

К. О. Гринишин¹, В. Й. Скорохода¹, Т. І. Червінський²

Національний університет “Львівська політехніка”,

¹ кафедра хімічної технології переробки пластмас,

² кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

kseniia.o.hrynyshyn@lpnu.ua

ПОЛІЕТИЛЕНОВІ ВІДХОДИ – СИРОВИНА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.055>

Одним з варіантів утилізації відходів поліетилену є низькотемпературний піроліз, цільовим продуктом якого є піроконденсат. У роботі досліджено фракційний склад і властивості піроконденсату піролізу відходів поліетилену. Встановлено, що піроконденсат та його фракції практично не містять важких металів, характерних для нафтових фракцій. Піроконденсат розділено на бензинову, дизельну фракцію і залишок. Детально вивчено склад та властивості цих фракцій. Виконано рентгенофлуоресцентний аналіз та ІЧ-спектроскопічні дослідження піроконденсату та його окремих фракцій. Встановлено, що вузькі фракції піроконденсату та залишок можна використовувати як компоненти товарних палив лише після додаткової переробки.

Ключові слова: поліетиленові відходи; утилізація; піроліз; піроконденсат; вузькі фракції піроконденсату.

Вступ

У світі щороку виробляють десятки мільйонів тонн полімерів [1]. Ці унікальні за складом та властивостями продукти використовують у різних галузях промисловості й побуту. Однак, на відміну від інших матеріалів (метал, скло тощо), тривалість експлуатації виробів з полімерів у декілька разів менша. Крім цього дуже багато виробів із полімерів є взагалі одноразовими (упаковка, одноразовий посуд, вироби медичного призначення тощо). Полімерні відходи в гігантських кількостях накопичуються на сміттєзвалищах, розкидані в лісах та полях, забруднюють води Світового океану [2–4]. А оскільки вони фактично не розкладаються, то кількість їх щодня збільшується. Ця проблема вже набула глобального масштабу.

Щоб вберегти планету від катастрофічного забруднення полімерними відходами, їх потрібно належно утилізувати [5]. Серед відомих методів – спалювання [6], рециклінг із повторним використанням [7, 8], використання як компонента сировини різноманітних виробництв [9–11] тощо. На особливу увагу заслуговує метод низькотемпера-

турного піролізу полімерних відходів, оскільки він дає змогу сповна використати особливості їхньої хімічної будови [12, 13]. Здійснивши термічну деструкцію полімерів, можна одержати низькомолекулярні вуглеводні, подібні до нафтових вуглеводнів. Отже, налагодивши належно цей метод переробки полімерних відходів, можна, по-перше, частково вирішити проблему забруднення довкілля, а, по-друге, знизити використання сировини нафти, що належить до вичерпних копалин. Однак не з будь-яких полімерних відходів можна отримати рідкі та газоподібні вуглеводні, що становлять основу нафтових палив. Тому необхідно детально вивчати закономірності піролізу кожного типу полімерних відходів для визначення доцільності його подальшого практичного використання. Крім цього важливо, що в Україні переробка відходів, зокрема полімерних, надзвичайно слабо розвинена. В літературі достатньо багато інформації про піроліз відходів, зокрема полімерних [14–16], однак проблему до кінця не вирішено і наукова діяльність в цьому напрямі надзвичайно актуальна.

Мета досліджень – здійснити піроліз поліетиленових відходів, дослідити склад і властивості піроконденсату та встановити можливість використання виділених з нього фракцій як компонентів моторних палив.

Матеріали та методи досліджень

Сировиною для процесу піролізу були відходи поліетилену, одержані після формування поліетиленових виробів та подрібненої пакувальної плівки.

Піроліз поліетиленових відходів здійснювали на лабораторній установці, яка складалася з герметичного металевого реактора, електричного нагрівача, водяного холодильника та приймача. У реактор завантажували попередньо зважені поліетиленові відходи. Збирали лабораторну установку, вмикали електронагрівач і доводили температуру до робочої, необхідної для здійснення процесу піролізу. Температуру вимірювали за допомогою термопари. Пари, утворені під час піролізу, охолоджувалися і частково конденсувалися у водяному холодильнику. Несконденсовану частину продуктів (пірогази) виводили в атмосферу. Сконденсована частина продуктів (піроконденсат) збиралася у приймачі. Після закінчення піролізу установку розбирали, зважували реактор і приймач та визначали кількість піроконденсату і залишку. Після цього складали матеріальний баланс процесу.

Процес розділення (перегонки) піроконденсату на вузькі фракції здійснювали на класичній лабораторній установці для розділення світлих нафтопродуктів, яка складається з колби, колбонагрівача, водяного холодильника, “павука” і приймачів для збирання вузьких фракцій. Температуру відбирання фракцій фіксували за допомогою термометра, яким вимірювали температуру парів на вході в холодильник.

Визначення складу та властивостей піроконденсату та вузьких фракцій, виділених з нього, здійснювали за загальноприйнятими стандартизованими методиками [17]. Зокрема, фракційний склад світлих фракцій визначали на апараті АРНС; температуру спалаху світлих фракцій у закритому тиглі, а темних фракцій – у відкритому тиглі. Густина піроконденсату та виділених з нього фракцій визначали пікнометричним мето-

дом; йодне число усіх фракцій встановлювали за методом Маргошеса.

Рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз для визначення вмісту окремих хімічних елементів у піроконденсаті та виділених з нього фракцій виконували на прецизійному аналізаторі Elvax Light SDD.

Результати досліджень та їх обговорення

Піроліз поліетиленових відходів здійснювали за температури 410 °С. Таку температуру приймали як середньостатистичну для цього процесу на підставі огляду літератури. Вихід піроконденсату становив 84,9 % мас. на сировину. У реакторі після піролізу утворився пастоподібний залишок (2,9 % мас. на сировину). Відтак визначали основні показники якості отриманого піроконденсату та фракційний склад за стандартизованими методиками. Результати досліджень наведено в табл. 1 і на рисунку.

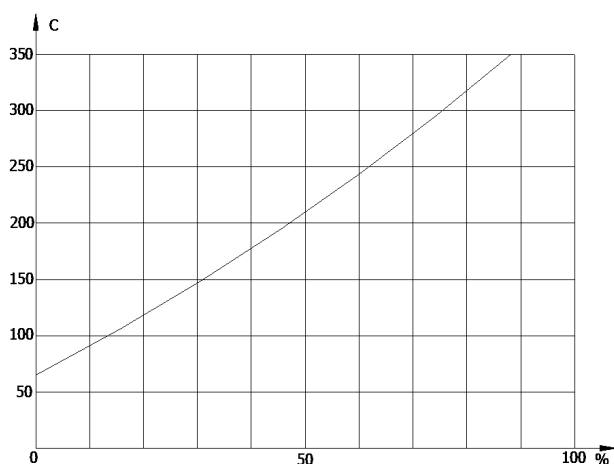
Таблиця 1

Характеристика піроконденсату піролізу поліетиленових відходів

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Рідина темно-жовтого кольору із 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

Встановлено (табл. 1), що піроконденсат містить значну кількість ненасичених вуглеводнів, що підтверджується високим значенням йодного числа. Температура застигання піроконденсату +4 °С свідчить про високий вміст у ньому аліфатичних структур, зокрема парафінових. Сірка у піроконденсаті відсутня, оскільки сірки не було у сировині процесу піролізу. Піроконденсат характеризується низькими значеннями температури спалаху, що унеможливує його використання

як пінного палива. Стосовно фракційного складу можна відзначити достатньо високу, порівняно із нафтою, температуру початку кипіння – 65 °С.



Крива стандартної розгонки піроконденсату піролізу поліетиленових відходів

Для подальших досліджень від піроконденсату відганяли бензинову фракцію, яка википає до 200 °С, і дизельну фракцію 200–350 °С. Надалі кожен із отриманих продуктів досліджували окремо.

Для бензинової фракції піроконденсату визначали основні показники з використанням загальноприйнятих стандартизованих методик. Результати зведено в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика бензинової фракції піроконденсату піролізу поліетиленових відходів

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:	
п.к.	65
10 %	75
50 %	126
90 %	189
к.к.	204
Вміст сірки, % мас.	відсутність
Йодне число, г I ₂ /100 г	97,7

Встановлено, що бензинова фракція піроконденсату піролізу поліетиленових відходів характеризується високим вмістом ненасичених вуглеводнів та відсутністю сірки. Показник заломлення вказує на високий вміст у цій фракції парафінових структур, що, своєю чергою, негативно впливає на октанове число.

Для дизельної фракції піроконденсату визначали основні показники з використанням загальноприйнятих стандартизованих методик. Результати зведено в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристика дизельної фракції піроконденсату піролізу поліетиленових відходів

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:	
п.к.	197
10 %	208
50 %	262
90 %	336
98 %	353
Вміст сірки, % мас.	відсутність
Температура помутніння, °С	+7
Температура застигання, °С	-1
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	71

Дизельна фракція піроконденсату характеризується високою температурою спалаху і надто високими значеннями температур помутніння і застигання, що не задовольняє вимоги до товарних дизельних палив. Також спостерігаються високий вміст ненасичених вуглеводнів (йодне число фракції дорівнює 82,5 г I₂/100 г) і відсутність сірки.

Для залишку, одержаного після відділення від піроконденсату бензинової та дизельної фракцій, визначали основні показники із використанням стандартизованих методик. Результати зведено в табл. 4.

Таблиця 4

Характеристика залишку перегонки піроконденсату піролізу поліетиленових відходів

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Пластичний 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: у відкритому тиглі, °С	132
у закритому тиглі, °С	105
Пенетрація (конус), 0,1 мм	212

Залишок перегонки піроконденсату – це продукт, який візуально нагадує пластичне

мастило. Для нього характерні, як і для інших фракцій, наявність ненасичених вуглеводнів, відсутність сірки і висока температура застигання. Температура спалаху достатньо висока для використання залишку як компонента паливного мазуту.

Загалом позитивним для піроконденсату є високий вміст світлих фракцій (87,8 % мас.), а також відсутність сірки. Істотний недолік – наявність ненасичених вуглеводнів, однак це можна використати для одержання окремого класу сполук – нафтополімерних смол, переробляючи піроконденсат за нафтохімічним напрямом.

Вміст окремих хімічних елементів в піроконденсаті та окремих його фракціях визначали за допомогою рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу, який здійснювали на прецизійному аналізаторі Elvax Light SDD. Результати аналізу наведено в табл. 5.

Таблиця 5

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

Елемент	Вміст елемента, ppm			
	піроконденсат	бензинова фракція	дизельна фракція	залишок
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

Встановлено, що вміст металів у піроконденсаті та його фракціях незначний. Виявлено метали, які можуть потрапляти у вихідний поліетилен під час виробництва або переробки (технологічні домішки). До них можна зарахувати Cr, Cu, Mo, Pb. Крім цього є випадкові домішки, зокрема Ca. У піроконденсаті та його фракціях практично не міститься важких металів, характерних для нафтових фракцій та залишків (V, Ni). Дослі-

дження показали, що, всупереч класичним уявленням, метали розподіляються у фракціях піроконденсату більш-менш рівномірно, хоча найбільша їх кількість міститься у залишку від перегонки піроконденсату.

Висновки

Вивчено склад та основні властивості піроконденсату піролізу поліетиленових відходів та

встановлено, що він містить значну кількість ненасичених вуглеводнів (йодне число 85,9 г I₂ / 100 г) та не містить сірки.

Вивчено склад та властивості вузьких фракцій, виділених з піроконденсату піролізу поліетиленових відходів. Встановлено, що бензинова фракція має обважчений фракційний склад (температура початку кипіння – 65 °С) і містить велику кількість парафінових вуглеводнів, що негативно впливає на її октанове число. Дизельна фракція характеризується високою температурою застигання (–1 °С), що унеможлиблює її використання як компонента товарних дизельних палив.

Встановлено, що у піроконденсаті та його фракціях практично не містяться важких металів, характерних для нафтових фракцій та залишків (V, Ni). Натомість виявлено Ca, Cu, Mo. Метали розподіляються у фракціях піроконденсату та залишку приблизно в однакових кількостях.

Встановлено, що вузькі фракції піроконденсату та залишок без додаткової переробки не можуть бути використані як компоненти товарних палив.

References

1. Kutova, J. (2012). Problemy utylizatsii vidhodiv. Retrieved from <https://sites.google.com/site/smittaustvitaукраїни/home>.
2. Tsikavi fakty pro zabrudnennya smittyam planety Zemlya (2013). Elektronnyy resurc Rezhym dostupu: <http://newecolife.com.ua/news/224-ckav-fakti-pro-zabrudnennya-smittyam-planeti-zemlya.html>
3. Bendiuh, V., Markina, L., Matsai, N., Kyrychova, I., Boichenko, S., Priadko, S., Shkilniuk, I., Komarysta, B., Yermakovych, I., & Vlasenko, O. (2023). Integrated method for planning waste management based on the material flow analysis and life cycle assessment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(10) (121), 6–18. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.273930>
4. Bondarenko, I., Dudar, I., Yavorovska, O., Ziuz, O., Boichenko, S., Kuberskyi, I., Shkilniuk, I., Komarysta, B., Dzhygyrey, I., & Bendiuh, V. (2021). Devising the technology for localizing environmental pollution during fires at spontaneous landfills and testing it in the laboratory. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(10) (114), 40–48. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.248252>
5. Denysenko, T. M. (2014). Doslidzhennya suchasnykh tekhnolohiy pererobky plastykovykh vyrobiv. *Visnyk chernihiv'skoho derzhavnogo tekhnolohichnogo universytetu*, 1(71), 55–64.
6. Korinenko, B. V., Rans'kyi, A. P., Khudoyarova, O. S. (2021). Kataliz nyz'kotemperaturnoho pirolizu polimernykh vidkhodiv. *Visnyk Vinnyts'koho politekhnichnogo instytutu*, 5(158), 27–37. DOI: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-158-5-27-37>.
7. Semynoh, V. V.; Myshak, V. D. (2022). Vtorynna pererobka, modyfikatsiya ta rozrobka novykh kompozytsiynykh materialiv na bazi polimernykh vidkhodiv. *Polymer Journal*, 44(4), 255–270.
8. Lupynos, A. V., Hurzhiy, N. M. (2018). Analiz tendentsiy rozvytku pidpryyemnyts'koyi diyal'nosti v haluzi utylizatsiyi polimernykh vidkhodiv v Ukraini. *Management and entrepreneurship: trends of development*, 2(04), 55–63. DOI: <https://doi.org/10.26661/2522-1566-2018-2/04-06>.
9. Nagurskyi, A., Khlibyshyn, Y., Grynshyn, O. (2017). Bitumen compositions for cold applied roofing products. *Chemistry & Chemical Technology*, 11(2), 226–229.
10. Hryhorov, A. B., Mardupenko, O. O., Sinkevych, I. V., Shevchenko, K. V. (2020). Zakhysni vlastyvoli naftoproduktiv, otrymannykh z vtorynnoyi syrovyny. *Visnyk Natsional'noho tekhnichnogo universytetu "Kharkiv's'kyi politekhnichnyy instytut"*, *Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya*, 01, 18–22. DOI: 10.20998/2079-0821.2019.01.04.
11. Trachevs'kyi, V. V., Ivanenko, K. O., Faynleyb, O. M. (2021). Modyfikuvannya bitumnykh v'yazhuchykh dlya asfal'tobetonykh pokryttiv. *Polymer Journal*, 43(3), 149–171.
12. Hrynshyn, K., Skorokhoda, V., Chervinskyi, T. (2022). Study on the Composition and Properties of Pyrolysis Pyrocondensate of Used Tires. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(1), 159–163.
13. Hrynshyn, K. O., Skorokhoda, V. Y., Chervinskyi, T. I. (2021). Sklad i vlastyvoli pirokondensatu pirolizu znoshenykh avtomobilnykh shyn. *Chemistry Technology and Application of Substances*, 4(2), 28–32.
14. Konoval, O. A., Makarov, A. S., Dymytryuk, T. M. (2019). Vplyv produktu pirolizu vidkhodiv polimeriv na reolohichni vlastyvoli vysokov'yazkoyi nafty. *Kataliz ta naftokhimiya*, 28, 50–54. DOI: <https://doi.org/10.15407/kataliz2019.28.050>
15. Tymoshevs'kyi, B. H., Shalapko, I. O., Shalapko, D. O., Lytvynenko, O. V. (2022). Suchasni sposoby pererobky plastykovykh vidkhodiv dlya zmeshennya zabrudnennya vod svitovoho okeanu. *Zbirnyk naukovykh prats' NUK: Enerhetychne mashynobuduvannya*, 1, 44–50. DOI: [https://doi.org/10.15589/znp2022.1\(488\).6](https://doi.org/10.15589/znp2022.1(488).6)
16. Umyn's'kyi, S., Dudarev, I., Osadchuk, P., Chuchuy, V., Zhytkov, S. (2019). Tekhnolohiya

К. О. Гринишин, В. Й. Скорохода, Т. І. Червінський

отримання палив для енергетики АПК під час переробки відходів. *Tekhnika i tekhnolohiyi APK*, 2(111), 16–17.

17. Topilnytskyy, P., Grynysyn, O., Machynsky, O. (2014). *Tehnologia pervynnoi pererobky nafty i gazu*. Lviv. Vyd-vo NULP. 468 s.

K. O. Hrynysyn¹, V. Y. Skorohoda¹, T. I. Chervinsky²

Lviv Polytechnic National University,

¹Department of Chemical Technology of Plastics Processing,

²Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing

POLYETHYLENE WASTE – RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF MOTOR FUELS COMPONENTS

One of the options for utilization of polyethylene waste is low-temperature pyrolysis, the target product of which is pyrocondensate. In the work, the fractional composition and properties of the pyrocondensate of pyrolysis of polyethylene waste were studied. It was established that pyrocondensate and its fractions practically do not contain heavy metals characteristic of oil fractions. Pyrocondensate is divided into gasoline, diesel fraction and residue. The composition and properties of these fractions were studied in detail. X-ray fluorescence analysis and IR spectroscopic studies of pyrocondensate and its separate fractions were carried out. It was established that narrow fractions of pyrocondensate and residue can be used as components of commercial fuels only after additional processing.

Key words: polyethylene waste; utilization; pyrolysis; pyrocondensate; narrow fractions of pyrocondensate.