

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 66.092-977

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.2.2/32>**Головенко В. О.**

Український державний університет науки і технологій

Коваль Д. С.

Український державний університет науки і технологій

Ясногор М. В.

Український державний університет науки і технологій

Приходько Д. М.

Український державний університет науки і технологій

Андріянова М. В.

Український державний університет науки і технологій

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ПІРОЛІЗУ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ НА ВИХІД ОТРИМАНИХ ПРОДУКТІВ

Проблема утилізації твердих побутових відходів (ТПВ) є однією з найважливіших екологічних та соціальних викликів сучасного світу. Щорічно у світі накопичуються мільярди тонн відходів, і їх кількість невпинно зростає через урбанізацію, збільшення чисельності населення та розвиток економіки. Традиційні методи, такі як захоронення на полігонах та спалювання, мають низку суттєвих недоліків. Полігони займають значні площі земель, спричиняють забруднення ґрунту, підземних вод та атмосферного повітря через виділення шкідливих газів, що є одним із основних факторів глобального потепління. Спалювання відходів, хоча й зменшує їх обсяг, супроводжується викидами токсичних речовин, таких як діоксини і фурани, що негативно впливають на здоров'я людини та навколишнє середовище.

У зв'язку з цим необхідно шукати альтернативні, більш екологічні та енергоефективні методи переробки ТПВ. Одним із найбільш перспективних способів є піроліз – процес термічного розкладання органічних матеріалів без доступу кисню. На відміну від традиційного спалювання, піроліз дозволяє отримувати корисні продукти: піролізний газ, рідке паливо та вуглецевий залишок. Отримані речовини можуть бути використані у промисловості та енергетиці, що сприяє зменшенню споживання традиційних викопних енергоресурсів. Крім того, піроліз дозволяє значно скоротити обсяги відходів і мінімізувати їх негативний вплив на довкілля. Ця технологія відповідає принципам циркулярної економіки, яка передбачає повторне використання ресурсів та зменшення кількості відходів. У країнах Європи та світу піроліз активно впроваджується як екологічно чистий метод утилізації відходів, проте в Україні ця технологія поки що не набула широкого поширення. Важливим завданням є оцінка економічної доцільності та перспективи впровадження піролізу в нашої державі.

У роботі досліджено та встановлено оптимальні умови піролізу поліпропілену – 550 °C протягом 60 хв. За таких умов вихід піроконденсату складає 85–90 %, газу до 10 % та залишок 1–2 %. Показано, що густина піроконденсату не залежить від часу піролізу. Так, при зростанні температури піролізу поліпропілену густина піроконденсату зростає, і продукти отримані при температурі 650 °C та вище тверді.

Ключові слова: піроліз, поліпропілен, піроконденсат, піролізна олива, синтетична нафта, альтернативне паливо.

Постановка проблеми. В останній час накопичення пластикових відходів є глобальною екологічною проблемою, яка загрожує природі та здоров'ю людей [1–3]. Щорічно у світі виробляється понад 400 мільйонів тонн пластику, значна частина якого після короткочасного використання потрапляє на звалища, у водойми та ґрунти. Пластик має надзвичайно довгий період розкладу – від сотень до тисяч років, що призводить до його постійного накопичення в екосистемах. Забруднення пластиковими відходами спричиняє деградацію довкілля, знищення біорізноманіття та потрапляння мікропластику в харчові ланцюги. Традиційні методи утилізації, зокрема захоронення або спалювання, не вирішують проблему ефективно: сміттєзвалища займають великі території, а спалювання утворює токсичні викиди в атмосферу. Одним із перспективних методів боротьби з накопиченням пластику є піроліз – процес термічного розкладання полімерів за високих температур без доступу кисню.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Піроліз є однією з перспективних технологій утилізації твердих побутових відходів, що дозволяє отримувати корисні продукти: синтетичне паливо, газ і вуглецевий залишок [1–4]. На відміну від традиційного спалювання, цей процес проходить без доступу кисню, що мінімізує викиди шкідливих речовин. Однак, попри очевидні переваги, широке впровадження піролізу стикається з низкою проблем. Основними викликами є висока вартість обладнання, складність впровадження технології на державному рівні та необхідність попереднього сортування відходів [2, 3]. Також існують технічні труднощі, пов'язані з неоднорідністю складу ТПВ, що впливає на ефективність процесу. Крім того, в Україні та багатьох інших країнах бракує належного законодавчого регулювання та фінансової підтримки таких ініціатив. Для розв'язання цих проблем необхідно розробляти ефективніші технологічні рішення, залучати інвестиції та вдо-

сконалювати екологічну політику, спрямовану на стимулювання впровадження піролізу

Постановка завдання. Метою даної роботи є визначення оптимальних умов для максимізації виходу цінних продуктів у процесі піролізу поліпропілену, а також дослідження фізико-хімічних властивостей отриманого пірокондесату.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження впливу температури та часу піролізу на вихід продуктів провели планування експерименту в результаті реалізації якого побудували математичну модель.

Для проведення експериментальних досліджень, результати яких дозволяють розрахувати коефіцієнти рівнянь регресії, тобто залежності для: виходу рідкого продукту піролізу $Y_n = f(t, \tau)$, виходу газу піролізу $Y_g = f(t, \tau)$, виходу залишку піролізу $Y_z = f(t, \tau)$, густини продукту піролізу $Y_p = f(t, \tau)$ від температури та часу піролізу вибрали центральний композиційний рототабельний план.

Інтервал та межі варіювання факторів експерименту наведені у табл. 1.

Повна матриця центрального композиційного рототабельного плану експерименту в кодованому вигляді представлена в табл. 2.

Для обґрунтування технологічних параметрів процесу піролізу та встановлення закономірностей зміни виходу продуктів піролізу, властивостей продуктів піролізу в залежності від температури (t , °C) та від часу процесу (τ , хв.) провели лабораторні експериментальні дослідження процесу піролізу та отриманих продуктів.

Невідомі коефіцієнти рівнянь регресії визначали за формулами композиційного рототабельного плану. Оцінку значимості коефіцієнтів рівнянь регресії перевіряли за допомогою t-критерію Стюдента. Статистично не значимі коефіцієнти були відкинуті.

Функції відклику, які відображають залежність виходу рідкого продукту піролізу Y_p , виходу газу піролізу Y_g та виходу залишку Y_z в залежності від

Таблиця 1

Кодування факторів та рівні їх варіювання при проведенні експериментів згідно центрального композиційного рототабельного плану

Рівні факторів	Кодовані значення		Натуральні значення	
	x_1	x_2	температури піролізу, °C	часу піролізу, хв.
Нульовий рівень	0	0	550	60
Інтервал варіювання	1	1	100	20
Верхній рівень	+1	+1	650	80
Нижній рівень	1	1	450	40
Зіркові точки (+)	+1,41	+1,41	690	90
Зіркові точки (+)	1,41	1,41	410	30

Таблиця 2

План-матриця проведення експериментів центрального композиційного рототабельного плану

Групи дослідів	Номер дослідів	Рівні факторів						Параметр оптимізації, Y
		x_0	x_1	x_2	$x_1 \cdot x_2$	x_1^2	x_2^2	
Повний факторний експеримент	1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	Y_1
	2	+1	+1	-1	-1	+1	+1	Y_2
	3	+1	-1	+1	-1	+1	+1	Y_3
	4	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y_4
Досліди на «зіркових» точках	5	+1	+1,41	0	0	2	0	Y_5
	6	+1	1,41	0	0	2	0	Y_6
	7	+1	0	+1,41	0	0	2	Y_7
	8	+1	0	1,41	0	0	2	Y_8
Досліди у центрі плану експерименту	9	+1	0	0	0	0	0	Y_9
	10	+1	0	0	0	0	0	Y_{10}
	11	+1	0	0	0	0	0	Y_{11}
	12	+1	0	0	0	0	0	Y_{12}
	13	+1	0	0	0	0	0	Y_{13}

температури процесу піролізу та від часу процесу в кодованих значеннях змінних факторів набули такого вигляду:

- вихід рідкого продукту піролізу, % (значимість коефіцієнтів складає 90 %)

$$Y_p = 86,4993 + 18,9686x_1 + 6,9568x_2 + 7,2909x_1x_2 - 36,4834x_1^2 - 5,8689x_2^2; \quad (1)$$

- вихід газу піролізу, % (значимість коефіцієнтів складає 99 %)

$$Y_g = 6,923 + 10,0428x_1 + 3,9152x_1^2; \quad (2)$$

- вихід залишку піролізу, % (значимість коефіцієнтів складає 95 %)

$$Y_z = -32,9251x_1 + 25,3853x_1^2. \quad (3)$$

Після перекодування, проведення перетворень і спрощень регресії для Y_p , Y_g , Y_z в натуральних величинах технологічних параметрів набувають такого вигляду:

- вихід рідкого продукту піролізу, %

$$Y_p = -1078,6402 + 4,057t - 0,3223\tau + 0,0024t\tau - 0,0036t^2 - 0,0065\tau^2; \quad (4)$$

- вихід газу піролізу, %

$$Y_g = 70,1124 - 0,3302t + 0,0004t^2; \quad (5)$$

- вихід залишку піролізу, %

$$Y_z = 949 - 3,1t + 0,0025t^2. \quad (6)$$

Після перевірки адекватності отриманих моделей даного технологічного процесу піролізу за F -критерієм Фішера виявилось, що F_p менше $F_{табл.}$, то гіпотеза про адекватність рівнянь регресії була прийнята.

Для дослідження впливу технологічних параметрів процесу піролізу (змінних факторів) на вихід продуктів побудували графіки залежності від змінних факторів.

Вплив температури та часу на процес піролізу. Отримані рівняння регресії (1) та (4) показують, що на вихід піроконденсату впливає як температура процесу, так і час. Слід відмітити, що температура процесу піролізу більш суттєво впливає (рис. 1), ніж час процесу. Вплив часу на вихід піролізної оливи дещо підвищується при збільшенні температури піролізу від 550 °C до 690 °C. Час процесу піролізу залежить від наважки сировини, враховуючи, що наважка в дослідях була в межах 50–55 г при досягненні часу в 60 хв. вихід піроконденсату виходить на плато. Подальше проведення процесу не призводить до збільшення виходу рідкого продукту.

Залежність виходу піролізної оливи від температури процесу піролізу має екстремальний характер та досягає максимуму вже при 550 °C при подальшому збільшенні температури до 620 °C вихід не збільшується, а з зростанням температури понад 620 °C навіть зменшується (рис. 1). Це пояснюється збільшенням виходу піролізного газу.

Виходячи з вище перерахованого оптимальні умови для забезпечення максимального виходу рідкого продукту піролізу 550 °C та 60 хв.

Вихід газу при піролізі поліпропілену не залежить від часу процесу про що свідчить відсутність даного фактору в рівняннях регресії (2) та (5). З ростом температури процесу піролізу вихід газу зростає по експоненті (рис. 2). Слід відмітити, що нахил дотичної до графіку (рис. 2, крива 1) в інтервалі температур 410–550 °C значно менше

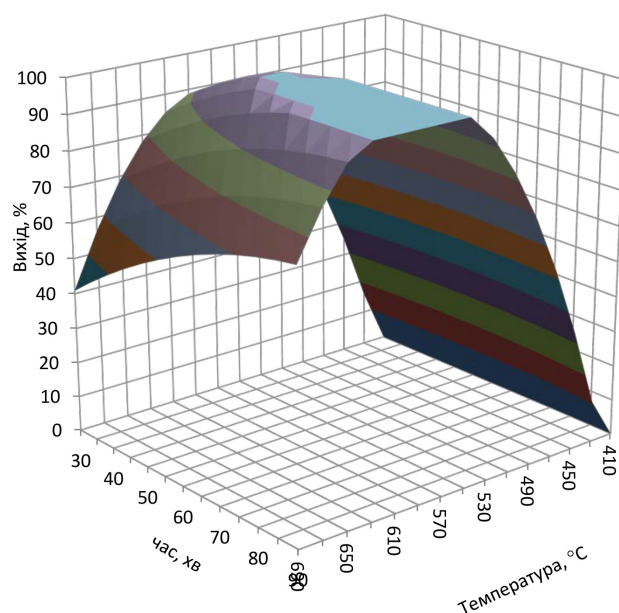


Рис. 1. Залежність виходу піроконденсату від температури та часу процесу піролізу поліпропілену

ніж в інтервалі 550–690 °С, що свідчить про збільшення швидкості виділення газу при температурі понад 550 °С.

Рівняння регресії (3) та (6), що характеризують вихід залишку процесу піролізу, також не містять фактору часу, отже він не впливає на його вихід. З ростом температури піролізу вихід залишку зменшується, що відповідно свідчить про степінь проходження процесу та досягає мінімуму при 550 °С. Це свідчить про те, що температури 550 °С достатньо для проведення процесу піролізу поліпропілену (рис. 2, крива 2).

Таким чином оптимальними умовами для проведення повного піролізу поліпропілену з максимальним виходом піролізної оливи та помірним виділенням газу 550 °С 60 хв. Час процесу буде

зростати при збільшенні наважки, що піддається піролізу.

Характеристика продуктів піролізу поліпропілену. Слід відмітити, що зразки отримані при температурі 650 °С та 690 °С при охолодженні до температури 25 °С мають твердий агрегатний стан, як м'який парафін. Для продуктів піролізу були виміряні: густина, показник заломлення, молекулярна маса та вміст ненасичених. Показник заломлення був у межах 1,442–1,454, молекулярна маса – 270–345 кг/кмоль, вміст ненасичених – 5–12 %.

Залежність густини продуктів піролізу Y_p (г/см³) від температури та від часу процесу за результатами проведеного рототабельного центрального композиційного планування експерименту в кодо-

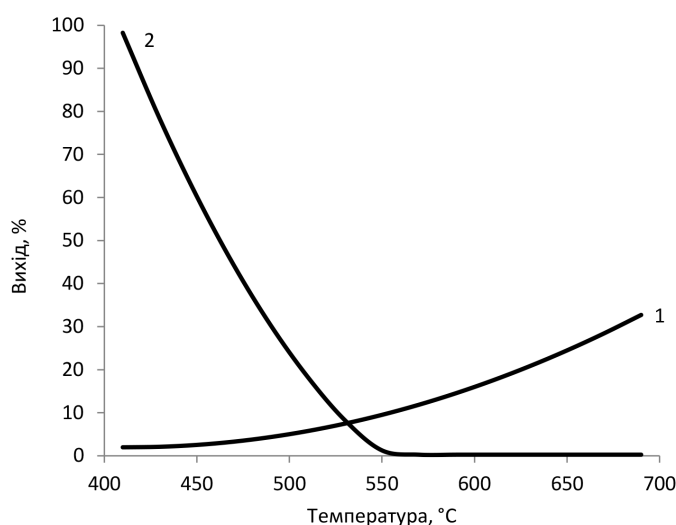


Рис. 2. Залежність виходу газу (1) та залишку (2) від температури процесу піролізу поліпропілену

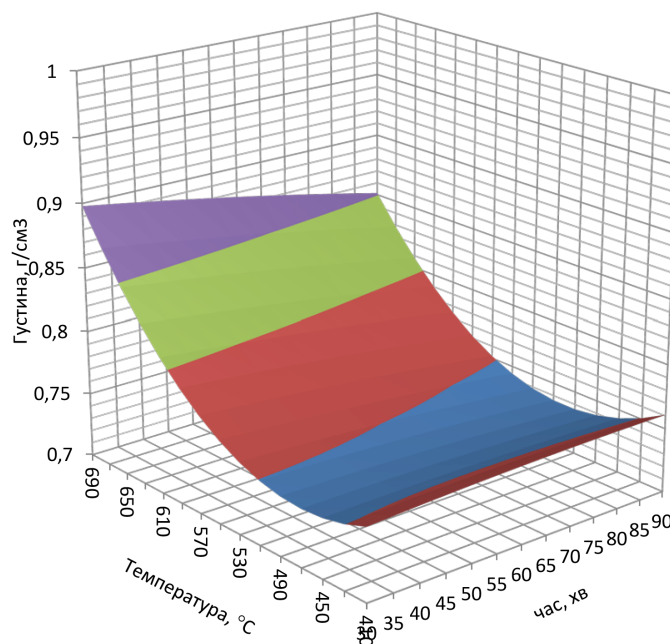


Рис. 3. Залежність густини піроконденсату від температури та часу процесу піролізу поліпропілену

ваних значеннях змінних факторів набули такого вигляду (значимість коефіцієнтів складає 99 %):

$$Y_p = 0,7715 + 0,0415x_1 + 0,0048x_2 - 0,0092x_1x_2 + 0,0317x_1^2 + 0,0019x_2^2 \quad (7)$$

Після перекодування, проведення перетворень і спрощень регресія для Y_p в натуральних величинах технологічних параметрів набуває такого вигляду:

$$Y_p = 1,399 - 0,00289t + 0,00159\tau + 0,0000031t\tau + 0,0000032t^2 - 0,0000021\tau^2. \quad (8)$$

Для дослідження впливу температури та часу процесу піролізу на густину цільового продукту піролізу поліпропілену побудували графік залежності від змінних факторів (рис. 3).

Густина піроконденсату не суттєво залежить від часу піролізу. В цілому час процесу піролізу залежить від наважки, що піддається піролізу. При збільшенні температури процесу від 410 °C до 510 °C густина піроконденсату дещо зменшується але несуттєво 0,76–0,73 г/см³ в межах допус-

тимих до одного виду палива. В інтервалі температур 510 °C до 690 °C густина піроконденсату змінюється вже суттєво, це дає змогу отримувати різні продукти в залежності від їх призначення та подальшого застосування. При збільшенні температури піролізу густина піроконденсату зростає, це пояснюється тим, що при більшій температурі молекули з більшою молекулярною масою здатні випаровуватись. Саме тому продукти отримані при 650 °C та 690 °C при н.у. знаходяться в твердому стані, їх можна віднести до парафінів.

Висновки. Встановлено оптимальні умови піролізу поліпропілену 550 °C 60 хв., при цьому вихід піроконденсату 85–90 %, газу до 10 % та залишок 1–2 %. Подальше збільшення температури приводить до зменшення виходу рідкого продукту та збільшенню виходу піролізного газу. Час піролізу буде зростати при збільшенні наважки.

Показано, що густина піроконденсату не залежить від часу піролізу. При зростанні температури піролізу поліпропілену густина піроконденсату зростає. Продукти отримані при температурі 650 °C та вище тверді.

Список літератури:

1. Hasan M.M., Rasul M.G., Khan M.K., Ashwath N., Jahirul M.I. Energy recovery from municipal solid waste using pyrolysis technology: A review on current status and developments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V.145. P. 54–65.
2. Yufeng Du, Tongyao Ju, Yuan Meng, Tian Lan, Siyu Han, Jianguo Jiang. A review on municipal solid waste pyrolysis of different composition for gas production. *Fuel Processing Technology*. 2021. V. 224. P. 79–87.
3. Miteva K. Production of sustainable energy from solid waste by pyrolysis: A review. *Recycling and Sustainable Development*. 2019. V. 12. P. 69–77.

4. Holovenko V. O., Andriianova M. V., Roienko K. V., Roienko Yu. S. Pyrolysis of solid polymer waste and properties of obtained products. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. № 4. P. 24–30.

Holovenko V. O., Koval D. S., Yasnohor M. V., Prykhodko D. M., Andriianova M. V.
INFLUENCE OF THE PARAMETERS PROCESS ON PRODUCTS YIELD
OF SOLID HOUSEHOLD WASTE PYROLYSIS

The problem of solid waste (SW) disposal is one of the most important environmental and social challenges of the modern world. Billions of tons of waste accumulate in the world every year, and their amount is constantly growing due to urbanization, population growth and economic development. Traditional methods, such as landfilling and incineration, have a number of significant drawbacks. Landfills occupy significant areas of and, cause pollution of soil, groundwater and atmospheric air due to the release of harmful gases, which is one of the main factors of global warming. Incineration of waste, although it reduces its volume, is accompanied by emissions of toxic substances, such as dioxins and furans, which negatively affect human health and the environment.

In this regard, it is necessary to look for alternative, more environmentally friendly and energy-efficient methods of MSW processing. One of the most promising methods is pyrolysis – the process of thermal decomposition of organic materials without access to oxygen. Unlike traditional combustion, pyrolysis allows you to obtain useful products: pyrolysis gas, liquid fuel and carbon residue. The resulting substances can be used in industry and energy, which helps reduce the consumption of traditional fossil energy resources. In addition, pyrolysis allows you to significantly reduce the volume of waste and minimize its negative impact on the environment. This technology complies with the principles of a circular economy, which involves the reuse of resources and reducing the amount of waste. In European and world countries, pyrolysis is actively implemented as an environmentally friendly method of waste disposal, but in Ukraine this technology has not yet become widespread. An important task is to assess the economic feasibility and prospects for the implementation of pyrolysis in our country.

The work establishes the optimal conditions for pyrolysis of polypropylene – 550 °C for 60 minutes. Under such conditions, the yield of pyrocondensate is 85–90 %, gas up to 10 % and residue 1–2 %. It is shown that the density of pyrocondensate does not depend on the pyrolysis time. Thus, with increasing temperature of pyrolysis of polypropylene, the density of pyrocondensate increases, and the products obtained at a temperature of 650 °C and above are solid.

Key words: pyrolysis, polypropylene, pyrocondensate, pyrolysis oil, synthetic oil, alternative fuel.