеси поліетилену, які протікають в температурному інтервалі 202-397 °C, супроводжуються менш значною втратою маси (19,26 %), у порівнянні з подібними процесами для поліпропілену і полістиролу.

Піроліз відходів поліетилену зміщений в область вищих температур (397-500 °C), йому відповідає стрімка втрата маси зразка (80,74 %). Згорання піролітичного залишку відходів поліетилену супроводжується стрімким екзотермічним ефектом, максимум якого, у порівнянні з іншими зразками полімерів, зміщений в область вищих температур (483 °C).

Поліпропілен відзначається найнижчою термічною стійкістю. Як бачимо з рис. 3.4, в процесі термоокисної деструкції, яка протікає в області температур

200-315 °C він інтенсивно втрачає масу (26,73 %). Піролітичний розклад цього зразка зміщений в область нижчих температур (315-500 °C). Максимуму екзотермічного ефекту згорання піролітичного залишку цього зразка відповідає температура 405 °C.

Однак, у порівнянні із відходами поліетилену і полістиролу, зразок відходів поліпропілену відзначається найвищою теплостійкістю. Про це свідчить поява значного ендотермічного ефекту плавлення зразка, максимум якого зміщений в область вищих температур (160 °C). Зразки відходів поліетилену і полістиролу відзначаються нижчою теплостійкістю. Максимум ефекту плавлення зразка відходів поліетилену проявляється за температури 130 °C, ендотермічний ефект плавлення зразка відходів полістиролу є незначним, а його максимуму відповідає температура 139 °C.

3.2. Переробка відходів поліетилену методом низькотемпературного піролізу

Процес низькотемпературного піролізу поліетиленових відходів проводили на лабораторній установці за методикою, описаною в підрозділі 2.2 було проведено піроліз поліетиленових відходів. Процес проводили за температури 410°C – з огляду на проведений термічний аналіз (підрозділ 3.1) в режимі швидкого нагрівання. Характеристика відходів поліетилену наведена в підрозділі 2.1. В результаті проведення процесу отримували піроконденсат (суміш вуглеводнів, утворених внаслідок термічного розкладу поліетилену), незначну кількість пастоподібного залишку в реакторі та газу піролізу. Матеріальний баланс процесу піролізу поліетиленових відходів наведений в табл. 3.1.

Піроконденсат піролізу відходів поліетилену – це прозора рідина насиченого жовтого кольору з запахом, характерним для продуктів термічних процесів. В табл. 3.2 наведена характеристика піроконденсату. Для визначення показників якості використовували стандартизовані методики (підрозділ 2.3).

Таблиця 3.1

Матеріальний баланс процесу піролізу поліетиленових відходів

Сировина та продукти	Кількість, % мас.
Взяли:	
Поліетиленові відходи	100,0
Одержали:	
Газ та втрати	12,2
Піроконденсат	84,9
Залишок	2,9
Разом	100,0

Таблиця 3.2

Характеристика піроконденсату піролізу відходів поліетилену

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Рідина темно-жовтого кольору з характерним запахом
Густина, кг/м ³	907
Показник заломлення	1,4314
Вміст сірки, % мас.	відсутність
Йодне число, г I ₂ /100 г	85,9
Температура застигання, °С	+4
Температура спалаху	
у відкритому тиглі, °С	51
у закритому тиглі, °С	29

Високе значення йодного числа піроконденсату свідчить про наявність значної кількості ненасичених вуглеводнів в ньому. Судячи з показника заломлення, значення якого відповідає парафіно-нафтовим вуглеводням, саме парафінові структури переважають у піроконденсаті піролізу відходів поліетилену. Це підтверджується також достатньо високим значенням його температури застигання. Також піроконденсат характеризується низькою

температурою спалаху, що унеможливило його використання як пічного чи котельного палива. На рис. 3.5 наведено криву стандартної розгонки піроконденсату, яка характеризує його фракційний склад. Температура початку кипіння становить 65°C та є значно вищою, ніж температура початку кипіння середньостатистичних нафт.

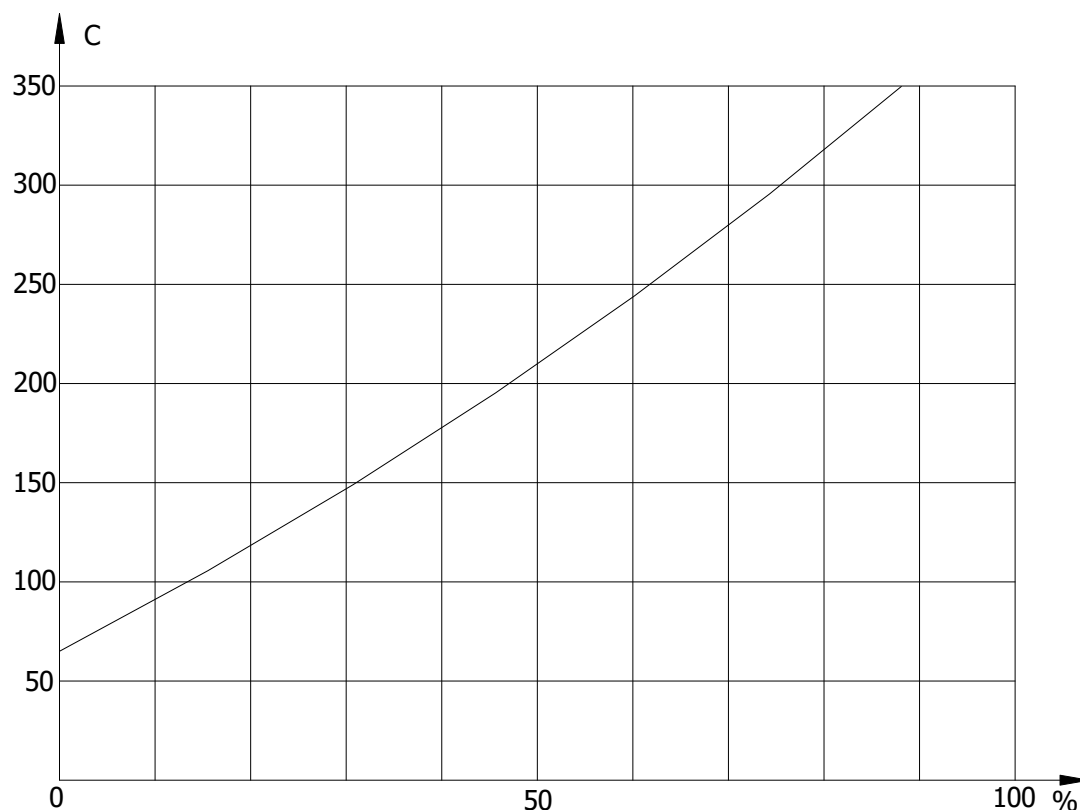


Рис. 3.5. Крива стандартної розгонки піроконденсату піролізу відходів поліетилену

Для встановлення можливості використання піроконденсату як сировини для одержання палив його розділяли на три фракції – бензинову, яка википає до 200°C ; дизельну, яка википає в межах $200\text{-}350^{\circ}\text{C}$ та залишок $>350^{\circ}\text{C}$. Надалі кожна з отриманих фракцій досліджували окремо.

Для фракції п.к.- 200°C піроконденсату піролізу відходів поліетилену визначали основні показники з використанням загальноприйнятих стандартизованих методик. Результати досліджень наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Характеристика фракції п.к.-200 °С піроконденсату піролізу
відходів поліетилену

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-жовтого кольору з характерним запахом
Вихід на піроконденсат, % мас.	46,8
Густина, кг/м ³	791
Показник заломлення	1,4004
Фракційний склад, °С	
початок кипіння	65
википання 10 %	75
википання 50 %	126
википання 90 %	189
кінець кипіння	204
Вміст сірки, % мас.	відсутність
Йодне число, г I ₂ /100 г	97,7

В результаті досліджень встановлено, що фракція п.к.-200 °С не містить сірки, але характеризується достатньо високим вмістом ненасичених вуглеводнів. Високий вміст в фракції п.к.-200 °С парафінових структур, що підтверджується значенням показника заломлення, зумовлює низьке її октанове число. Такі характеристики цієї фракції унеможливають використання її як компонента товарних автомобільних бензинів без додаткової переробки.

Для фракції 200-350 °С піроконденсату піролізу відходів поліетилену визначали основні показники з використанням загальноприйнятих стандартизованих методик. Результати досліджень наведені в табл. 3.4.

Встановлено, що фракція 200-350 °С піроконденсату піролізу відходів поліетилену характеризується високою температурою спалаху, яка відповідає

вимогам до дизельних палив. Позитивним фактором є також відсутність сірки. Однак, надто високі значення температур помутніння і застигання, які характеризують її низькотемпературні властивості, не відповідають вимогам навіть до літніх дизельних палив. Також недоліком цієї фракції є високий вміст ненасичених вуглеводнів, що підтверджується йодним числом.

Таблиця 3.4

Характеристика фракції 200-350 °С піроконденсату піролізу
відходів поліетилену

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Прозора рідина темно-жовтого кольору з характерним запахом
Вихід на піроконденсат, % мас.	41,0
Густина, кг/м ³	874
Показник заломлення	1,4314
Йодне число, г I ₂ /100 г	82,5
Фракційний склад, °С	
початок кипіння	197
википання 10 %	208
википання 50 %	262
википання 90 %	336
википання 98 %	353
Вміст сірки, % мас.	відсутність
Температура помутніння, °С	+7
Температура застигання, °С	-1
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	71

Для залишку >350 °С, отриманого з піроконденсату піролізу відходів поліетилену після відгонки від нього світлих фракцій визначали основні

показники з використанням загальноприйнятих стандартизованих методик. Результати досліджень наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Характеристика залишку >350 °С після перегонки піроконденсату
піролізу відходів поліетилену

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Високов'язкий продукт світло-коричневого кольору
Вихід на піроконденсат, % мас.	12,2
Густина, кг/м ³	946
Показник заломлення	1,4815
Вміст сірки, % мас.	відсутність
Йодне число, г I ₂ /100 г	60,5
Температура застигання, °С	+39
Температура спалаху, °С:	
у відкритому тиглі	132
у закритому тиглі	105
Пенетрація (конус), 0,1 мм	212

Залишок >350 °С після перегонки піроконденсату – це продукт, який за зовнішнім виглядом нагадує пластичне мастило. До його складу також входить значна кількість ненасичених вуглеводнів, що підтверджується значенням йодного числа. Низькотемпературні властивості, що характеризуються температурою застигання, а також надто висока температура спалаху унеможливають використання залишку як компонента паливного мазуту.

В цілому позитивним для піроконденсату піролізу відходів поліетилену є високий вміст світлих фракцій (87,8 % мас.) та відсутність сірки. Суттєвим недоліком піроконденсату піролізу відходів поліетилену є наявність значної

кількості ненасичених вуглеводнів та погані низькотемпературні властивості фракції 200-350 °С та залишку >350 °С.

З метою визначення вмісту окремих хімічних елементів в піроконденсаті, виділених з нього фракціях і залишку використовували метод рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу, який здійснювали на прецизійному аналізаторі Elvax Light SDD за методикою, описаною в підрозділі 2.3. Результати аналізу наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Вміст окремих хімічних елементів у піроконденсаті
піролізу відходів поліетилену та окремих його фракціях

Елемент	Вміст елемента, ppm			
	піроконденсат	фракція п.к.-200 °С	фракція 200-350 °С	залишок >350 °С
Ca	< 13,2	< 8,9	< 8,8	< 14,2
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 1,5
Cr	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 3,3
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Fe	< 1,0	< 0,8	< 0,8	< 1,5
Ni	< 0,3	< 0,4	< 0,1	< 0,1
Cu	10,6	10,4	10,4	10,8
Zn	< 0,4	< 0,3	< 0,3	< 0,7
Ba	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mo	4,3	4,7	4,0	4,0
Pb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0

Одержані результати стверджують, що вміст металів у піроконденсаті, виділених з нього фракціях та залишку є незначним. Серед ідентифікованих металів виявлено технологічні домішки, які потрапляють в поліетилен під час його виробництва чи переробки. До них відносяться Cr, Cu, Mo, Pb. Крім цього виявлено так звані випадкові домішки, зокрема Ca. Позитивним аспектом також

є відсутність у піроконденсаті та його фракціях важких металів, характерних для важких нафтових фракцій та залишків (V, Ni). Дослідженнями встановлено, що всупереч класичним уявленням, щодо нерівномірності розподілу металів у фракціях нафти, у фракціях досліджуваного піроконденсату метали розподіляються більш-менш рівномірно, хоча найбільша їх кількість все таки знаходиться у залишку від перегонки піроконденсату.

3.3. Переробка відходів поліпропілену методом низькотемпературного піролізу

Процес низькотемпературного піролізу поліпропіленових відходів проводили за методологією, аналогічною, як і для піролізу поліетиленових відходів. Процес проводили за температури 380°C – з огляду на проведений термічний аналіз (підрозділ 3.1) в режимі швидкого нагрівання. Характеристика відходів поліпропілену, використаних для досліджень, наведена в підрозділі 2.1. В результаті проведення процесу отримували піроконденсат (суміш вуглеводнів, утворених внаслідок термічного розкладу поліпропілену), незначну кількість залишку в реакторі та газу піролізу. Матеріальний баланс процесу піролізу поліпропіленових відходів наведений в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Матеріальний баланс процесу піролізу поліпропіленових відходів

Сировина та продукти	Кількість, % мас.
Взяли:	
Поліпропіленові відходи	100,0
Одержали:	
Газ та втрати	19,2
Піроконденсат	79,1
Залишок	1,7
Разом	100,0

Піроконденсат піролізу відходів поліпропілену – це прозора рідина насиченого жовтого кольору з запахом, характерним для продуктів термічних процесів. В табл. 3.8 наведена характеристика піроконденсату. Для визначення показників якості використовували стандартизовані методики (підрозділ 2.3).

Таблиця 3.8

Характеристика піроконденсату піролізу відходів поліпропілену

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Рідина темно-жовтого кольору з характерним запахом
Густина, кг/м ³	852
Показник заломлення	1,4480
Вміст сірки, % мас.	0,004
Йодне число, г I ₂ /100 г	75,5
Температура застигання, °С	-17
Температура спалаху	
у відкритому тиглі, °С	53
у закритому тиглі, °С	28

Піроконденсат піролізу поліпропіленових відходів характеризується мінімальним вмістом сірки, високим йодним числом, що свідчить про наявність в ньому ненасичених вуглеводнів та порівняно низькою температурою застигання. Така температура застигання свідчить про наявність в піроконденсаті великої кількості вуглеводнів ізо-будови, що також узгоджується з класичною теорією термічного розкладу поліпропілену. Саме низька температура застигання є відмінною рисою піроконденсату піролізу відходів поліпропілену від піроконденсату піролізу відходів поліетилену. Також піроконденсат характеризується низькою температурою спалаху, що унеможливорює його використання як пічного чи котельного палива.

На рис. 3.6 наведено криву стандартної розгонки піроконденсату піролізу відходів поліпропілену, яка характеризує його фракційний склад. Температура початку кипіння становить 77°С та є значно вищою, ніж температура початку

кипіння середньостатистичних нафт. Також вона вища за температуру кипіння піроконденсату піролізу відходів поліетилену.

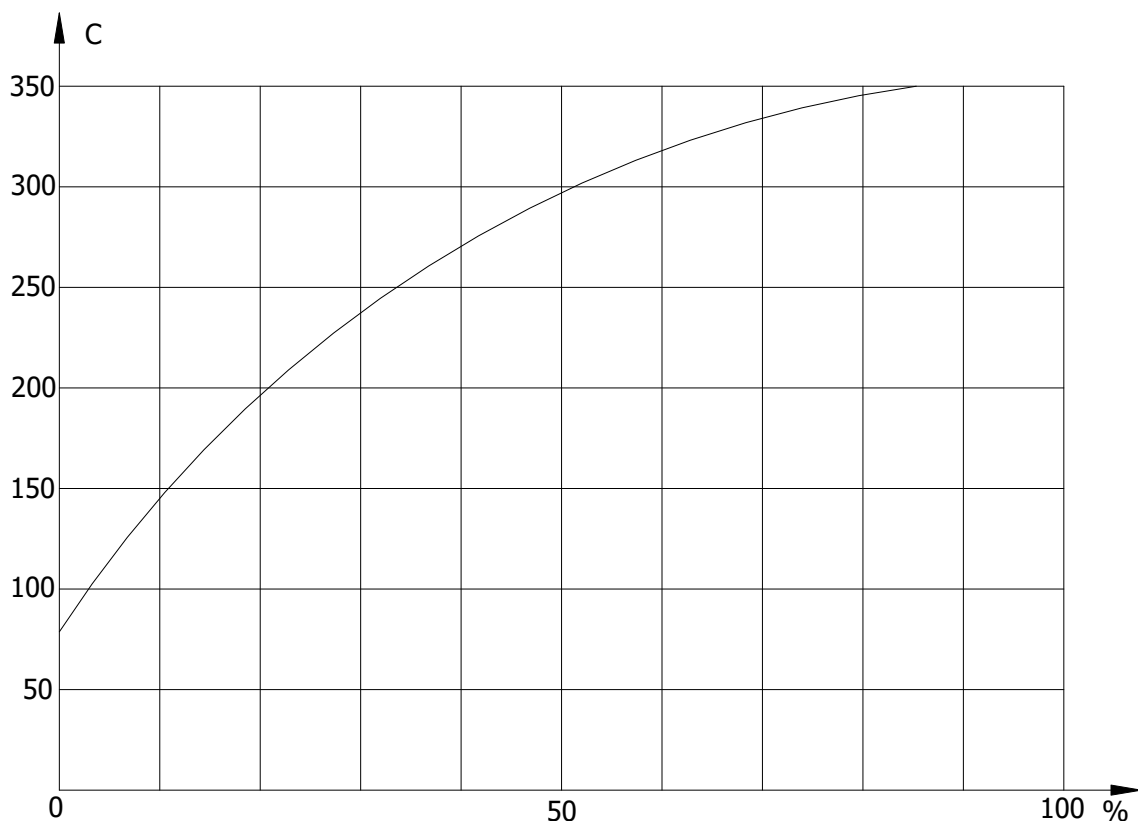


Рис. 3.6. Крива стандартної розгонки піроконденсату піролізу відходів поліпропілену

Для подальших досліджень піроконденсат розділяли на три фракції – бензинову, яка википає до 200 °С; дизельну, яка википає в межах 200-350 °С та залишок >350 °С. Надалі кожен з отриманих фракцій досліджували окремо.

Склад та характеристика фракції п.к.-200 °С піроконденсату піролізу відходів поліпропілену наведені в табл. 3.9. Встановлено, що фракція п.к.-200 °С майже не містить сірки, але характеризується достатньо високим вмістом ненасичених вуглеводнів, який, однак, трохи нижчий, ніж в аналогічній фракції піроконденсату піролізу поліетиленових відходів. З точки зору класичної теорії термічного розкладу поліпропілену в фракції п.к.-200 °С повинно міститися багато вуглеводнів ізо-будови, що призводить до достатньо високого октанового числа цієї фракції.

Таблиця 3.9

Характеристика фракції п.к.-200 °С піроконденсату піролізу
відходів поліпропілену

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-жовтого кольору з характерним запахом
Вихід на піроконденсат, % мас.	21,2
Густина, кг/м ³	769
Показник заломлення	1,4218
Фракційний склад, °С	
початок кипіння	77
википання 10 %	93
википання 50 %	143
википання 90 %	190
кінець кипіння	202
Вміст сірки, % мас.	0,001
Йодне число, г I ₂ /100 г	85,2

Склад та характеристика фракції 200-350 °С піроконденсату піролізу відходів поліпропілену наведені в табл. 3.10.

Встановлено, що фракція 200-350 °С піроконденсату піролізу відходів поліпропілену характеризується мінімальним вмістом сірки, наявністю ненасичених вуглеводнів та високою температурою спалаху. Позитивним фактором є також хороші низькотемпературні властивості, які характеризуються температурами помутніння та застигання, отже, ця фракція може в перспективі використовуватися як у виробництві літніх так і зимових дизельних палив.

Таблиця 3.10

Характеристика фракції 200-350 °С піроконденсату піролізу
відходів поліпропілену

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-жовтого кольору з характерним запахом
Вихід на піроконденсат, % мас.	64,3
Густина, кг/м ³	860
Показник заломлення	1,4379
Йодне число, г I ₂ /100 г	75,2
Фракційний склад, °С	
початок кипіння	196
википання 10 %	215
википання 50 %	287
википання 90 %	343
википання 98 %	352
Вміст сірки, % мас.	0,004
Температура помутніння, °С	-16
Температура застигання, °С	<-20
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	65

Характеристика залишку >350 °С після перегонки піроконденсату піролізу відходів поліпропілену наведена в табл. 3.11.

Залишок >350 °С після перегонки піроконденсату – це мазеподібний продукт з температурою застигання +24 °С. До його складу також входить значна кількість ненасичених вуглеводнів, що підтверджується значенням йодного числа. Низькотемпературні властивості, що характеризуються температурою застигання, а також надто висока температура спалаху унеможливають використання залишку як компонента паливного мазуту.

Таблиця 3.11

Характеристика залишку >350 °С після перегонки піроконденсату
піролізу відходів поліпропілену

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Високов'язкий мазеподібний продукт коричневого кольору
Вихід на піроконденсат, % мас.	14,5
Густина, кг/м ³	935
Показник заломлення	1,4562
Вміст сірки, % мас.	0,006
Йодне число, г I ₂ /100 г	56,9
Температура застигання, °С	+24
Температура спалаху, °С:	
у відкритому тиглі	135
у закритому тиглі	110

В цілому перевагами піроконденсату піролізу відходів поліпропілену є достатньо високий вміст світлих фракцій (85,5 % мас.) та мінімальний вміст сірки. Крім цього індивідуальною особливістю піроконденсату та виділених з нього фракцій є наявність великої кількості вуглеводнів ізо-будови, що спричиняє високе октанове число фракції п.к.-200 °С та низьку температуру застигання фракції 200-350 °С. Суттєвим недоліком піроконденсату піролізу відходів поліпропілену та виділених з нього фракцій є наявність значної кількості ненасичених вуглеводнів, що вимагає додаткової стадії їх переробки.

З метою визначення вмісту окремих хімічних елементів в піроконденсаті, виділених з нього фракціях і залишку використовували метод рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу, який здійснювали за методикою, описаною в підрозділі 2.3. Результати аналізу наведені в табл. 3.12.

Таблиця 3.12

Вміст окремих хімічних елементів у піроконденсаті
піролізу відходів поліпропілену та окремих його фракціях

Елемент	Вміст елемента, ppm			
	піроконденсат	фракція п.к.-200 °С	фракція 200-350 °С	залишок >350 °С
Ca	49,3	20,2	45,5	108,6
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cr	19,1	< 1,7	< 1,7	121,5
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Fe	36,5	< 0,8	1,2	245,0
Ni	6,0	< 0,3	< 0,3	39,5
Cu	11,1	10,4	10,6	14,1
Zn	4,6	1,0	3,2	15,8
Ba	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mo	4,5	4,9	4,0	5,9
Pb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,3

Одержані результати показують, що вміст металів у піроконденсаті, виділених з нього фракціях та залишку є порівняно невеликим. Серед ідентифікованих металів виявлено технологічні домішки, які потрапляють в поліпропілен під час його виробництва чи переробки. До них відносяться Cr, Cu, Mo, Pb. Крім цього виявлено так звані випадкові домішки, зокрема Ca, Fe. Позитивним аспектом також є відсутність у піроконденсаті та його фракціях важкого металу ванадію. Але, на відміну від піроконденсату піролізу поліетилену, в ньому виявлено незначний вміст нікелю. При розділенні піроконденсату на фракції метали розподіляються нерівномірно. Це ще одна відмінність від піролізу відходів поліетилену. Cu і Mo рівномірно розподіляються в дистилятних фракціях і залишку піроконденсату піролізу поліпропіленових відходів. Натомість Ca, Cr, Fe, Ni концентруються в залишку,

що цілком узгоджується з класичними уявленнями. У даному випадку вміст металів в залишку піроконденсату є настільки великим, що він може становити загрозу для каталізаторів деструктивних процесів.

3.4. Переробка відходів полістиролу методом низькотемпературного піролізу

Процес низькотемпературного піролізу відходів полістиролу проводили на лабораторній установці за методикою, описаною в підрозділі 2.2. Процес проводили за температури 400°C – з огляду на проведений термічний аналіз (підрозділ 3.1) в режимі швидкого нагрівання. Характеристика відходів полістиролу наведена в підрозділі 2.1. В результаті проведення процесу отримували піроконденсат, незначну кількість твердого залишку (пірокарбон) в реакторі та газу піролізу. Матеріальний баланс процесу піролізу відходів полістиролу наведений в табл. 3.13.

Таблиця 3.13

Матеріальний баланс процесу піролізу відходів полістиролу

Сировина та продукти	Кількість, % мас.
Взяли:	
Полістирольні відходи	100,0
Одержали:	
Газ та втрати	6,2
Піроконденсат	86,8
Залишок (пірокарбон)	7,0
Разом	100,0

Піроконденсат піролізу відходів полістиролу – це прозора рідина світло-коричневого кольору з запахом, характерним для продуктів термічних процесів. В табл. 3.14 наведена характеристика піроконденсату. Для визначення показників якості використовували стандартизовані методики (підрозділ 2.3).

Високе значення йодного числа піроконденсату свідчить про наявність значної кількості ненасичених вуглеводнів в ньому. Судячи з показника заломлення, значення якого відповідає ароматичним вуглеводням, саме ароматичні структури переважають у піроконденсаті піролізу відходів полістиролу. Це підтверджується також низькою температурою застигання. Також піроконденсат характеризується порівняно низькою температурою спалаху, що унеможлиблює його використання як котельного палива.

Таблиця 3.14

Характеристика піроконденсату піролізу відходів полістиролу

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Рідина світло-коричневого кольору з характерним запахом
Густина, кг/м ³	835
Показник заломлення	1,5397
Вміст сірки, % мас.	0,006
Йодне число, г I ₂ /100 г	64,8
Температура застигання, °С	<-20
Температура спалаху	
у відкритому тиглі, °С	66
у закритому тиглі, °С	45

На рис. 3.7 наведено криву стандартної розгонки піроконденсату, яка характеризує його фракційний склад. Температура початку кипіння становить 72 °С та є значно вищою, ніж температура початку кипіння середньостатистичних нафт, та знаходиться між температурами початку кипіння піроконденсату піролізу поліетиленових та поліпропіленових відходів.

Для встановлення можливості використання піроконденсату піролізу відходів полістиролу як сировини для одержання палив його розділяли на дві дистилятні фракції – п.к.-200 °С; 200-350 °С та залишок >350 °С. Надалі кожен з отриманих фракцій досліджували окремо.

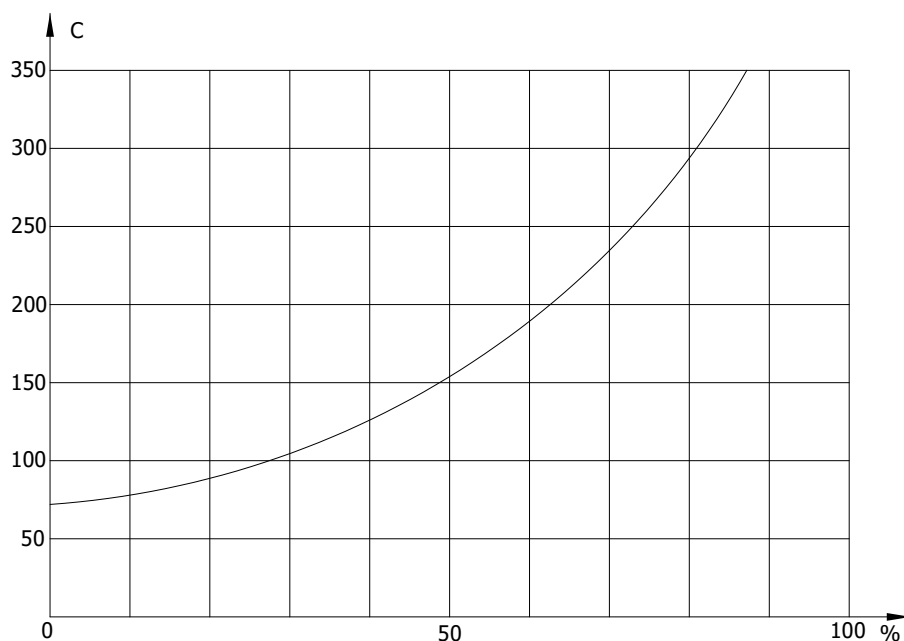


Рис. 3.7. Крива стандартної розгонки піроконденсату
піролізу відходів полістиролу

Таблиця 3.15

Характеристика фракції п.к.-200 °С піроконденсату піролізу
відходів полістиролу

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-жовтого кольору з характерним запахом
Вихід на піроконденсат, % мас.	62,6
Густина, кг/м ³	783
Показник заломлення	1,5275
Фракційний склад, °С	
початок кипіння	72
википання 10 %	91
википання 50 %	140
википання 90 %	187
кінець кипіння	201
Вміст сірки, % мас.	0,004
Йодне число, г I ₂ /100 г	73,4

Для фракції п.к.-200 °С піроконденсату піролізу відходів полістиролу визначали основні показники з використанням загальноприйнятих стандартизованих методик. Результати досліджень наведені в табл. 3.15.

В результаті досліджень встановлено, що фракція п.к.-200 °С містить мінімальну кількість сірки, та характеризується достатньо високим вмістом ненасичених вуглеводнів. Високий вміст в фракції п.к.-200 °С ароматичних структур, що підтверджується значенням показника заломлення, зумовлює достатньо високе її октанове число. Вихід фракції п.к.-200 °С є найбільшим з усіх вивчених раніше піроконденсатів.

Таблиця 3.16

Характеристика фракції 200-350 °С піроконденсату піролізу
відходів полістиролу

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-коричневого кольору з характерним запахом
Вихід на піроконденсат, % мас.	24,6
Густина, кг/м ³	842
Показник заломлення	1,5324
Йодне число, г I ₂ /100 г	65,1
Фракційний склад, °С	
початок кипіння	195
википання 10 %	223
википання 50 %	295
википання 90 %	340
википання 98 %	351
Вміст сірки, % мас.	0,007
Температура помутніння, °С	-12
Температура застигання, °С	<-20
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	56

Для фракції 200-350 °С піроконденсату піролізу відходів полістиролу визначали основні показники з використанням загальноприйнятих стандартизованих методик. Результати досліджень наведені в табл. 3.16.

Встановлено, що фракція 200-350 °С піроконденсату піролізу відходів полістиролу характеризується високою температурою спалаху, яка відповідає вимогам до дизельних палив. Позитивними факторами є також дуже низький вміст сірки та хороші низькотемпературні властивості (низькі температури помутніння і застигання). Єдиним суттєвим недоліком цієї фракції є високий вміст ненасичених вуглеводнів, що підтверджується йодним числом.

Для залишку >350 °С, отриманого з піроконденсату піролізу відходів полістиролу після відгонки від нього світлих фракцій визначали основні показники з використанням загальноприйнятих стандартизованих методик. Результати досліджень наведені в табл. 3.17.

Таблиця 3.17

Характеристика залишку >350 °С після перегонки піроконденсату
піролізу відходів полістиролу

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Високов'язкий продукт коричневого кольору
Вихід на піроконденсат, % мас.	12,8
Густина, кг/м ³	937
Показник заломлення	1,5479
Вміст сірки, % мас.	0,014
Йодне число, г I ₂ /100 г	57,2
Температура застигання, °С	+20
Температура спалаху, °С:	
у відкритому тиглі	126
у закритому тиглі	103

Залишок >350 °С після перегонки піроконденсату – це в'язкий продукт, який за зовнішнім виглядом нагадує пластичне мастило. До його складу також входить значна кількість ненасичених вуглеводнів, що підтверджується значенням йодного числа. Низькотемпературні властивості, що характеризуються температурою застигання, унеможливають використання залишку як компонента паливного мазуту.

В цілому позитивним для піроконденсату піролізу відходів полістиролу є дуже високий вміст бензинової фракції п.к.-200 °С, низький вміст сірки, а також низька температура застигання. Суттєвим недоліком піроконденсату піролізу відходів полістиролу є наявність значної кількості ненасичених вуглеводнів.

Таблиця 3.18

Вміст окремих хімічних елементів у піроконденсаті
піролізу відходів полістиролу та окремих його фракціях

Елемент	Вміст елемента, ppm			
	піроконденсат	фракція п.к.-200 °С	фракція 200-350 °С	залишок >350 °С
Ca	20,9	12,6	30,3	43,4
V	0,1	0,1	0,1	0,1
Cr	1,7	1,5	1,8	2,5
Mn	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe	1,8	0,8	2,6	5,2
Ni	0,3	0,3	0,3	0,3
Cu	12,6	7,4	10,9	41,3
Zn	1	0,5	1,5	2,5
Ba	0,1	0,1	0,1	0,1
Mo	4,4	3,4	4	10,1
Pb	1	0,7	1,2	2,1

З метою визначення вмісту окремих хімічних елементів в піроконденсаті, виділених з нього фракціях і залишку використовували метод рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу, який здійснювали за методикою, описаною в підрозділі 2.3. Результати аналізу наведені в табл. 3.18.

Встановлено, що вміст металів у піроконденсаті є незначним. Він є вищим, ніж у піроконденсаті піролізу відходів поліетилену, але значно нижчим, ніж у піроконденсаті піролізу відходів поліпропілену. До виявлених технологічних домішок належать Cr, Cu, Mo, Pb. Крім цього виявлено випадкові домішки – Ca та Fe. Вміст важких металів (V, Ni), які особливо небезпечні для технологічних процесів переробки нафти, є мінімальним. Встановлено, що при розгонці піроконденсату основна частина металів потрапляє у залишок, що необхідно також враховувати при виборі раціонального методу його використання.

3.5. Переробка гумових відходів методом низькотемпературного піролізу

Для порівняння досліджували процес піролізу гумових відходів. Цей процес широко розповсюджений як в Україні так і за кордоном, оскільки гумові відходи, зокрема зношені автомобільні шини є найбільшою групою полімерних відходів, які потребують утилізації. На відміну від піролізу відходів термопластів, під час піролізу гумових відходів додатково виводиться металокорд, а вихід пірокарбону є набагато більшим, ніж як при піролізі відходів полістиролу. Вихід піроконденсату є найнижчим з усіх вивчених раніше процесів піролізу. Матеріальний баланс процесу піролізу гумових відходів наведений в табл. 3.19.

Експлуатаційні характеристики піроконденсату піролізу гумових відходів визначали за загальноприйнятими стандартизованими методиками, описаними в підрозділі 2.3. Результати зведені в табл. 3.20.

Таблиця 3.19

Матеріальний баланс процесу піролізу гумових відходів

Сировина та продукти	Кількість, % мас.
Взяли:	
Гумові відходи	100,0
Одержали:	
Газ та втрати	13,5
Піроконденсат	40,4
Залишок (пірокарбон)	31,1
Металокорд	15,0
Разом	100,0

Таблиця 3.20

Характеристика піроконденсату піролізу гумових відходів

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Рідина чорного кольору з характерним запахом
Густина, кг/м ³	927
Показник заломлення	1,4889
Вміст сірки, % мас.	1,59
Йодне число, г I ₂ /100 г	67,8
Температура застигання, °С	<-20
Температура спалаху, °С	
у відкритому тиглі	68
у закритому тиглі	41

Встановлено, що піроконденсат має вміст сірки і температуру спалаху, які не відповідають вимогам до пічного або котельного палива. Крім того він містить значну кількість ненасичених вуглеводнів, що підтверджено значенням йодного числа. Порівняно з піроконденсатом піролізу відходів термопластів,

піроконденсат піролізу гумових відходів має найвищу густину. Також він характеризується низькою температурою застигання, подібно до піроконденсату піролізу відходів поліпропілену та полістиролу. Характерною особливістю піроконденсату піролізу гумових відходів є чорний колір, зумовлений наявністю в гумі сажового наповнювача.

Крива стандартної розгонки піроконденсату піролізу гумових відходів наведена на рис. 3.8. Характерною є відсутність в піроконденсаті легких бензинових фракцій (температура початку кипіння складає 84°C). Цим він схожий на усі раніше проаналізовані піроконденсати.

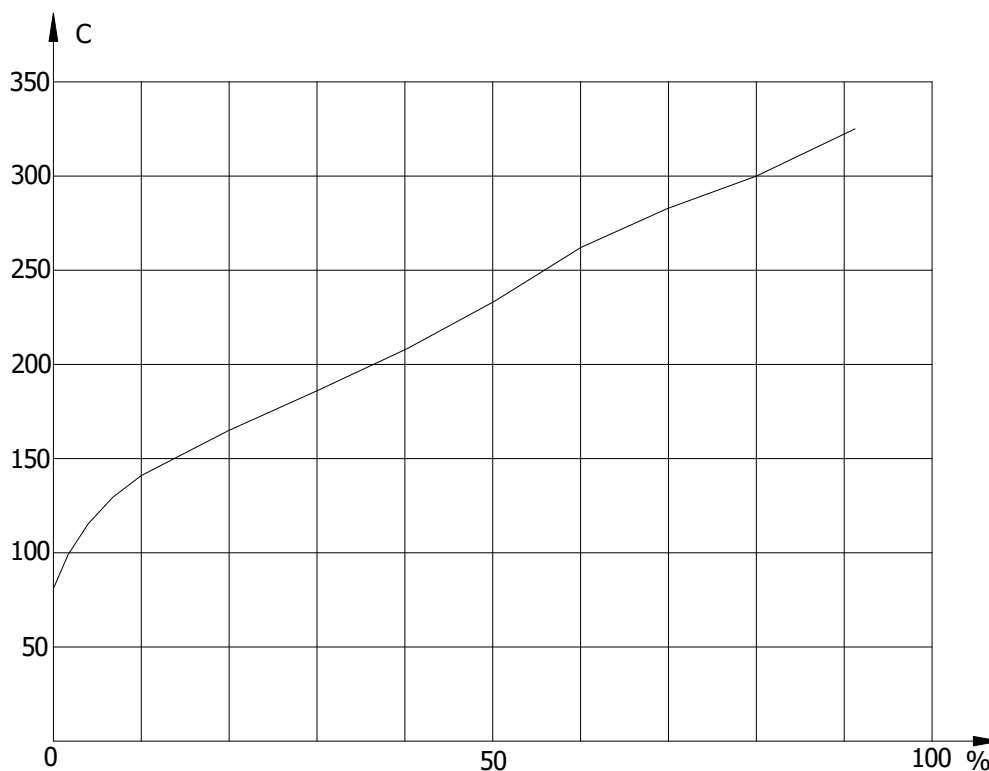


Рис. 3.8. Крива стандартної розгонки піроконденсату піролізу гумових відходів

Для подальших досліджень від піроконденсату відганяли бензинову фракцію, яка википає до 200°C і дизельну фракцію $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$. Такий відносно низький кінець кипіння дизельної фракції зумовлений тим, що залишок від перегонки мав достатньо високу в'язкість, що ускладнювало перегонку і

погіршувало властивості отриманого дистилляту. В подальшому кожен з отриманих продуктів досліджували окремо.

Для фракції п.к.-200 °С піроконденсату визначали основні показники з використанням загальноприйнятих стандартизованих методик. Результати зведені в табл. 3.21.

Таблиця 3.21

Характеристика фракції п.к.-200 °С піроконденсату піролізу гумових відходів

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Прозора рідина темно-коричневого кольору з характерним запахом
Вихід на піроконденсат, % мас.	36,6
Густина, кг/м ³	837
Показник заломлення	1,4644
Тиск насиченої пари	5,2
Фракційний склад, °С:	
початок кипіння	80
википання 10 %	110
википання 50 %	143
википання 90 %	185
кінець кипіння	205
Вміст сірки, % мас.	0,70
Йодне число, г I ₂ /100 г	49,5

Встановлено, що бензинова фракція п.к.-200 °С характеризується обважченим фракційним складом, дуже низьким тиском насиченої пари та відносно високою, як для бензинів, густиною. Вона містить 0,70 % мас. сірки і ненасичені вуглеводні (характеризуються йодним числом). Порівняно з аналогічними фракціями, вилученими з піроконденсатів піролізу поліетиленових, поліпропіленових та полістирольних відходів, в ній спостерігається дещо нижчий вміст ненасичених вуглеводнів.

Для дизельної фракції 200-300 °С піроконденсату піролізу гумових відходів визначали основні показники з використанням загальноприйнятих стандартизованих методик. Результати зведені в табл. 3.22.

Таблиця 3.22

Характеристика фракції 200-300 °С піроконденсату піролізу гумових відходів

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Мутна рідина темно-коричневого кольору з осадом та характерним запахом
Вихід на піроконденсат, % мас.	43,4
Густина, кг/м ³	920
Показник заломлення	1,5135
Йодне число, г I ₂ /100 г	74,8
Фракційний склад, °С	
початок кипіння	195
википання 10 %	215
википання 50 %	264
википання 90 %	294
википання 98 %	304
Вміст сірки, % мас.	1,75
Температура помутніння, °С	-10
Температура застигання, °С	-19
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	85
Зольність, %	0,865

Дизельна фракція 200-300 °С піроконденсату містить дуже велику кількість сірки і ненасичених вуглеводнів. За температурою застигання відповідає вимогам до літніх дизельних палив. Порівнюючи властивості дизельної фракції піроконденсатів піролізу полімерних та гумових відходів

бачимо, що у випадку піролізу термопластів утворюється дизельна фракція, що не містить сірки та має вище йодне число, що свідчить про вищий вміст ненасичених вуглеводнів. Також негативною особливістю фракції 200-300 °С є зовнішній вигляд (колір), що свідчить про її забруднення дрібнодисперсними частинками сажі. Ця фракція перед використанням як компонента дизельних палив повинна пройти додаткову обробку.

Для залишку, одержаного після відділення від піроконденсату бензинової та дизельної фракцій, визначали основні показники з використанням стандартизованих методик. Результати зведені в табл. 3.23.

Таблиця 3.23

Характеристика залишку перегонки піроконденсату піролізу гумових відходів

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Високов'язкий продукт чорного кольору
Вихід на піроконденсат, % мас.	20,0
Густина, г/см ³	978
Показник заломлення	1,5328
Вміст сірки, % мас.	1,70
Йодне число, г I ₂ /100 г	68,7
Температура застигання, °С	29
Температура спалаху, °С	
у відкритому тиглі	115
у закритому тиглі	98
Пенетрація (конус), 0,1 мм	246

Залишок перегонки піроконденсату – це продукт, який візуально нагадує пластичне мастило. Він містить багато сірки і ненасичених вуглеводнів і характеризується температурою застигання плюс 29°С.

Вміст окремих хімічних елементів в піроконденсаті піролізу гумових відходів та окремих його фракціях визначали за допомогою

рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу. Результати аналізу наведені в табл. 3.24.

Встановлено, що у піроконденсаті та його фракціях практично не міститься важких металів, характерних для нафтових фракцій та залишків (V, Ni). Натомість виявлено Ca, Fe, Zn. Причому Fe і Zn концентруються в основному у залишку від перегонки піроконденсату, а Ca – у бензиновій фракції. Однак, вміст цих металів є незначним і не може становити загрози при переробці окремих фракцій на класичних технологічних установках нафтопереробки.

Основна частина сірки і ненасичених вуглеводнів переходить у дизельну фракцію піроконденсату (табл. 3.21-3.23). Вміст вказаних речовин в бензиновій фракції та залишку значно нижчий.

Таблиця 3.24

Вміст окремих хімічних елементів у піроконденсаті
піролізу гумових відходів та його фракціях

Елемент	Вміст елемента, ppm			
	піроконденсат	бензинова фракція	дизельна фракція	залишок
Ca	17,6	31,9	13,5	16,4
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cr	< 1,7	< 1,8	< 1,7	< 2,1
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Fe	22,1	< 0,8	6,0	64,0
Ni	< 0,4	< 0,4	< 0,4	1,3
Cu	28,6	12,6	22,1	74,1
Zn	21,9	< 0,3	32,2	58,2
Ba	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mo	4,0	3,7	4,9	4,0
Pb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,6

В цілому піроконденсат піролізу гумових відходів дуже відрізняється від піроконденсату піролізу відходів термопластів. По-перше, вихід його є значно нижчим, ніж вихід піроконденсату піролізу відходів термопластів. По-друге, він має насичений чорний колір, який, очевидно пов'язаний з наявністю дрібнодисперсних частинок сажі, що використовується як наповнювач у виробництві гуми. З огляду на це піроліз відходів термопластів є більш вигідним з точки зору виробництва моторних палив.

3.6. Висновки до розділу 3

Проведено термогравіметричний аналіз відходів термопластів (поліетилену, поліпропілену, полістиролу) та встановлено, що зразок відходів поліетилену відзначається найвищою, а поліпропілен – найнижчою термічною стійкістю. Однак, порівняно з відходами поліетилену і полістиролу, зразок відходів поліпропілену відзначається найвищою теплостійкістю (температурою плавлення).

Проведено низькотемпературний піроліз відходів термопластів (поліетилену, поліпропілену, полістиролу). Для цього вибрано умови, які виходять з результатів термогравіметричного аналізу відходів (для піролізу відходів поліетилену – 410 °С; поліпропілену – 380 °С; полістиролу – 400 °С). Для порівняння проведено низькотемпературний піроліз гумових відходів. Вихід піроконденсату при піролізі відходів поліетилену становив 84,9 % мас.; поліпропілену – 79,1 % мас.; полістиролу – 86,8 % мас. Оскільки до складу піроконденсату піролізу відходів поліетилену входять вуглеводні лінійної (нерозгалуженої) будови, його температура застигання становить +4 °С. Піроконденсат піролізу поліпропілену містить в основному вуглеводні ізобудови, а полістиролу – ароматичні вуглеводні, тож температури їх застигання є значно нижчими – мінус 17 °С та мінус 20 °С, відповідно. Піроліз поліетилену та поліпропілену проходять з утворенням незначної кількості пастоподібного

залишку (1,7-2,9 % мас.). При піролізі полістиролу утворюється 7,0 % мас. твердого залишку – пірокарбону.

Піроліз гумових відходів суттєво відрізняється від попереднього: вихід піроконденсату складає всього 40,4 % мас. Крім цього утворюється 31,1 % мас. пірокарбону та залишається 15,0 % мас. металокорду.

Для подальших досліджень одержані чотири піроконденсати розділяли на три фракції – бензинову, яка википає до 200 °С; дизельну, яка википає в межах 200-350 °С та залишок >350 °С. Надалі кожен з отриманих фракцій досліджували окремо.

В усіх фракціях та залишках, отриманих при розділенні піроконденсатів, міститься значна кількість ненасичених вуглеводнів, що підтверджується відповідними значеннями йодних чисел.

У продуктах розділення піроконденсату піролізу відходів поліпропілену та полістиролу міститься незначна кількість сірки, а в продуктах піролізу поліетилену вона відсутня. Натомість рідкі продукти переробки гумових відходів містять значну кількість сірки, що вимагає додаткової стадії очистки.

Фракції 200-350 °С піроконденсату піролізу відходів поліпропілену та полістиролу характеризуються хорошими низькотемпературними властивостями. Натомість фракція 200-300 °С піроконденсату піролізу поліетилену має надто високу температуру застигання – мінус 1 °С, що пояснюється його груповим вуглеводневим складом, а саме наявністю великої кількості вуглеводнів n-будови.

За допомогою рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу визначено вміст окремих хімічних елементів в піроконденсаті піролізу відходів термопластів, гумових відходів та окремих фракціях, одержаних при їхньому розділенні. Встановлено, що вміст металів у піроконденсатах є порівняно невисоким. У випадку піролізу відходів поліетилену він становить 33 ppm; полістиролу – 44 ppm; поліпропілену – 132 ppm. Ідентифіковано технологічні домішки – метали, що потрапили в полімери у процесі їх виробництва або переробки (зокрема Cr, Cu, Mo, Pb) та випадкові домішки (зокрема Ca та Fe).

Вміст важких металів (V, Ni), які особливо небезпечні для технологічних процесів подальшої переробки піроконденсатів, є мінімальним. Встановлено, що при розгонці піроконденсату основна частина металів потрапляє у залишок.

РОЗДІЛ 4.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ І ТРИВАЛОСТІ НА ПРОЦЕС НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ І ПОЛІПРОПІЛЕНУ

У розділі 3 наведено результати проведення процесу низькотемпературного піролізу сортованих відходів термопластів (поліетилену, поліпропілену, полістиролу). Встановлено, що піроконденсат, утворений в процесі піролізу може використовуватися для виробництва палив. Попередні дослідження показали, що на склад та властивості піроконденсату суттєво впливають умови проведення процесу піролізу (зокрема температура і тривалість). Саме тому необхідно було дослідити вплив режиму піролізу (температури та тривалості) на вихід і властивості одержаного піроконденсату. Для досліджень було обрано відходи поліетилену та відходи поліпропілену, оскільки відходи саме цих полімерів становлять основну частину полімерних відходів.

4.1. Вплив температури і тривалості на процес низькотемпературного піролізу відходів поліетилену

Процес піролізу відходів поліетилену проводили на лабораторній установці за методикою, описаною в підрозділі 2.2. Використовували три режими нагріву, які характеризувалися різними температурами і тривалостями.

На рис. 4.1 наведена характеристика трьох режимів процесу піролізу поліетиленових відходів. Крапками на кривих зображено момент початку процесу та момент завершення процесу піролізу. Початок процесу фіксували в момент падіння першої краплі піроконденсату в приймач, а кінець процесу – в момент падіння останньої краплі. При виборі температури процесу використовували результати термічного аналізу зразку поліетилену (підрозділ 3.1).

Режим 1 характеризувався м'якими умовами. Процес проводили при поступовому нагріванні поліетиленових відходів до температури 400 °С. Тривалість процесу в цьому випадку була найбільшою і становила 65 хв.

Режим 3 характеризувався жорсткими умовами. Його проводили за температури 450 °С впродовж 28 хв.

Режим 2 – це проміжний режим. У цьому випадку піроліз проводили за температури 420 °С впродовж 36 хв.

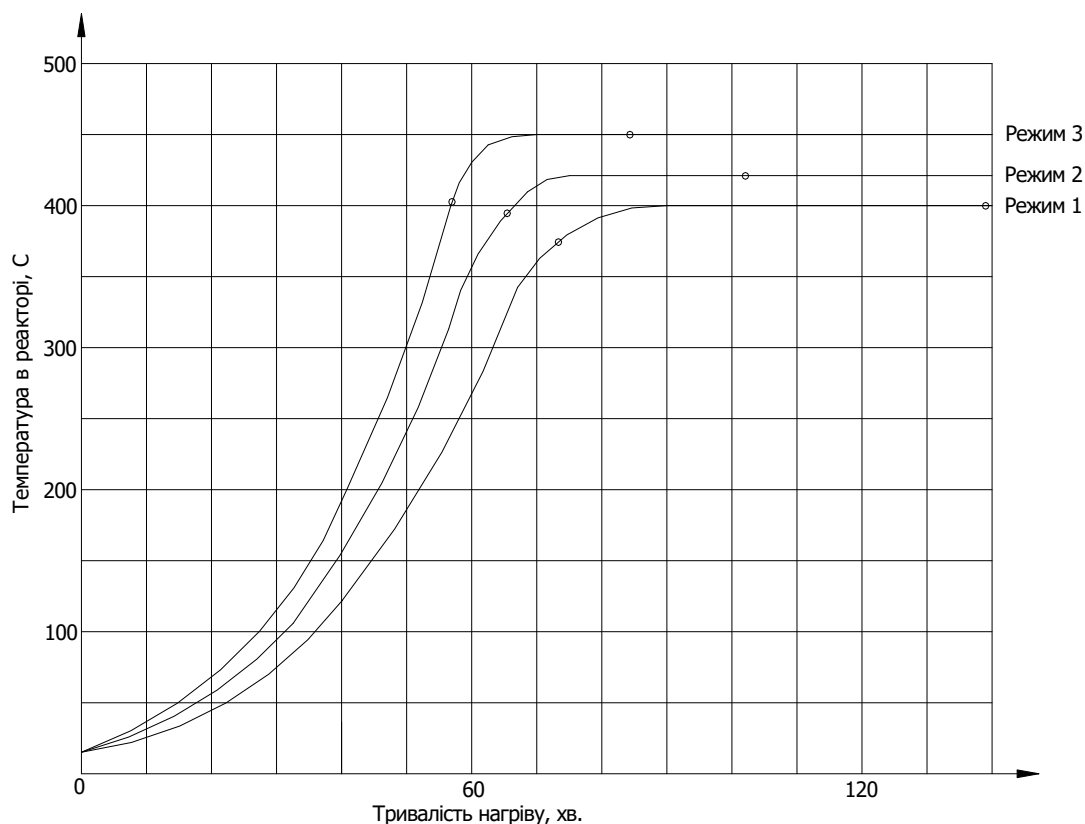


Рис.4.1. Характеристика режимів процесу піролізу поліетиленових відходів

Матеріальний баланс процесу піролізу відходів поліетилену, проведеного за різних режимів нагріву наведений в табл. 4.1. Встановлено, що вихід піроконденсату піролізу поліетиленових відходів складав 81,4-89,3 % мас. на сировину в залежності від режиму процесу. Встановлено, що із збільшенням жорсткості процесу піролізу (з підвищенням температури та зменшенням тривалості) вихід піроконденсату знижується, натомість збільшується вихід газів піролізу та залишку.

Таблиця 4.1

Матеріальний баланс процесу піролізу поліетиленових відходів

Сировина і продукти	К-сть, % мас.		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Взято:			
Поліетиленові відходи	100,0	100,0	100,0
Отримано:			
Піроконденсат	89,3	87,8	81,4
Залишок	0,2	0,3	0,5
Газ і втрати	10,5	11,9	18,1
Всього	100,0	100,0	100,0

Для отриманого піроконденсату визначали основні показники якості та фракційний склад за стандартизованими методиками. Результати досліджень наведені в табл. 4.2 і на рис.4.2.

Таблиця 4.2

Характеристика піроконденсату піролізу поліетиленових відходів

Показник	Значення		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Густина, кг/м ³	884	872	856
Показник заломлення	1,4276	1,4312	1,4365
Вміст сірки, % мас.	Відсутн.	Відсутн.	Відсутн.
Йодне число, г I ₂ /100 г	73,1	78,4	85,9
Температура застигання, °С	+18	+12	+5
Температура спалаху			
у відкритому тиглі, °С	55	51	49
у закритому тиглі, °С	28	24	22

Встановлено (табл. 4.2), що піроконденсат містить значну кількість ненасичених вуглеводнів, що підтверджується високим значенням йодного числа. Температура застигання піроконденсату (+5...+18°C) свідчить про високий вміст в ньому парафінових вуглеводнів. Сірка у піроконденсаті відсутня, що пояснюється відсутністю сірки у сировині процесу піролізу. Встановлено, що при високих температурах піролізу утворюється піроконденсат з нижчою температурою застигання та з вищим вмістом ненасичених вуглеводнів. Температура початку кипіння піроконденсату є дещо вищою, порівняно з нафтою і залежить від режиму процесу (рис. 4.2): чим вища температура піролізу тим нижча температура початку кипіння піроконденсату.

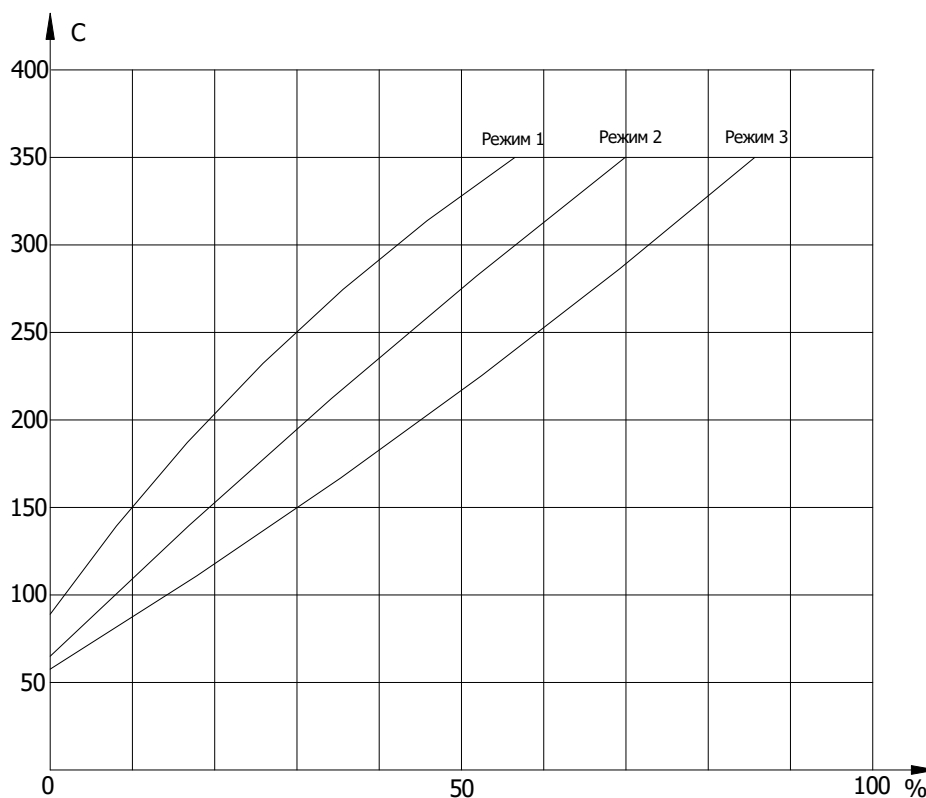


Рис. 4.2. Криві стандартної розгонки піроконденсату піролізу поліетиленових відходів

Встановлено (рис. 4.2), що режим процесу піролізу суттєво впливає на фракційний склад піроконденсату. Чим вищою є температура піролізу тим

легший фракційний склад піроконденсату (вищий вміст фракцій, що википають до 350 °С). Ця особливість є дуже важливою саме для одержання з піроконденсату компонентів моторних палив.

Піроконденсат, отриманий піролізом поліетиленових відходів за різних режимів, розділяли на окремі фракції та досліджували їх склад та властивості з метою подальшого використання для виробництва товарних моторних палив. При розділенні піроконденсату отримували дві фракції: фракцію з межами википання п.к.-200 °С, фракцію з межами википання 200-350 °С та залишок >350 °С, характеристика яких наведена в табл. 4.3-4.5.

Таблиця 4.3

Характеристика фракції п.к.-200°С піроконденсату піролізу
поліетиленових відходів

Показник	Значення		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Вихід на піроконденсат, % мас.	19,6	31,2	45,2
Вихід на поліетилен, % мас.	17,5	27,4	36,8
Густина, кг/м ³	795	782	773
Показник заломлення	1,4017	1,4127	1,4260
Фракційний склад:			
т-ра початку кипіння, °С	82	64	54
т-ра википання 10 %, °С	97	76	78
т-ра википання 50 %, °С	124	127	129
т-ра википання 90 %, °С	188	190	193
т-ра кінця кипіння, °С	201	203	206
Вміст сірки, % мас.	Відсутн.	Відсутн.	Відсутн.
Йодне число, г I ₂ /100 г	88,9	91,4	95,1

Фракція п.к.-200°С, виділена з піроконденсату – це прозора безбарвна рідина з характерним запахом. Встановлено, що така фракція характеризується

дещо обважченим фракційним складом, порівняно з прямогонним бензином отриманим з нафти, та повною відсутністю сірки (табл. 4.3). Наявність ненасичених вуглеводнів підтверджується високими значеннями йодних чисел. При збільшенні жорсткості режиму піролізу спостерігається полегшення фракційного складу, зменшення густини та підвищення вмісту ненасичених вуглеводнів у фракції п.к.-200 °С. За фракційним складом ця фракція наближається до товарних автомобільних бензинів. Але враховуючи високий вміст в ній парафінових вуглеводнів, що підтверджується показником заломлення, вона характеризується низьким октановим числом. Крім цього ненасичені вуглеводні, що містяться у фракції п.к.-200 °С, є небажаними компонентами моторних палив. Тому ця фракція може бути використана як компонент товарних бензинів лише після додаткової переробки, що передбачає гідрування ненасичених вуглеводнів та підвищення октанового числа.

Фракція 200-350 °С, виділена з піроконденсату – це прозора рідина світло-жовтого кольору з характерним запахом. За густиною, вмістом сірки та температурою спалаху у відкритому тиглі ця фракція відповідає вимогам до товарних дизельних палив (табл. 4.4). Однак при тривалому зберіганні спостерігається випадання з неї незначної кількості парафінових вуглеводнів, що є вкрай небажаним явищем. Подібно до піроконденсату і фракції п.к.-200 °С, виділеної з нього, у фракції 200-350 °С присутні ненасичені вуглеводні, що підтверджується йодним числом. Температура помутніння та застигання фракції 200-350 °С, одержаної за жорстких умов (режим 3) відповідає вимогам до товарних літніх дизельних палив. Аналогічні фракції, одержані при більш м'яких умовах, володіють незадовільними низькотемпературними властивостями і потребують додаткової переробки методом депарафінізації або гідроізомеризації. Для одержання зимових дизельних палив усі три досліджувані фракції 200-350°С необхідно додатково направляти на переробку з метою зниження температури застигання.

Таблиця 4.4

Склад і характеристика фракції 200-350°C піроконденсату піролізу
поліетиленових відходів

Показник	Значення		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Вихід на піроконденсат, % мас.	36,9	38,7	40,6
Вихід на поліетилен, % мас.	33,0	34,0	33,0
Густина, кг/м ³	854	868	875
Показник заломлення	1,4228	1,4278	1,4315
Йодне число, г I ₂ /100 г	78,4	80,6	83,2
Фракційний склад:			
т-ра початку кипіння, °C	195	197	198
т-ра википання 10 %, °C	210	214	217
т-ра википання 50 %, °C	261	267	272
т-ра википання 90 %, °C	338	340	343
т-ра википання 98 %, °C	352	354	358
Вміст сірки, % мас.	Відсутн.	Відсутн.	Відсутн.
Температура помутніння, °C	1	0	-1
Температура застигання, °C	-6	-8	-10
Температура спалаху в закритому тиглі, °C	60	62	65

Залишок перегонки піроконденсату – це продукт світло-жовтого кольору, який візуально нагадує пластичне мастило. Він характеризується температурою застигання 41-45 °C (табл. 4.5). При збільшенні жорсткості процесу піролізу спостерігається зниження температури застигання залишку та температури спалаху, а також збільшення вмісту ненасичених вуглеводнів. Цей продукт можна використовувати як компонент паливного мазуту в невеликих кількостях або як основа для виробництва пластичних мастил. Однак, цей напрям використання потребує більш детальних досліджень.

Таблиця 4.5

Склад та характеристика залишку >350°C піроконденсату піролізу поліетиленових відходів

Показник	Значення		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Вихід на піроконденсат, % мас.	43,5	30,1	14,2
Вихід на поліетилен, % мас.	38,8	26,4	11,6
Густина, кг/м ³	921	932	944
Показник заломлення	1.4402	1,4514	1,4680
Вміст сірки, % мас.	Відсутн.	Відсутн.	Відсутн.
Йодне число, г I ₂ /100 г	59,8	62,6	67,5
Температура застигання, °C	45	42	41
Температура спалаху			
у відкритому тиглі, °C	139	132	124
у закритому тиглі, °C	110	106	102
Пенетрація (конус), 0,1 мм	208	221	239

Попередній аналіз результатів визначення властивостей вузьких фракцій, виділених з піроконденсату показав, що вони здебільшого не можуть бути використані як компоненти товарних нафтових палив. Ці фракції необхідно попередньо переробляти окремо, або в суміші з відповідними нафтовими фракціями, однак вибір варіанту їхнього застосування вимагає подальших досліджень.

4.2. Вплив температури і тривалості на процес низькотемпературного піролізу відходів поліпропілену

Методологія дослідження впливу режиму нагріву на процес низькотемпературного піролізу відходів поліпропілену використовувалася

аналогічна попередній (див. підрозділ 4.1). На рис. 4.3 наведена характеристика трьох режимів процесу піролізу поліпропіленових відходів. Крапками на кривих зображено момент початку процесу та момент завершення процесу піролізу. При виборі температури процесу використовували результати термічного аналізу зразку поліпропілену (підрозділ 3.1).

Режим 1 характеризувався м'якими умовами. Процес проводили при поступовому нагріванні поліпропіленових відходів до температури 350 °С. Тривалість процесу в цьому випадку була найбільшою і становила 63 хв.

Режим 3 характеризувався жорсткими умовами. Його проводили за температури 400 °С впродовж 38 хв.

Режим 2 – це проміжний режим. У цьому випадку піроліз проводили за температури 370 °С впродовж 51 хв.

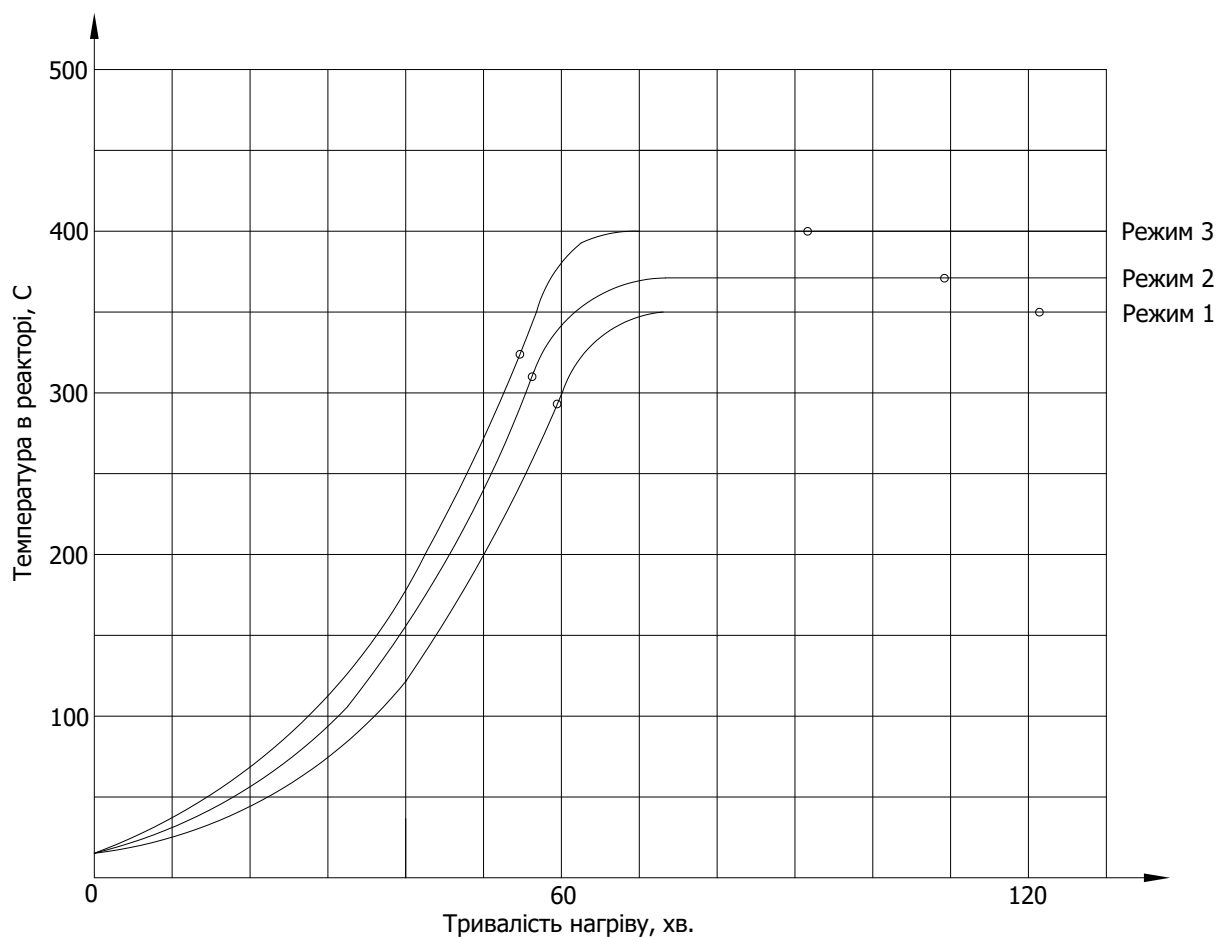


Рис.4.3. Характеристика режимів процесу піролізу поліпропіленових відходів

В табл. 4.6 наведений матеріальний баланс процесу піролізу відходів поліпропілену, проведеного за різних режимів нагріву. Встановлено, що вихід піроконденсату піролізу поліпропіленових відходів складав 78,3-84,7 % мас. на сировину в залежності від режиму процесу. Він є дещо нижчим від виходу піроконденсату піролізу поліетиленових відходів (див. табл. 4.1).

Таблиця 4.6

Матеріальний баланс процесу піролізу поліпропіленових відходів

Сировина і продукти	К-сть, % мас.		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Взято:			
Поліпропіленові відходи	100,0	100,0	100,0
Отримано:			
Піроконденсат	84,7	81,6	78,3
Залишок	1,4	1,5	1,8
Газ і втрати	13,9	16,9	19,9
Всього	100,0	100,0	100,0

Встановлено, що як і при піролізі поліетиленових відходів, із збільшенням жорсткості процесу піролізу вихід піроконденсату знижується, а вихід пірогазів та залишку підвищується. Залишок процесу піролізу, як і у випадку піролізу відходів поліетилену, має вигляд нальоту на стінках реактора. Тому його аналізу не проводили.

Для отриманого піроконденсату визначали основні показники якості та фракційний склад за стандартизованими методиками. Результати досліджень наведені в табл. 4.7 і на рис. 4.4.

Встановлено (табл. 4.7), що піроконденсат містить значну кількість ненасичених вуглеводнів, що підтверджується високим значенням йодного числа, однак, ненасиченість його дещо нижча, ніж для піроконденсату піролізу поліетилену (див. табл. 4.2). Низька температура застигання піроконденсату ($-10...-18$ °C) свідчить про високий вміст в ньому ізо-парафінових вуглеводнів.

Сірка у піроконденсаті відсутня, що пояснюється відсутністю сірки у сировині процесу піролізу. Як і у випадку піролізу поліетилену, при високих температурах піролізу утворюється піроконденсат з нижчою температурою застигання та з вищим вмістом ненасичених вуглеводнів. Температура початку кипіння піроконденсату є значно вищою, порівняно з нафтою і залежить від режиму процесу (рис. 4.4): чим вища температура піролізу тим нижча температура початку кипіння піроконденсату.

Таблиця 4.7

Характеристика піроконденсату піролізу поліпропіленових відходів

Показник	Значення		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Густина, кг/м ³	874	861	840
Показник заломлення	1,4385	1,4424	1,4512
Вміст сірки, % мас.	Відсутн.	Відсутн.	Відсутн.
Йодне число, г I ₂ /100 г	65,4	71,7	78,1
Температура застигання, °С	-10	-14	-18
Температура спалаху			
у відкритому тиглі, °С	58	55	52
у закритому тиглі, °С	33	29	26

Встановлено (рис. 4.4), що режим процесу піролізу впливає на фракційний склад піроконденсату. Чим вищою є температура піролізу тим легший фракційний склад піроконденсату. Ця особливість є спільною для піролізу поліетилену і поліпропілену, однак для піролізу поліетилену вона виражена більш яскраво.

Піроконденсат, отриманий піролізом поліпропіленових відходів за різних режимів, розділяли на окремі фракції та досліджували їх склад та властивості з метою подальшого використання для виробництва товарних моторних палив. При розділенні піроконденсату отримували дві фракції: фракцію з межами

википання п.к.-200 °С, фракцію з межами википання 200-350 °С та залишок >350 °С, характеристика яких наведена в табл. 4.8-4.10.

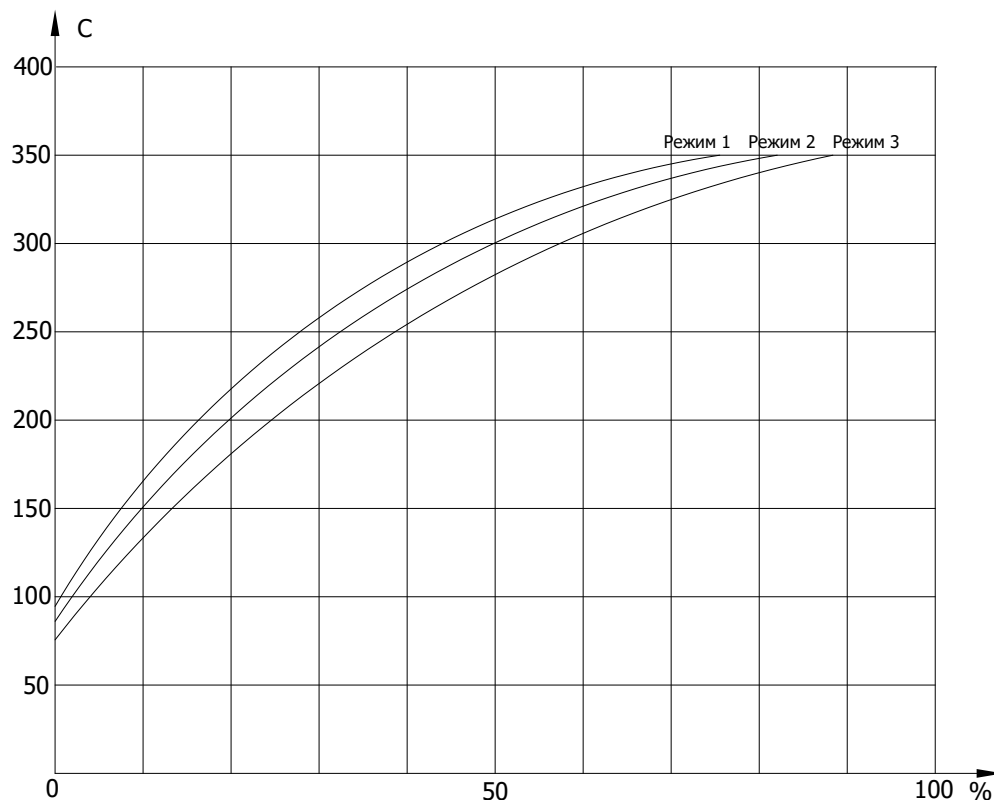


Рис. 4.4. Криві стандартної розгонки піроконденсату піролізу поліпропіленових відходів

Фракція п.к.-200°С, виділена з піроконденсату піролізу відходів поліпропілену – це прозора безбарвна рідина з характерним запахом. Ця фракція характеризується обважченим фракційним складом, порівняно з прямогонним бензином отриманим з нафти, та повною відсутністю сірки (табл. 4.8). Наявність ненасичених вуглеводнів підтверджується значеннями йодних чисел. При збільшенні жорсткості режиму піролізу спостерігається зниження температури початку кипіння, густини та незначне підвищення вмісту ненасичених вуглеводнів у фракції п.к.-200 °С. За фракційним складом ця фракція наближається до товарних автомобільних бензинів. З теоретичної точки зору передбачається високий вміст ізо-структур у фракції п.к.-200 °С і як наслідок – достатньо високе октанове число. Але ненасичені вуглеводні, що

містяться у фракції п.к.-200 °С, є небажаними компонентами моторних палив. Тому ця фракція може бути використана як компонент товарних бензинів лише після додаткової переробки, що передбачає гідрування ненасичених вуглеводнів.

Таблиця 4.8

Характеристика фракції п.к.-200°С піроконденсату піролізу поліпропіленових відходів

Показник	Значення		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Вихід на піроконденсат, % мас.	16,7	19,4	24,6
Вихід на поліпропілен, % мас.	14,1	15,5	19,3
Густина, кг/м ³	786	775	766
Показник заломлення	1,4114	1,4182	1,4237
Фракційний склад:			
t-ра початку кипіння, °С	92	83	75
t-ра википання 10 %, °С	107	96	73
t-ра википання 50 %, °С	153	144	136
t-ра википання 90 %, °С	196	192	187
t-ра кінця кипіння, °С	201	202	204
Вміст сірки, % мас.	Відсутн.	Відсутн.	Відсутн.
Йодне число, г I ₂ /100 г	79,4	83,7	86,5

Фракція 200-350 °С, виділена з піроконденсату піролізу поліпропіленових відходів – це прозора рідина світло-жовтого кольору з характерним запахом. Збільшення жорсткості процесу піролізу спричиняє незначне зниження густини та збільшення йодного числа цієї фракції (табл. 4.9). Також при цьому трохи підвищується температура спалаху і покращуються низькотемпературні властивості фракції 200-350 °С. Необхідно відмітити, що після тривалого зберігання (понад 3 місяці) з фракції 200-350 °С, одержаної при жорсткому

режимі випадає осад, натомість з аналогічною фракцією, одержаною при м'якому режимі цього не відбувається. За основними показниками якості фракція п.к.-200°C піроконденсату піролізу поліпропіленових відходів відповідає вимогам до дизельного палива. Виключення складає вміст ненасичених вуглеводнів. З огляду на це необхідно цю фракцію направити на гідрування з метою зниження їх вмісту.

Таблиця 4.9

Склад і характеристика фракції 200-350°C піроконденсату піролізу
поліпропіленових відходів

Показник	Значення		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Вихід на піроконденсат, % мас.	58,8	62,8	65,5
Вихід на поліпропілен, % мас.	49,8	51,2	51,3
Густина, кг/м ³	871	865	856
Показник заломлення	1,4329	1,4364	1,4397
Йодне число, г I ₂ /100 г	66,8	72,5	77,8
Фракційний склад:			
т-ра початку кипіння, °C	199	196	197
т-ра википання 10 %, °C	216	215	212
т-ра википання 50 %, °C	271	267	264
т-ра википання 90 %, °C	344	344	343
т-ра википання 98 %, °C	354	352	351
Вміст сірки, % мас.	Відсутн.	Відсутн.	Відсутн.
Температура помутніння, °C	-15	-16	-18
Температура застигання, °C	<-20	<-20	<-20
Температура спалаху в закритому тиглі, °C	62	63	66

Залишок перегонки піроконденсату піролізу поліпропіленових відходів – це продукт коричневого кольору, який візуально нагадує пластичне мастило. Він характеризується температурою застигання 24-29 °С (табл. 4.10). При збільшенні жорсткості процесу піролізу спостерігається зниження температури застигання залишку та температури спалаху, а також збільшення вмісту ненасичених вуглеводнів. Цей продукт можна використовувати як компонент паливного мазуту в невеликих кількостях або як основа для виробництва пластичних мастил. Однак, цей напрям використання потребує більш детальних досліджень.

Таблиця 4.10

Склад та характеристика залишку >350°С піроконденсату піролізу поліпропіленових відходів

Показник	Значення		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Вихід на піроконденсат, % мас.	24,5	17,8	9,9
Вихід на поліпропілен, % мас.	20,8	14,5	7,8
Густина, кг/м ³	943	939	920
Показник заломлення	1.4473	1,4529	1,4577
Вміст сірки, % мас.	Відсутн.	Відсутн.	Відсутн.
Йодне число, г I ₂ /100 г	52,4	55,8	59,1
Температура застигання, °С	29	26	24
Температура спалаху			
у відкритому тиглі, °С	147	139	132
у закритому тиглі, °С	118	112	108

Як і у випадку фракцій та залишку піроконденсату піролізу відходів поліетилену, досліджені фракції та залишок піроконденсату піролізу відходів поліпропілену здебільшого не можуть бути використані як компоненти товарних нафтових палив. Ці фракції необхідно попередньо переробляти

окремо, або в суміші з відповідними нафтовими фракціями, однак вибір варіанту їхнього застосування вимагає подальших досліджень.

4.3. Висновки до розділу 4

Вивчено вплив режиму процесу піролізу поліетиленових і поліпропіленових відходів на вихід та властивості піроконденсату. Встановлено, що чим вищою є температура піролізу тим нижчим є вихід рідкого продукту – піроконденсату. При вищих температурах утворюється піроконденсат легшого фракційного складу. Зокрема при температурі піролізу 400 °C вміст в піроконденсаті піролізу поліетилену світлих фракцій складає 56,5 % мас., а при температурі 450 °C – 85,8 % мас. У випадку піролізу поліпропілену при 350 °C вміст світлих фракцій в піроконденсаті складає 75,5 % мас., а при температурі 400 °C – 90,0 % мас.

Вивчено склад та властивості вузьких фракцій і залишку, виділених з піроконденсату піролізу поліетиленових та поліпропіленових відходів, проведеного в різних режимах. Встановлено, що усі фракції та залишок містять ненасичені вуглеводні, що підтверджується високим значенням йодного числа (52,4-95,1 г I₂/100 г). Із збільшенням жорсткості процесу піролізу вміст ненасичених вуглеводнів в усіх продуктах підвищується.

Встановлено, що із збільшенням жорсткості процесу піролізу вміст в піроконденсаті фракції п.к.-200 °C підвищується для поліетилену від 19,6 % мас. до 45,2 % мас., а його фракційний склад полегшується (температура початку кипіння знижується від 82 °C до 54 °C для поліетилену та від 92 °C до 75 °C для поліпропілену). Фракція п.к.-200 °C піроконденсату піролізу відходів поліетилену має обважчений фракційний склад порівняно з аналогічною фракцією піроконденсату піролізу поліпропілену.

Доведено, що збільшення жорсткості процесу піролізу спричиняє підвищення виходу фракції 200-350 °C піроконденсату від 36,9 % мас. до

40,6 % мас. для піролізу відходів поліетилену та від 58,8 % мас. до 65,5 % мас. для піролізу відходів поліпропілену. При цьому спостерігається також незначне зниження густини цієї фракції. Також при збільшенні жорсткості процесу піролізу покращуються низькотемпературні властивості фракції 200-350 °C та підвищується її температура спалаху.

Встановлено, що із збільшенням жорсткості процесу піролізу вміст в піроконденсаті залишку >350 °C знижується від 43,5 % мас. до 14,2 % мас. для піролізу відходів поліетилену та від 24,5 % мас. до 9,9 % мас. для піролізу відходів поліпропілену. При цьому також спостерігається зниження температури застигання та температури спалаху залишків.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ МЕТОДОМ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ ВІДХОДІВ ТЕРМОПЛАСТІВ

У розділах 3 і 4 наведено результати проведення процесу піролізу сортованих відходів термопластів (поліетилену, поліпропілену, полістиролу) та гумових відходів для порівняння. Встановлено, що піроконденсат, утворений в процесі піролізу може використовуватися для виробництва палив. Однак для цього різні фракції піроконденсату потребують додаткової переробки, оскільки окремі показники їх якості не відповідають вимогам стандарту до товарних моторних палив. У розділі 5 необхідно було запропонувати комплекс заходів щодо покращення технологічних характеристик вузьких фракцій піроконденсату піролізу відходів термопластів з метою одержання на їх основі компонентів моторних палив. Також у цьому розділі слід було запропонувати методи раціонального використання побічних продуктів процесу піролізу, розробити основи технології цього процесу та обґрунтувати економічну доцільність його практичної реалізації.

5.1. Технологічні рекомендації для одержання компонентів моторних палив з піроконденсату піролізу відходів термопластів

Проведено детальний аналіз результатів аналізів вузьких фракцій та залишку піроконденсату різних видів термопластів (розділ 3), а також результатів вивчення впливу режиму піролізу на вихід, склад і властивості піроконденсату (розділ 4). Після порівняння фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей вузьких фракцій та залишку піроконденсату з вимогами нормативних документів до товарних бензинів [106], дизельних палив [107] розроблено такі технологічні рекомендації:

1. Для збільшення виходу бензинової фракції, забезпечення нормативних значень густини та фракційного складу фракції п.к.-200 °С, відповідно до вимог ДСТУ 7687:2015. Бензини автомобільні Євро. Технічні умови, процес піролізу поліетиленових відходів необхідно проводити у жорстких умовах (температура 450 °С – Режим 3).
2. Для збільшення виходу бензинової фракції та забезпечення нормативного значення густини фракції п.к.-200 °С, відповідно до вимог ДСТУ 7687:2015. Бензини автомобільні Євро. Технічні умови, процес піролізу поліпропіленових відходів необхідно проводити у жорстких умовах (температура 400 °С – Режим 3).
3. Для забезпечення нормативного значення низькотемпературних характеристик (температур помутніння та застигання) фракції 200-350 °С, відповідно до вимог ДСТУ 7688:2015. Дизельне паливо Євро. Технічні умови, процес піролізу поліетиленових відходів необхідно проводити у жорстких умовах (температура 450 °С – Режим 3).

Однак, навіть при дотриманні цих рекомендацій паливні фракції не в повній мірі відповідають вимогам нормативних документів до моторних палив. З огляду на це запропоновано використовувати додаткові методи їх вторинної переробки для покращення експлуатаційних властивостей (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Методи вторинної переробки світлих фракцій піроконденсату піролізу відходів термопластів з метою одержання компонентів моторних палив

Сировина	Невідповідність стандарту	Заходи усунення невідповідності
Одержання товарних автомобільних бензинів		
Фракція п.к.-200 °С піроконденсату піролізу поліетилену	Низьке октанове число	Використання процесу каталітичного риформінгу бензину
	Високий вміст	Використання процесу

	ненасичених вуглеводнів	гідрування ненасичених вуглеводнів
Фракція п.к.-200 °С піроконденсату піролізу поліпропілену	Високий вміст ненасичених вуглеводнів	Використання процесу гідрування ненасичених вуглеводнів
	Невідповідність фракційного складу (обважчений фракційний склад)	Змішування з легкими бензиновими фракціями
Фракція п.к.-200 °С піроконденсату піролізу полістиролу	Високий вміст ненасичених вуглеводнів	Використання процесу гідрування ненасичених вуглеводнів
	Невідповідність фракційного складу (обважчений фракційний склад)	Змішування з легкими бензиновими фракціями
Фракція п.к.-200 °С піроконденсату піролізу гумових відходів	Низьке октанове число	Використання процесу каталітичного риформінгу бензину
	Високий вміст ненасичених вуглеводнів	Використання процесу гідрування ненасичених вуглеводнів
	Чорний колір	Використання процесів відділення дрібнодисперсної сажі
Одержання товарних дизельних палив		
Фракція 200-350 °С піроконденсату піролізу поліетилену	Високий вміст ненасичених вуглеводнів	Використання процесу гідрування ненасичених вуглеводнів

Фракція 200-350 °С піроконденсату піролізу поліпропілену	Високий вміст ненасичених вуглеводнів	Використання процесу гідрування ненасичених вуглеводнів
Фракція 200-350 °С піроконденсату піролізу полістиролу	Високий вміст ненасичених вуглеводнів	Використання процесу гідрування ненасичених вуглеводнів
Фракція 200-300 °С піроконденсату піролізу гумових відходів	Високий вміст ненасичених вуглеводнів	Використання процесу гідрування ненасичених вуглеводнів
	Високий вміст сірки	Використання процесу гідроочистки
	Густина перевищує норму	Змішування з легкими дизельними фракціями
	Чорний колір, утворення осаду при зберіганні	Використання процесів відділення дрібнодисперсних частинок

5.2. Використання побічних продуктів процесу піролізу відходів термопластів

Внаслідок процесу піролізу відходів термопластів та відходів гуми одержуються такі побічні продукти:

- гази піролізу;
- залишок перегонки піроконденсату >350 °С;
- пірокарбон (лише в процесі піролізу відходів полістиролу та гуми);
- металокард (лише в процесі піролізу зношених шин).

Оскільки вихід цих продуктів достатньо великий, для забезпечення безвідходності технології піролізу необхідно запропонувати раціональні напрямки їхнього використання.

Пірогази на діючих установках утилізації відходів методом неглибокої термічної деструкції здебільшого використовуються як газ для власних потреб – його спалюють для забезпечення процесу необхідною кількістю теплової енергії [86]. Саме тому в дисертаційній роботі ми не проводили визначення складу газу піролізу.

Залишок перегонки піроконденсату теоретично можна використовувати як компонент котельного палива (мазуту) додаючи його в товарний мазут в дуже незначних кількостях [108]. Однак враховуючи консистенцію цього залишку та його порівняно невелику кількість найдоцільніше використовувати його у виробництві пластичних мастил. У цьому напрямку є напрацювання вітчизняних вчених [55-57]. Однак роботи необхідно продовжувати, враховуючи потребу України в мастильних матеріалах.

Металокорд, відділений від продуктів піролізу зношених шин, використовують повторно як металобрухт.

Пірокарбон здебільшого використовують як тверде паливо [92]. Однак на нашу думку цей метод не є найбільш ефективним, враховуючи властивості пірокарбону.

5.3. Використання пірокарбону як ефективного адсорбента для поглинання нафтопродуктів

Для проведення досліджень використовували пірокарбон, одержаний на промисловій установці піролізу зношених шин та гумових відходів, а також пірокарбон, одержаний в лабораторних умовах під час процесу піролізу відходів полістиролу.

5.3.1. Склад, властивості та використання пірокарбону, одержаного в процесі піролізу зношених автомобільних шин.

Однією з особливостей пірокарбону є те, що він практично не змочується водою, натомість здатний поглинати вуглеводні. Ця властивість пірокарбону потребує детального вивчення.

З метою вивчення загальних властивостей пірокарбону проведено визначення зольності, вмісту летких сполук і вмісту сірки за стандартизованими методиками (табл. 5.2). Результати вивчення елементного складу пірокарбону рентгенофлуоресцентним методом аналізу наведені в табл. 5.3.

Таблиця 5.2

Загальна характеристика пірокарбону піролізу зношених шин

Показник	Значення
Зольність, % мас.	17,35
Вміст води, % мас.	1,32
Вміст летких, % мас.	4,95
Вміст сірки, % мас.	2,64

Таблиця 5.3

Вміст окремих елементів в пірокарбоні піролізу зношених шин

Елемент	Вміст, мг/кг
Ca (кальцій)	29253,2
V (ванадій)	12,0
Cr (хром)	18,4
Mn (манган)	<0,1
Fe (залізо)	4773,4
Ni (нікель)	30,6
Cu (купрум)	511,6
Zn (цинк)	13399,0
Mo (молібден)	9,5
Ba (барій)	<0,1
Pb (свинець)	58,5

Встановлено, що пірокарбон піролізу зношених шин містить метали (всього ідентифіковано 11 металів), серед яких найбільший вміст належить Ca,

Zn та Fe. Очевидно, що Fe потрапляє у пірокарбон з металокорду зношених шин. Цинк у виробництві шин використовують у вигляді оксиду як активатор сірчаної вулканізації та для запобігання деструкції каучука під дією ультрафіолетового випромінювання. Кальцій у вигляді оксиду або карбонату використовують у шинній промисловості здебільшого як наповнювач.

Здатність пірокарбону поглинати нафтопродукти вивчали за чотирма різними методиками, описаними в підрозділі 2.3. які моделюють різні варіанти розливу нафтопродуктів. Результати визначення сорбційної здатності пірокарбону піролізу зношених шин за різними методиками наведені у табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Сорбційна здатність пірокарбону піролізу зношених шин

№ з/п	Нафтопродукт	Сорбційна здатність, г/г, визначена за методикою			
		№1	№2	№3	№4
1	Сира нафта	1,45	1,36	1,07	1,05
2	Моторна олива	1,34	1,30	1,13	1,11
3	Відпрацьована олива	1,22	1,15	1,20	1,18
4	Дизельне паливо	1,14	1,10	1,31	1,22
5	Бензин	1,07	1,02	1,46	1,39

Встановлено, що здатність до поглинання нафти пірокарбоном піролізу зношених шин за різними методиками складає 1,05-1,45 г/г. Здатність до поглинання нафтопродуктів знаходиться в межах 1,02-1,46 г/г та залежить від використаної методики та виду нафтопродукту. На основі проведених досліджень запропоновано використовувати пірокарбон як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів як на твердих, так і на водних поверхнях.

5.3.2. Склад, властивості та використання пірокарбону, одержаного в процесі піролізу відходів полістиролу.

У процесі піролізу відходів полістиролу також утворюється пірокарбон, але в значно меншій кількості, ніж при піролізі зношених шин (біля 7,0 % мас. на сировину).

В табл. 5.5 наведена загальна характеристика пірокарбону, одержаного в процесі піролізу відходів полістиролу, а в табл. 5.6 – результати вивчення його елементного складу.

Таблиця 5.5

Загальна характеристика пірокарбону піролізу відходів полістиролу

Показник	Значення
Зольність, % мас.	37,7
Вміст вологи, % мас.	0,85
Вміст летких, % мас.	6,85
Вміст сірки, % мас.	0,16

Встановлено, що цей пірокарбон має значно нижчий вміст сірки, ніж пірокарбон піролізу зношених шин. Натомість зольність його є дуже високою. Це пояснюється різницею хімічної будови полістиролу та гуми, а також різним виходом пірокарбону при піролізі гуми та полістирольних відходів.

Вміст металів в пірокарбоні піролізу полістиролу значно вищий, ніж в пірокарбоні піролізу зношених шин. Як і в попередньому випадку, метали потрапляють у полістирол та, відповідно у пірокарбон, в результаті виготовлення полістиролу (технологічні домішки – Al, Si, P, Ti, Cr). Решта металів відносяться до домішок, які потрапили в полістирол в процесі експлуатації виробу з нього. Крім цього є так звані випадкові домішки, які потрапили в пірокарбон в процесі піролізу.

Досліджено здатність пірокарбону піролізу відходів полістиролу поглинати нафту і нафтопродукти. Результати досліджень наведено в табл. 5.7.

Таблиця 5.6

Вміст окремих елементів в пірокарбоні піролізу відходів полістиролу

Елемент	Вміст, мг/кг
Mg (магній)	22230,8
Al (алюміній)	4517,7
Si (сіліцій)	39076,1
P (фосфор)	1443,2
Ca (кальцій)	79855,7
Ti (титан)	69507,1
Cr (хром)	544,7
Mn (манган)	64,3
Fe (залізо)	4924,6
Ni (нікель)	76,8
Cu (купрум)	201,3
Zn (цинк)	2716,2
Br (бром)	99,4
Pb (свинець)	195,1

Таблиця 5.7

Сорбційна здатність пірокарбону піролізу відходів полістиролу

№ з/п	Нафтопродукт	Сорбційна здатність, г/г, визначена за методикою			
		№1	№2	№3	№4
1	Сира нафта	0,92	0,85	0,69	0,66
2	Моторна олива	0,83	0,84	0,71	0,70
3	Відпрацьована олива	0,79	0,71	0,74	0,73
4	Дизельне паливо	0,75	0,70	0,83	0,78
5	Бензин	0,67	0,66	0,96	0,90

Встановлено (табл. 5.7), що пірокарбон, одержаний в процесі піролізу відходів полістиролу, також здатний поглинати нафту і нафтопродукти, однак

його сорбційна здатність значно нижча, ніж для пірокарбону піролізу зношених шин. Як і в попередньому випадку здатність до поглинання нафти і нафтопродуктів залежить від використаної методики та типу нафтопродукту і знаходиться в межах 0,66-0,96 г/г. Отже, пірокарбон піролізу відходів полістиролу також можна використовувати як сорбент для поглинання нафти і нафтопродуктів, хоча менш ефективній, ніж пірокарбон піролізу зношених шин.

5.4. Основи технології процесу піролізу відходів термопластів

Процес піролізу відходів термопластів доцільно проводити на ретортній установці періодичної дії. На установці необхідно передбачити чотири реторти, що дасть змогу переробляти окремо різні типи відходів полімерів.

Принципова технологічна схема установки піролізу відходів термопластів зображена на рис. 5.1. Подрібнені полімерні відходи завантажують у спеціальні металеві ємності (касети), які в свою чергу вкладаються у реторти Р-1, Р-2, Р-3, Р-4, після чого реторти герметично закривають. Кожна реторта працює окремо у періодичному режимі. Для нагрівання у спеціальні пальники реторт подають паливний газ, який згоряє і димові гази виводяться в атмосферу. Для першого запуску використовують привозний газ в балонах або газ з мережі. В подальшому використовують пірогази, утворені в процесі піролізу, тобто установка під час основного періоду експлуатації використовує газ власного виробництва.

Після того, як в ретортах температура піднімається до робочої, відбувається процес піролізу. Утворені гази і пари через шлемові труби реторт надходять у відповідні гарячі сепаратори ГС-1, ГС-2, ГС-3, ГС-4. Тут продуктова суміш незначно охолоджується, а найважчі продукти конденсуються і збираються у нижній частині гарячих сепараторів. Рідкий залишок з гарячих сепараторів періодично дренують.

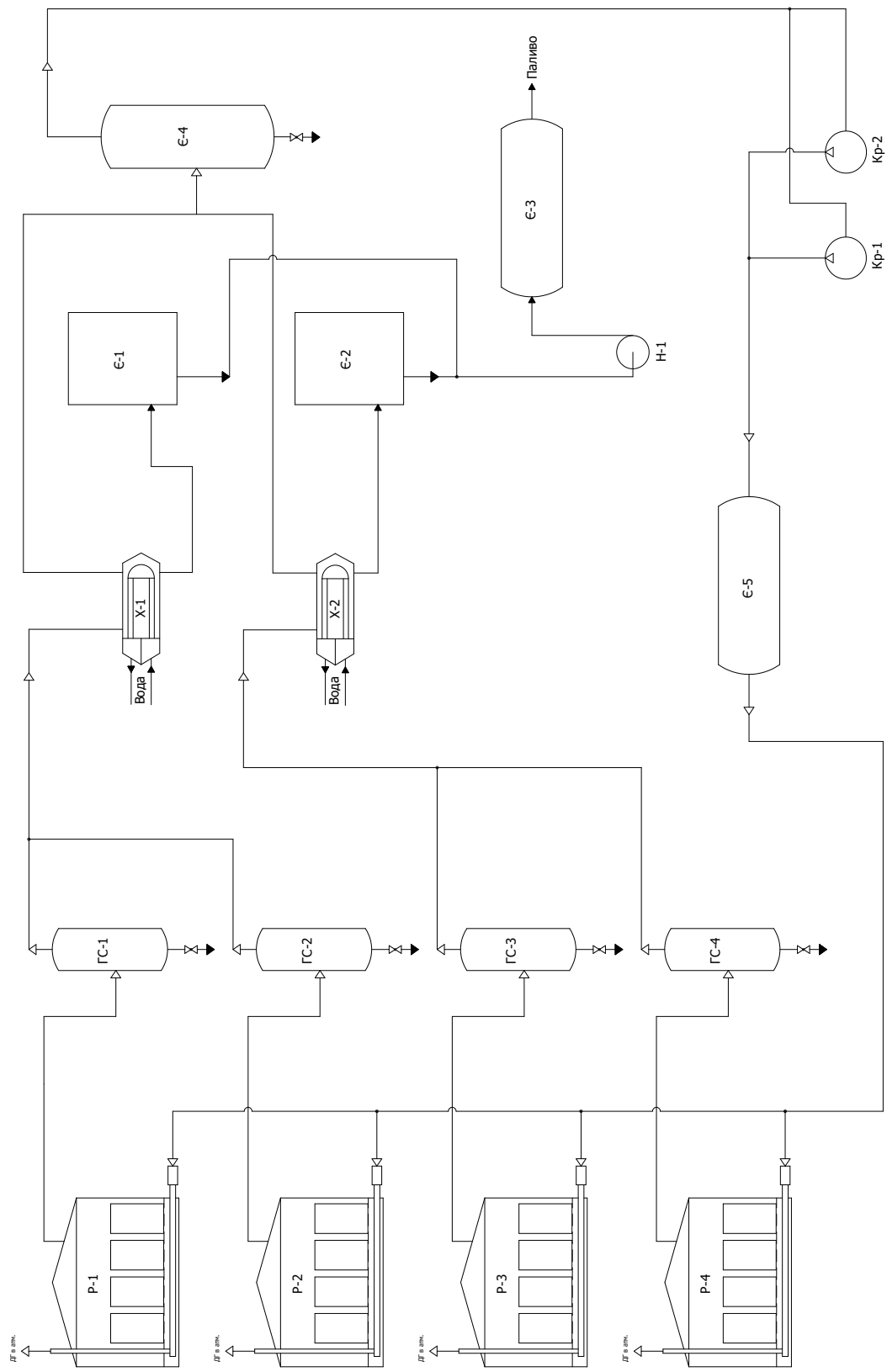


Рис. 5.1.1. Принципова технологічна схема установки піролізу полімерних відходів

Частково охолоджені пари надходять у конденсатори-холодильники Х-1 і Х-2, які одночасно виконують функцію холодних сепараторів. Тут піроконденсат конденсується і виводиться у проміжні ємності піроконденсату Є-1 та Є-2. По мірі накопичення піроконденсат перекачується з ємностей Є-1 та Є-2 насосом Н-1 в основну ємність піроконденсату Є-3, звідки відбувається його відвантаження до споживачів.

Пірогази з холодильників Х-1 і Х-2 надходять в ємність-ресивер Є-4. З цієї ємності газу дотискуються компресорами Кр-1 і Кр-2 і подаються в газозбірник Є-5. З газозбірника пірогази подаються в пальники реторт на спалювання.

Після завершення процесу піролізу у кожній окремо взятій реторті припиняють подачу газу і поступово знижують температуру. З охолоджених реторт вивантажують твердий залишок (за наявності).

Піроконденсат в подальшому необхідно направити на нафтопереробний завод, де його розділяють на вузькі фракції, які направляють на переробку для одержання товарних нафтопродуктів.

Технологічна карта процесу піролізу відходів термопластів наведена в табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Технологічна карта процесу піролізу відходів термопластів

№ п/п	Параметр процесу	Одиниці вимірювання	Номінальне значення	Допустиме відхилення
1	2	3	4	5
1	Тиск в ретортах Р-1, Р-2, Р-3, Р-4	МПа	0,15	$\pm 0,01$
2	Тиск в ємностях Є-1 і Є-2	МПа	0,12	$\pm 0,01$
3	Тиск в ємності Є-3	МПа	0,1	-
4	Тиск в ємності Є-4	МПа	0,12	$\pm 0,01$
5	Тиск в ємності Є-5	МПа	0,6	$\pm 0,05$
6	Температура в ретортах Р-1, Р-2, Р-3, Р-4 (залежно від виду сировини)	°С	380-450	± 10

Продовження табл. 5.8

1	2	3	4	5
7	Температура в гарячих сепараторах ГС-1, ГС-2, ГС-3, ГС-4 (залежно від виду сировини)	°С	350-420	± 10
8	Температура на виході з холодильників Х-1, Х-2	°С	40	± 5
9	Температура в ємностях Є-1 і Є-2	°С	30	± 5
10	Температура в ємності Є-3	°С	20	± 5
11	Температура в ємності Є-4	°С	30	± 5
12	Температура в ємності Є-5	°С	20	± 5
13	Тривалість проведення циклу піролізу в ретортах Р-1, Р-2, Р-3, Р-4 (залежно від виду сировини)	год.	8-12	± 1

Розрахунок матеріального балансу установки піролізу відходів термопластів проводили у вигляді таблиці (табл. 5.9). Використовували результати лабораторного дослідження процесу піролізу трьох видів полімерних відходів.

Таблиця 5.9

Матеріальний баланс піролізу відходів термопластів

Сировина і продукти	% мас. на сировину	кг/добу	т/рік
Взято:			
Відходи термопластів	100,0	16000	4880,0
Взято:			
Газ піролізу та втрати	6,2-19,2	992-3072	302,6-937,0
Піроконденсат	79,1-86,8	12656-13888	3860,1-4235,8
Залишок (пірокарбон)	1,7-7,0	272-1120	83,0-341,6
Всього	100,0	16000	4880,0

Кожна реторта буде працювати один раз на добу. Продуктивність реторти складає 4 тони на цикл. Установка експлуатується впродовж місяця за виключенням 5 днів, які передбачені для проведення ремонтних робіт. Отже, кількість днів роботи установки в році складає 305 днів.

5.5. Розрахунок економічної доцільності процесу піролізу відходів термопластів

На установці буде перероблятися 4880,0 т/рік відходів термопластів. Розрахунок собівартості продукції проводимо для піролізу полістиролу. Вартість таких відходів здебільшого нульова. Затрати необхідні для збирання і транспортування полімерних відходів. Згідно практичних даних приймаємо вартість такої діяльності 400 грн. за тонну сировини.

На установці крім цільового продукту – піроконденсату – одержуються також пірогази та пірокарбон. Пірогази використовуються як паливо для власних потреб. Тому вартість його не враховуємо. Приймаємо вартість пірокарбону 3000 грн./т.

Паливний газ використовується виключно для пуску установки, який здійснюється на початку експлуатації. Витрата паливного газу на одну реторту складає 400 м³ на годину. Тривалість виходу на режим – 5 год. Тоді витрата газу становить: $4 \cdot 400 \cdot 5 = 8000 \text{ м}^3$.

Електроенергія використовується для періодичної роботи двох насосів (2,5 кВт) та двох компресорів (5,0 кВт); для освітлення виробничих приміщень і території; для роботи приладів КВПіА; для побутових та інших потреб. Середня витрата електроенергії складає 135 кВт · год на добу. Тоді річна витрата електроенергії складають 49275 кВт · год.

Оборотна вода використовується в технологічних холодильниках. Витрата оборотної води складає 5 м³ за годину. Тривалість подачі оборотної води складає 8 год. за добу. Тоді річна витрата оборотної води складає: $305 \cdot 5 \cdot 8 = 12000 \text{ м}^3$.

Свіжа вода використовується в побутовому блоці установки. Витрата складає $1,2 \text{ м}^3$ на добу. Річна витрата свіжої води становить: $365 \cdot 1,2 = 438 \text{ м}^3$.

Водяна пара використовується для пропарювання технологічних апаратів перед проведенням планових ремонтних робіт. Річна потреба у водяній парі становить 24,5 Гкал.

Капітальні витрати на спорудження установки піролізу складають 10655000 грн. Фонд амортизаційних відрахувань складає 1491800 грн. Ремонтний фонд згідно нормативів становить 33% від суми амортизаційних відрахувань: $1491800 \cdot 0,33 = 492294$ грн.

Інші витрати – це загальнозаводські витрати, адміністративні витрати, витрати на рекламу, транспортні витрати тощо. Вони приймаються 8 % від вартості витрат на переробку, не враховуючи вартості сировини.

Розрахунок собівартості продукції установки піролізу відходів термопластів зведені в табл. 5.10.

Собівартість одиниці основної продукції (піроконденсату) становить:

$$C = 8771614 / 4236,0 = 2070,73 \text{ грн./т.}$$

Відпускна вартість піроконденсату з врахуванням податку на додану вартість, прибутку, податку на прибуток та інших нарахувань може бути на рівні 4000 грн./т. Порівнюючи цю вартість з вартістю сирої нафти (приблизно 20 000 грн./т) бачимо, що вона менша у 5 разів! Зрозуміло, що таке порівняння не зовсім коректне, але воно демонструє економічну доцільність переробки відходів термопластів методом низькотемпературного піролізу.

Таблиця 5.10

Калькуляція витрат на сировину та переробку

Стаття	Од. вим.	За планом на весь випуск		
		К-сть	Ціна од., грн.	Сума, грн.
1. Сировина (відходи термопластів)	т	4880,0	400	1952000
2. Некалькульована продукція				
• пірокарбон	т	341,6	3000	1024800
3. Енергетичні затрати				
• паливний газ;	тис. м ³	8	20164	161312
• електроенергія;	кВт·год	49275	5,80	285795
• вода оборотна;	тис. м ³	12	8700	104400
• вода свіжа	м ³	438	29,34	12851
• водяна пара	Гкал	24,5	2808,0	68796
РАЗОМ	–	–	–	633154
4. Фонд зарплати	грн.			2976000
5. Фонд відрахувань	грн.			1116000
6. Амортизаційні відрахування	грн.			1491800
7. Ремонтний фонд	грн.			492294
8. Інші витрати	грн.			502012
РАЗОМ ПО СТ. 3-8				7844414
Виробнича собівартість	грн.			8771614

5.6. Висновки до розділу

На основі вивчення процесу піролізу відходів поліетилену, поліпропілену та полістиролу розроблено технологічні рекомендації для одержання компонентів моторних палив з піроконденсату піролізу цих відходів. Для отримання продукції максимальної якості рекомендовано проводити процес піролізу в максимально жорсткому режимі – для піролізу відходів поліетилену

це температура 450 °С; відходів поліпропілену – 400 °С. Для відповідності експлуатаційних характеристик бензинової та дизельної фракції вимогам нормативних документів необхідно направити паливні фракції піроконденсату на подальшу переробку. Для бензинових фракцій піроконденсату це використання процесів каталітичного риформінгу та гідрування. Для дизельних фракцій – це використання процесу гідрування ненасичених вуглеводнів.

Запропоновано напрямки використання побічних продуктів процесу піролізу відходів термопластів. Пірогази доцільно використовувати безпосередньо на установках піролізу як паливо для власних потреб. Залишок перегонки піроконденсату рекомендовано використовувати як компонент паливного мазуту або як сировина для виробництва пластичних мастил. Пірокарбон можна використовувати як тверде паливо.

Вивчено склад та властивості пірокарбону, одержаного в процесі піролізу відходів полістиролу та гумових відходів. Встановлено, що пірокарбон практично не змочується водою, але прекрасно поглинає нафту і нафтопродукти. Здатність до поглинання нафти пірокарбоном піролізу зношених шин закладає 1,05-1,45 г/г. Здатність до поглинання нафтопродуктів знаходиться в межах 1,02-1,46 г/г. Сорбційна здатність пірокарбону піролізу відходів полістиролу є дещо нижчою і знаходиться в межах 0,66-0,96 г/г. На основі проведених досліджень запропоновано використовувати пірокарбон як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів на твердих та водних поверхнях.

Розроблено основи технології відходів термопластів – запропоновано принципову технологічну схему установи піролізу, складено технологічну карту, розраховано матеріальний баланс процесу піролізу

Розраховано виробничу собівартість піроконденсату піролізу відходів термопластів – 2070,73 грн./т. За наближеними оцінками відпускна вартість піроконденсату в 5 разів менша, ніж вартість сирової нафти, що переконує у доцільності переробки відходів термопластів методом низькотемпературного піролізу.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе наукове і прикладне завдання – розроблено основи технології одержання компонентів моторних палив з піроконденсату піролізу відходів термопластів.
2. За результатами термогравіметричного аналізу відходів термопластів (поліетилену, поліпропілену, полістиролу) встановлено, що відходи поліетилену відзначаються найбільшою, а поліпропілену – найнижчою термічною стійкістю. Порівняно з відходами поліетилену і полістиролу, відходи поліпропілену відзначаються найвищою теплостійкістю.
3. На підставі результатів термогравіметричного аналізу обґрунтовано оптимальні умови піролізу відходів термопластів: поліетилену за температури 410 °С; поліпропілену – 380 °С; та полістиролу – 400 °С. Встановлено, що вихід піроконденсату за цих умов складає: для поліетилену – 84,9 % мас.; поліпропілену – 79,1 % мас.; полістиролу – 86,8 % мас. Для порівняння: вихід піроконденсату піролізу гумових відходів складає 40,4 % мас.
4. Встановлено принципову можливість використання фракції температура початку кипіння - 200 °С піроконденсату піролізу відходів термопластів як компонента товарних автомобільних бензинів за умови їх гідрування з метою зниження вмісту ненасичених вуглеводнів та проведення каталітичного риформінгу для підвищення октанового числа.
5. Встановлено принципову можливість використання фракції 200-350 °С піроконденсату піролізу відходів термопластів як компонента товарних дизельних палив за умови їх гідрування з метою зниження вмісту ненасичених вуглеводнів.
6. Встановлено, що за вищих температур піролізу утворюється піроконденсат легшого фракційного складу. Зокрема, за температури піролізу 400 °С вміст в піроконденсаті піролізу поліетилену світлих фракцій складає 56,5 % мас., а за 450 °С – 85,8 % мас. У випадку піролізу

- поліпропілену за температури 350 °С вміст світлих фракцій в піроконденсаті складає 75,5 % мас., а при 400 °С – 90,0 % мас.
7. Встановлено, що із збільшенням жорсткості процесу піролізу вміст в піроконденсаті фракції температура початку кипіння - 200 °С збільшується для поліетилену з 19,6 % мас. до 45,2 % мас., а його фракційний склад полегшується (температура початку кипіння зменшується з 82 °С до 54 °С для поліетилену та з 92 °С до 75 °С для поліпропілену).
 8. Доведено, що збільшення жорсткості процесу піролізу спричиняє збільшення виходу фракції 200-350 °С піроконденсату з 36,9 % мас. до 40,6 % мас. для піролізу відходів поліетилену та з 58,8 % мас. до 65,5 % мас. для піролізу відходів поліпропілену. При цьому спостерігається незначне зменшення густини цієї фракції, покращуються низькотемпературні властивості та підвищується її температура спалаху.
 9. Встановлено, що пірокарбон піролізу зношених шин виявляє здатність до поглинання нафти та нафтопродуктів (1,02-1,46 г/г). Сорбційна здатність пірокарбону піролізу відходів полістиролу є дещо нижчою і знаходиться в межах 0,66-0,96 г/г. На основі проведених досліджень запропоновано використовувати пірокарбон як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів на твердих та водних поверхнях.
 10. Розроблено принципову технологічну схему процесу піролізу відходів термопластів та його технологічну карту. Розрахована собівартість піроконденсату піролізу відходів термопластів – 2070,73 грн./т. Відпускна вартість піроконденсату в 5 разів менша, ніж вартість сирової нафти, що обґрунтовує доцільність перероблення відходів термопластів методом низькотемпературного піролізу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тимошевський Б.Г. Сучасні способи переробки пластикових відходів для зменшення забруднення вод світового океану / Тимошевський Б.Г., Шалапко І.О., Шалапко Д.О., Литвиненко О.В. // Збірник наукових праць НУК.– 2022.– №1.– С. 44-50.
2. How much plastic does the world produce? Our world in Data.—2020. Url: <https://ourworldindata.org/plastic-Pollution#how-much-plastic-does-the-world-produce>
3. Geyer R. Production, use, and fate of all plastics ever made / Geyer R., Jambeck J. R., Law K. // Science advances.— 2017.— Vol. 3.— No. 7. P.256-264.
4. Радовенчик В.М. Тверді відходи: збір, переробка, складування : навчальний посібник / Радовенчик В.М., Гомеля М.Д.— Київ: Кондор, 2010.— 308 с.
5. Савуляк В.І. Технічне забезпечення збирання, перевезення та підготовки до переробки твердих побутових відходів: монографія / Савуляк В.І., Березюк О.В.— Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2006.— 218 с.
6. Baseline report on plastic waste.— 2020. Retrieved from file: [UNEPCHW-WPVG.1-INF-4.English.pdf](#).
7. Михайлова Є.О. Пластикове забруднення – одна з головних екологічних проблем людства / Михайлова Є.О. // Комунальне господарство міст.— 2020.— Том 4.— № 157.— С. 109-121.
8. Довга Т.М. Основні тенденції та закономірності утворення і переробки твердих побутових відходів в Україні / Довга Т.М. // Електронне фахове видання «Ефективна економіка», 2012. № 10.
9. Харченко Т.Б. Удосконалення системи переробки твердих побутових відходів в Україні / Тетяна Харченко, Юлія Сагайдак // Вісник Київського національного університету ім. Тараса Шевченка. Серія: Економіка.— Вип. 165.— 2014.— С. 41-45.

10. Коломієць Т.М. Полімерні відходи: проблеми накопичення та вторинної переробки / Коломієць Т.М., Караваєв Т.А., Глушкова Т.Г. // Вісник Львівського торговельно-економічного університету. Технічні науки.– 2021.– № 26.– С. 86-94.
11. Нова політика управління відходами – основа економіки замкненого циклу (Київ, 5-6 червня, 2018 р.) [Електронний ресурс].– Режим доступу: <http://conference.chamber.ua/>.
12. Михайлова Є.О. Аналіз методів перероблення пластикових відходів / Є.О. Михайлова, Д.М. Дейнека, Г.М. Панчева // Вісник НТУ «ХПІ» Серія «Нові рішення в сучасних технологіях».– 2021.– № 1(7).– С. 80-89.
13. Плавач В.П. Переробка полімерних відходів: сучасний стан та перспективи розвитку / В.П. Плавач Б.М. Савченко В. Денисюк. Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/ecology/ecology2021/paper/viewFile/13658/11491>.
14. Управління та поводження з відходами : підручник / Т.П. Шанина та ін. Одеса : Одеський державний екологічний університет, 2016.– 270 с.
15. Plastic & Health: The Hidden Costs of a Plastic Planet. Center for International Environmental Law (CIEL). 2019. Available at: <https://www.ciel.org/plasticandhealth/>.
16. Semeniuk I. Thermal and physico-mechanical properties of biodegradable materials based on polyhydroxyalkanoates | Właściwości termiczne i fizykomechaniczne materiałów biodegradowalnych na bazie polihydroksyalkanianów / Semeniuk I., Kochubei V., Karpenko E., Skorokhoda V., Semenyuk N. // Polimery/Polymers.– 2022.– 67(11-12).– P. 561-566.
17. Narancic T. Recent advances in bioplastics: Application and biodegradation / Narancic T., Cerrone F., Beagan N., O'Connor K.E. // Polymers.– 2020.– 12 (4).– art. no. 920.

18. Karamanlioglu M. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review / Karamanlioglu M., Preziosi R., Robson G.D. // *Polymer Degradation and Stability*.– 2017.– 137.– P.122-130.
19. Baseline report on plastic waste. 2020. Available at: https://gridarendal-website-live.s3.amazonaws.com/production/documents/s_document/554/original/UNEP-CHW-PWPWG.1-INF-4.English.pdf?1594295332.
20. Brunner P.H. Waste to energy – key element for sustainable waste management / Brunner P.H., Rechberger H. // *Waste Management*.– 2015.– Vol. 37.– P. 3-12.
21. Стародубцева О.В. До рішення проблеми знешкодження твердих побутових відходів / Стародубцева О.В. // *Проблеми екології*.– 2004.– №1-2.– С. 129-133.
22. Войціховська, О. Кращі європейські практики управління відходами : посібник / А. Войціховська, О. Кравченко, О. Мелень-Забрамна, М. Панькевич.– Львів : Манускрипт, 2019.– 64 с.
23. Григоров А. Перспективи розвитку переробки побутових полімерних відходів / Андрій Григоров // *Матеріали ІХ Міжн. Наук.-техн. конф. «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»*.– Львів, 2018.– С. 386-389.
24. Arun Kumar Awasthi et al. Plastic solid waste utilization technologies: a review. *Iop conf. Series: materials science and engineering*.– 2017.– 263. 022024. doi:10.1088/1757-899X/263/2/022024.
25. Ragaert K. Mechanical and Chemical recycling of solid plastic waste / Ragaert K., Delva L., Van Geemb K. // *Waste Management*.– 2017.– Vol. 69.– P. 24-58.
26. Мандзюк І.А. Технології рециклінгу полімервмістких відходів / І.А. Мандзюк // *Хімічна промисловість України : зб. наук. праць*. – 2006. – № 4. – С. 17-21.

27. Мантуло О.П. Вжита полімерна тара. Шляхи перероблення / О.П. Мантуло, І.М. Новиков // Хімічна промисловість України : зб. наук. праць. – 2006. – № 1. – С. 51-52.
28. Малишевська О.С. Механічний рециклінг відходів поліетилен-терефталатових пляшок / Малишевська О.С., Мельник Л.Д. // Науковий вісник НЛТУ України. – 2014. – Вип. 24.9. – С. 149-155.
29. Huiying Jin. The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene / Huiying Jin, Joamin Gonzalez-Gutierrez, Pavel Oblak, Barbara Zupančič // Polymer Degradation and Stability.– 2012.– Volume 97.– Issue 11.– P. 2262-2272.
30. Vannessa Goodship. Plastic recycling / Vannessa Goodship // Science Progress.– 2007.– 90(4).– P. 245-268.
31. Янушевська О.І. Інноваційні хімічні технології переробки вторинних матеріалів. Частина 1: навчальний посібник / О.І. Янушевська, Г.В. Кримець, М.І. Літинська. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 99 с.
32. Єфремова О. Сучасний стан поводження з полімерними відходами / Єфремова О., Іванішена Т., Трухіна О., Єфремова Ю. // Herald of Khmelnytskyi national university.– 2022.– №5 (313).– С. 26-31.
33. Directive 2008/98/ec of the european parliament and of the council of 19 november 2008 on waste and repealing certain directives. Url: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>.
34. Chemical Recycling: Making Plastics Circular. Cefic. Available at: <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/chemical-recycling-making-plastics-circular/>.
35. Mădălina E.G. Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers / Mădălina E.G. // Recycling.– 2017.– Vol. 2.
36. Кофанова О.В. Дослідження гідролізу як методу утилізації відходів полімерних матеріалів / Кофанова О.В., Василькевич О.І., Степанов М.Б. // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Серія "Гірництво". – 2009. – №18. – С. 153-156.

37. Синюк Т.В. Теоретичні засади та практична реалізація комплексної переробки полімермістких відходів у виробі легкої промисловості: монографія / О.М. Синюк, Т.В. Іванішена, С.Г. Кулешова, Т.А. Надопта, С.Л. Горященко. – Хмельницький : ХНУ, 2023. – 222 с.
38. Güçlü G. Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry / G. Güçlü, T. Yalçınıyuva, S. Özgümüş, M. Orbay // *Thermochimica Acta.*– 2003.– 404.– P.193-205.
39. Yue Q.F. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts / Yue Q.F., Wang C.X., Zhang L.N., Ni Y., Jin Y.X. // *Polym. Degrad. Stab.*– 2011.– Vol. 96.– P. 399-403.
40. Grzebieniak K. Glycolysis of PET Waste and the Use of Glycolysis Products in the Synthesis of Degradable Co-polyesters / Karolina Grzebieniak, Jacek Wesołowski // *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe.*– 2004.– Vol. 12.– No. 2 (46).– P. 19-22.
41. Авраменко В.Л. Технологія виробництва та переробки полімерів медико-біологічного призначення : навч. посіб. / В.Л. Авраменко, Л.П. Підгорна, Г.М. Черкашина, О.В. Близнюк. – Харків: Видавництво та друкарня «Технологічний Центр», 2018. – 356 с.
42. Мельник Л.І. Аналіз методів переробки відходів поліетилентерефталату / Мельник Л.І., Руденко І.В. // *WORLD SCIENCE.*– 2018.–№4(32).–Vol.3.– С.36-40.
43. Мандзюк І.А. Хімічний рециклінг полімерних відходів / І.А. Мандзюк // *Хімічна промисловість України : Зб. Наук. Праць.* – 2006. – № 6. – С. 27-32.
44. Brajendra K.Sharma. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags / Brajendra K.Sharma, Bryan R.Moserb, Karl E.Vermillionb, Kenneth M.Dollb, Nandakishore Rajagopalan // *Fuel Processing Technology.* – 2014. – V. 122. – P. 79-90.

- 45.Суберляк О.В. Основи хімії полімерів: [навчальний посібник] / О.В. Суберляк, Є.І. Сембай. – Львів: Вид-во НУ «Львівська Політехніка», 2005. – 240 с.
- 46.Суберляк О.В. Теоретичні основи хімії та технології полімерів: [навчальний посібник] / О.В. Суберляк, В.Й. Скорохода, Н.Б. Семенюк.– Львів: Вид-во Львівської Політехніки, 2014.– 336 с.
- 47.Захарченко М.І. Хімія полімерів: [навчальний посібник] / М.І. Захарченко, В.В. Середенко, І.М. Тараненко. – Х.: Нац. Аерокосм. Ун-т «Харк. Авіац. Ін-т», 2008. – 234с.
- 48.Mochamad Syamsiro. Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors / Mochamad Syamsiro, Harwin Saptoadi, Tinton Norsujianto, Putri Noviasri, Shuo Cheng, Zainal Alimuddin, Kunio Yoshikawa // Energy Procedia. – 2014. – V. 47. – P. 180-188.
- 49.Шилович Т.Б. Аналіз проблем утилізації поліетилену в Україні та шляхів їх подолання у світі / Шилович Т.Б., Омельчук І.В. // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження».– 2021.– № 1 (20). С.74-81.
- 50.Михайлюк В.М. Механізм і кінетичні закономірності процесу переробки твердих органічних відходів методом високотемпературного піролізу. // автореф. Дис. К.т.н. 05.17.08 – Національний Технічний Університет «Харківський політехнічний інститут».– 2011. – 18с.
- 51.Ранський А.П. Альтернативна енергетика: отримання синтез-нафти в процесі піролізної переробки поліпропіленових відходів / А.П. Ранський, Б.В. Коріненко // Вісник Вінницького політехнічного інституту.– 2023.– № 2.– С. 6-14.
- 52.Achilias D.S. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP) / D.S. Achilias, C. Roupakias, P.

- Megalokonomosa, A.A. Lappas, and E.V. Antonakou // *J. Hazard. Mater.*– 2007/– V. 149/– № 3.– P. 536-542.
53. Aisien E.T. Thermal and catalytic pyrolysis of waste polypropylene plastic using spent FCC catalyst / E.T. Aisien, I.C. Otuya, F.A. Aisien // *Environ. Technol. Innov.*– 2021.– V. 22.– P. 442-455.
54. Yan G. Thermal cracking of Virgin and Waste Plastics of PP and LDPE in a semibatch reactor under atmospheric pressure / Yan G., Jing X., Wen H., Xiang S. // *Energy & Fuels.*– 2015.– 29(4).– P. 2289–2298.
55. Григоров А.Б. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини / А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич, К.В. Шевченко // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»* 18 Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія.– 2020.– № 1. С. 18-22.
56. Grigorov A. Technology of recycling waste lubricant greases / A. Grigorov, I. Nahliuk, O. Zelenskii, N. Ponomarenko // *Petroleum & Coal Journal.* – 2019. – V. 61. – № 4. – P. 677-681.
57. Mardupenko A. Technology of modified bitumen production for the road construction / A. Mardupenko, A. Grigorov, I. Sinkevich, A. Tulskaia // *Petroleum & Coal Journal.* – 2019.– V. 61.– № 4. – P. 672-676.
58. Коновал О.А. Вплив продукту піролізу відходів полімерів на реологічні властивості високов'язкої нафти / О.А. Коновал, А.С. Макаров, Т.М. Дмитрюк // *Каталіз та нафтохімія.*– 2019.– № 28.– С. 50-54.
59. Коріненко Б.В. Особливості термодеструкції вторинної полімерної сировини / Б.В. Коріненко, О.С. Худоярова, М.В. Хутько, А.П. Ранський // *Вісник Вінницького політехнічного інституту.*– 2021.– № 1.– С. 29-35.
60. Коріненко Б.В. Каталіз низькотемпературного піролізу полімерних відходів / Б.В. Коріненко, А.П. Ранський, О.С. Худоярова // *Вісник Вінницького політехнічного інституту.*– 2021.– № 5.– С. 27-37.
61. Marcilla A. Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene-polypropylene mixtures / A. Marcilla, J.C. García-Quesada, S. Sánchez, R.

- Ruiz // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.– 2005.– V. 74.– N.2, P. 387-392.
62. Debra Almeida. Niobium oxide as catalyst for the pyrolysis of polypropylene and polyethylene plastic waste / Debra Almeida and Maria de Fatima Marques // *Chemistry & Chemical Technology*.– 2016.– V.10.– № 4.– P. 465-472.
63. Joaquin Hernández-Fernández. Experimental study of the auto-catalytic effect of triethylaluminum and $TiCl_4$ residuals at the onset of non-additive polypropylene degradation and their impact on thermo-oxidative degradation and pyrolysis / Joaquin Hernández-Fernández, Juan López-Martínez // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.– 2021.– V. 155.– №5.– 105052.
64. Adil Koç. Studying the utilization of plastic waste by chemical recycling method / Adil Koç // *Open Journal of Applied Sciences*.– 2013.– Vol. 3.– No. 7.– P 413-420.
65. Shafferina D. Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (nrp) data as the real measure of plastic waste / Shafferina D., Faisal A., Wan M., Mohamed K. // *Energy Conversion and Management*.– 2020.– 148.– P. 925-934.
66. Miandad R. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review / R. Miandad, M.A. Barakat, Asad S. Aburiazaiza, M. Rehan, A.S. Nizami // *Process Safety and Environmental Protection*.– 2016.– V. 102.– №6.– P. 822-838.
67. Suat Uc. Co-pyrolysis of waste polyolefins with waste motor oil / Suat Uc., Ahmet R., Özkan B., Selhan Karagöz C. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.– 2016.– 119.– P.233-241.
68. Чупа В.М. Огляд сучасного стану сталих технологій для енергетичної утилізації твердих побутових відходів / В.М. Чупа, О.М. Карпаш, А.В. Яворський, П.М. Райтер // *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*.– 2021.– № 1 (23).– С. 115-123.
69. Dong, J. Comparison of waste-to-energy technologies of gasification and incineration using life cycle assessment: Case studies in Finland France and

- China / Dong, J., Tang, Y., Nzihou, A., Chi, Y., Weiss-Hortala, E., Ni, M., & Zhou, Z. // *Journal of Cleaner Production*.– 2018.– 203.– P. 287-300.
70. Munir M.T. Plasma gasification of municipal solid waste for waste-to-value processing / Munir M.T., Mardon I., Al-Zuhair S., Shawabkeh A., & Saqib N.U. (2019). // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.– 2019.– 116. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109461>.
71. Волошина І.В. Переробка сміття, що містить пластик (огляд) / Волошина І.В. // *Теплофізика та теплоенергетика*.– 2019.– 41.– №3.– С. 90-98.
72. Meltem Okan. Current approaches to waste polymer utilization and minimization: a review / Meltem Okan, Halil Murat Aydin, Murat Barsbay // URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jctb.5778>.
73. Kalumba D. Utilisation of polyethylene (plastic) shopping bags waste for soil improvement insandy soils / Kalumba D., Chebet F.C. // URL: https://www.academia.edu/7878594/Utilisation_of_polyethylene_plastic_shopping_bags_waste_for_soil_improvement_in_sandy_soils.
74. Григор'єва О.П. Подовження ресурсу дорожнього покриття шляхом модифікації бітуму термопластичним динамічним вулканізатом на основі відходів полімерів / О.П. Григор'єва, Р. Ahmedzade, S.H. Kasanagh, О.М. Старостенко, О.М. Файнлейб // *Полімерний журнал*.– 2019.– 41.– №4.– С. 253-263.
75. Grigorov A. Complex Approach to the Processing of Polymer Waste into Fuel, Lubricant Materials and Construction Materials for the Oil Refining Industry / Grigorov A.; Tulsii H.; Chyrkina M.; Bondarenko S.; Vavreniuk S. // *Petroleum & Coal*.– 2023.– 65(4).– P. 1016-1022.
76. Grigorov A. Compatibility of Recycling Plastic Lubricants / Grigorov A., Ponomarenko V., Slepuzhnikov E., Artemev S., Bondarenko O., Ilinskyi O., Bryhada O. // *Petroleum & Coal*.– 2023.– 65(2).– P. 481-486.
77. Сергієнко М. І. Проблема утилізації автомобільних шин та шляхи її вирішення / М. І. Сергієнко, А. І. Васильченко, М. П. Веремєнко //

- Збірник наукових праць НТК «Енергетика. Екологія. Людина», розділ «Інженерна екологія» – К., 2009. – С. 338-341.
- 78.Верлан Т. Л. Обладнання для переробки зношених шин / Т. Л. Верлан, А. П. Мартиненко // Вісник КНТУ, – К.: 2010. – С. 338-341.
- 79.Nagurskyu A. Bitumen compositions for cold applied roofing products / Andriy Nagurskyu, Yuriy Khlibyshyn, Oleg Grynysyn // Chemistry & Chemical Technology.– 2017.– Vol.11, №2.– P. 226-229. (*Scopus*).
- 80.Гринишин О.Б. Методи одержання бітумів з залишків переробки важких нафт / Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я., Нагурський А.О., Нагурський О.А. // Технологический аудит и резервы производства.– 2015.– №5/4 (25).– С. 45-48.
- 81.Feng, Z. Performance evaluation of bitumen modified with pyrolysis carbon black made from waste tyres / Feng, Z.; Rao, W.; Chen, Ch.; Tian, B.; Li, X.; Li, P.; Guo, Q. // Constr. Build. Mater.– 2016.– 111.– P. 495-501.
- 82.Williams, P.T. Pyrolysis of waste tyres: a review / Williams, P.T. // Waste. Manag.– 2013.– 33.– P. 1714-1728.
- 83.Pyshyev S. Application of tyre derived pyrolysis oil as a fuel component / Pyshyev S.; Lypko Y.; Chervinsky T.; Fedevych O.; Kułazyński M.; Pstrowska K. // S. Afr. J. Chem. Eng.– 2023.– 43.– P. 342-347.
- 84.Kim J.K. New technology of crumb rubber compounding for recycling of waste tires / Kim J.K.; Lee S.H. // J. Appl. Polym. Sci.– 2000.– 78.– P. 1573-1577.
- 85.Formela K. Sustainable development of waste tires recycling technologies – recent advances, challenges and future trends / Formela K. // Adv. Ind. Eng. Polym. Res.– 2021.– 4(3).– P. 209-222.
- 86.Al-Salem S.M. Pyro-gas analysis of fixed bed reactor end of life tyres (ELTs) pyrolysis: A comparative study / Al-Salem S.M., Karam H.J., Al-Qassimi M.M. // J. Environ. Manage.– 2022.– 320.– 115852.

87. Benallal B. Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres comparison with petroleum naphtha / Benallal B., Roy C., Pakdel H., Chabot S., Poirie M.A. // *Fuel*.– 1995.– 74(11).– P. 1589-1594.
88. Jantaraksa N., Prasassarakich P., Reubroycharoen P., Hinchiranan N. Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil / Jantaraksa N., Prasassarakich P., Reubroycharoen P., Hinchiranan N. // *Energ. Convers. Manage.*– 2015.– 95.– P. 424-434.
89. Laresgoiti M.F. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis / Laresgoiti M.F., Caballero B.M., de Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomón M.J. // *J. Anal. Appl. Pyrol.*– 2004.– 71(2).– P. 917-934.
90. Januszewicz K. Waste tyres pyrolysis for obtaining limonene / Januszewicz K., Kazimierski P., Kosakowski W., Lewandowski W.M. // *Materials*.– 2020.– 13.– 1359.
91. Williams P.T. Temperature selective condensation of tyre pyrolysis oils to maximise the recovery of single ring aromatic compounds / Williams P.T., Brindle A.J. // *Fuel*.– 2003.– 82.– P. 1023-1031.
92. Ранський А.П. Альтернативна енергетика: отримання паливних брикетів із пірокарбону термодеструкції полімерних відходів / А.П. Ранський, Б.В. Коріненко, О.А. Гордієнко, Є.О. Євдокименко // *Вісник Вінницького політехнічного університету*.– 2023.– № 1.– С.13-20.
93. Antoniou N. Activation of end of life tyres pyrolytic char for enhancing viability of pyrolysis-Critical review, analysis and recommendations for a hybrid dual system / Antoniou N., Stavropoulos G., Zabaniotou A. // *Renew. Sustain. Energy. Rev.*– 2014.– 39.– P. 1053-1073.
94. ДСТУ ГОСТ 2177-99 Нафтопродукти. Методи визначення фракційного складу.
95. ДСТУ 4160:2003 Нафтопродукти. Визначання тиску насиченої пари. Метод Рейда (ISO 3007:1986, MOD). З поправкою.
96. ДСТУ ГОСТ 4333:2018 Нафтопродукти. Методи визначення температур спалаху та займання у відкритому тиглі

- 97.ДСТУ 9236:2023 Нафтопродукти. Метод визначення температури спалаху в закритому тиглі
- 98.ГОСТ 20287-91 Нафтопродукти. Методи визначення температур текучості та застигання.
- 99.ДСТУ ГОСТ 31072:2006 Нафта і нафтопродукти. Метод визначення густини, відносної густини та густини в градусах АРІ ареометром.
100. ГОСТ 2070-82 Нафтопродукти світлі. Методи визначення йодних чисел і вмісту ненасичених вуглеводнів. Зі змінами № 1, 2.
101. ДСТУ 8995:2020 Вугілля буре, кам'яне, антрацит і горючі сланці. Прискорені методи визначення вологи.
102. ГОСТ 11022-95 Паливо тверде мінеральне. Методи визначання зольності.
103. ГОСТ 6382-91 Паливо тверде мінеральне. Методи визначання виходу летких речовин.
104. Paulik F., J. Paulik and L. Erdey. Derivatography: A complex method in the rmalan alysis. Talanta 13.10 (1966): 1405-1430.
105. Беліков К.М. Рентгенофлуоресцентний аналіз / К.М. Беліков О.І. Юрченко // Навчальний посібник, Харків. – 2012. – 52 с.
106. ДСТУ 7687:2015. Бензини автомобільні ЄВРО. Технічні умови.
107. ДСТУ 7688:2015. Паливо дизельне ЄВРО. Технічні умови.
108. ДСТУ 4058:2001. Паливо нафтове. Мазут. Технічні умови.

Додаток А

Акт впровадження в навчальний процес

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Олег ДАВИДЧАК

« 12 » 03 2024 р.

АКТ

**про впровадження результатів дисертаційної роботи Гринишин Ксенії Олегівни
«Основи технології переробки відходів термопластів з метою одержання
компонентів моторних палив»**

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., завідувача кафедри хімічної технології переробки пластмас д.т.н., проф. Левицького В.Є., професора кафедри хімічної технології переробки пластмас, д.т.н., проф. Гриценка О.М. та доцента кафедри хімічної технології переробки пластмас к.т.н., доц. Моравського В.С. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Гринишин Ксенії Олегівни на тему «Основи технології переробки відходів термопластів з метою одержання компонентів моторних палив» на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія застосовані в теоретичних заняттях з дисципліни «Сучасні тенденції вторинної переробки полімерних відходів» відповідно до робочої програми: тема 2 «Типи полімерних і олігомерних матеріалів (термопласти, реактопласти, термоеластоласти, еластомери, пластомери). Найбільш вживані полімерні матеріали і їх властивості, що обумовлюють області використання та методи переробки» та тема 12 «Хімічна переробка полімерних відходів. Отримання енергії з полімерних відходів». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 120 год., у т.ч. лекційні заняття – 30.

Використання результатів дисертаційної роботи Гринишин К.О. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Володимир АТАМАНЮК

Члени комісії

Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ

Олександр ГРИЦЕНКО

Володимир МОРАВСЬКИЙ