

УДК 637.5.02

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.4.1/33>**Шульга І.В.**ДП «Український державний науково-дослідний
вуглехімічний інститут (УХІН)»**Мещанін В.І.**ДП «Український державний науково-дослідний
вуглехімічний інститут (УХІН)»**Котляров Є.І.**Науково-дослідний центр індустріальних проблем
розвитку Національної академії наук України**Карсв А.І.**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**Лебедєв В.В.**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ТЕРМОХІМІЧНА ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

У статті розкрито необхідність термохімічної переробки відходів поліетилентерефталату, оскільки відходи споживання цього одного з найбільш великотоннажних полімерів, потрапляючи у довкілля, стають ксенобіотиками, тобто практично не розкладаються під впливом природних факторів. Доведено, що утилізація відходів цього полімеру в складі вугільної шихти для коксування не є ефективною, оскільки додавання цих відходів до шихти призводить до суттєвого погіршення якості коксу, що протирічить головним принципам утилізації відходів в коксохімічному виробництві. Була запропонована двостадійна технологія термохімічної переробки: піроліз відходів шляхом їх нагріву без доступу повітря до кінцевої температури 500 °С; парокиснева газифікація отриманого на першій стадії твердого залишку; очищення газів, одержаних на обох попередніх стадіях. Досліджено, що отриманий сумарний газ є цілком придатним для енергетичного використання з огляду на його високу теплоту спалювання Q_v , при цьому для забезпечення власних енергетичних потреб процесу достатньо 112 м³ газу на 1 т сировини, а решта (1242 м³/т) може бути використана для виробництва товарної пари та електроенергії. Встановлено, що при використанні одержаного газу, наприклад, для синтезу вуглеводнів за Фішером-Тропшем, в отримувані цільові продукти конвертується лише 43,55 % об'єму сумарного газу, а залишок після вилучення вуглеводнів становитиме 764 м³/т, в тому числі 287 м³ CO₂ та 477 м³/т CO. Показано, що при цьому для забезпечення власних енергетичних потреб піролізу достатньо лише 388 м³/т CO, решта непродуктивно допалюватиметься перед скиданням в атмосферу, утворюючи парниковий вуглекислий газ, загальна кількість якого сягатиме (разом з CO₂, утвореним за піролізу та газифікації) 512 м³/т, або 1005 кг/т (більша маса утвореного CO₂ в порівнянні з масою сировини спричинена використанням за спалювання кисню повітря). В рамках проведених досліджень доведена необхідність розробки способу піролізу, що дозволить збагачувати отриманий газ воднем.

Ключові слова: поліетилентерефталат, відходи споживання, піроліз, газифікація, синтез-газ.

Постановка проблеми. Поліетилентерефталат (ПЕТФ) є одним з найбільш великотоннажних полімерних продуктів, що широко використовуються для виробництва різноманітної тари, зокрема, пляшок для охолоджувальних напоїв [1]. Це – полімер *n*-етилентглікольтерефталевої кислоти зі структурною формулою: $[-OOC-C_6H_4-COO-CH_2-]_n$. Брутто-формула $(C_{10}H_8O_4)_n$ відповідає елементному складу (мас. %): вуглець – 62,5; водень – 4,2; кисень – 33,3. Утворювані у великій кількості відходи ПЕТФ не розкладаються під дією природних факторів [2]. За спалювання відходів ПЕТФ відбувається деструкція макромолекул на уламки меншої молекулярної маси, при цьому утворюється велика кількість різноманітних сполук, в тому числі вельми отруйних. Це зумовлює актуальність нашого дослідження.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У порівнянні зі спалюванням відходів піроліз має низку екологічних та енергозберігаючих переваг [3]. Найбільш масштабною за обсягами переробки промисловою технологією піролізу в нашій країні та в світі є високотемпературне коксування вугілля (нагрів його без доступу повітря до кінцевої температури 1000–1100 °С) [4]. Загальні теоретичні основи використання органічних добавок у виробництві коксу розроблені під керівництвом українського вченого Ю.Б. Тютюнникова [5]. Висловлене припущення про вплив розплавів пластмас на колоїдну структуру вугілля, що викликає пептизацію [6] – руйнування вихідної структури з утворенням дрібніших фрагментів, що збільшує реакційну поверхню, необхідну для здійснення гетерогенних процесів спікання. Зміна при цьому групового хімічного складу органічної речовини вугілля впливає на показники реакційної здатності та міцності коксу [7]. Однак за надмірної кількості (більше 1–2 %) відходів, що додаються до вугільних шихт, порушується відповідність між кількістю утворюваних рідкорухливих продуктів та величиною змочуваної ними реакційної поверхні. Тому додавання полімерних відходів до складу вугільних шихт для коксування

не вирішує повною мірою проблеми утилізації цих відходів.

Згідно з результатами огляду джерел науково-технічної інформації нами запропонована технологія термохімічної переробки відходів ПЕТФ, за якої підготовлені відходи піролізують шляхом нагріву без доступу повітря до кінцевої температури 500 °С. Отримуваний при цьому твердий залишок піддають парокисневій газифікації. Згідно розрахунку [8] аналізу продуктів термохімічної переробки відходів ПЕТФ при реалізації двостадійної технології стає можливим розрахунок ефективного складу продуктів (табл. 1).

Через це запропонована двохстадійна технологія термохімічної переробки: піроліз відходів шляхом їх нагріву без доступу повітря до кінцевої температури 500 °С; парокиснева газифікація отриманого на першій стадії твердого залишку; очищення газів, одержаних на обох попередніх стадіях.

Постановка завдання. Першу стадію переробки відходів виконували в лабораторній електричній печі конструкції ДП «УХІН» [9]. Для парокисневої газифікації отриманого твердого залишку піролізу використовували створену в ДП «УХІН» лабораторну установку газифікації [10], схема основного вузла якої показана на рис. 1. Використання газогенератору барабанного типу дає можливість досліджувати в лабораторних умовах паливо різного виду та крупності, розширити межі температурного інтервалу газифікації. В барабан 1 із завантажувального пристрою 4 із щільним дозатором надходить вихідний матеріал, що утворює засипку 2. Решітка-насадка, розташована всередині барабану, забезпечує необхідний контакт засипки з реагентами, що подаються крізь підвідні штуцери. Утворюваний генераторний газ відводиться з протилежного торця барабану. З цього ж боку в твердому вигляді до приймача 8 відводиться зола, утворена внаслідок газифікації.

Конструкція голівки 3 та іншої арматури, встановленої на протилежних торцях барабану, забезпечує повну взаємозамінність вузлів і дозволяє

Таблиця 1

Розрахунок ефективного складу продуктів термохімічної переробки відходів ПЕТФ

Продукти	Вміст, % мас.	
	Піроліз відходів шляхом їх нагріву без доступу повітря до кінцевої температури 500 °С	Піроліз та парокиснева газифікація отриманого на першій стадії твердого залишку
Газоподібні продукти	18,1-18,9	25,4-26,1
Рідкі продукти	64,2-65,8	63,0-64,2
Сухий залишок	16,1-16,9	10,2-10,9

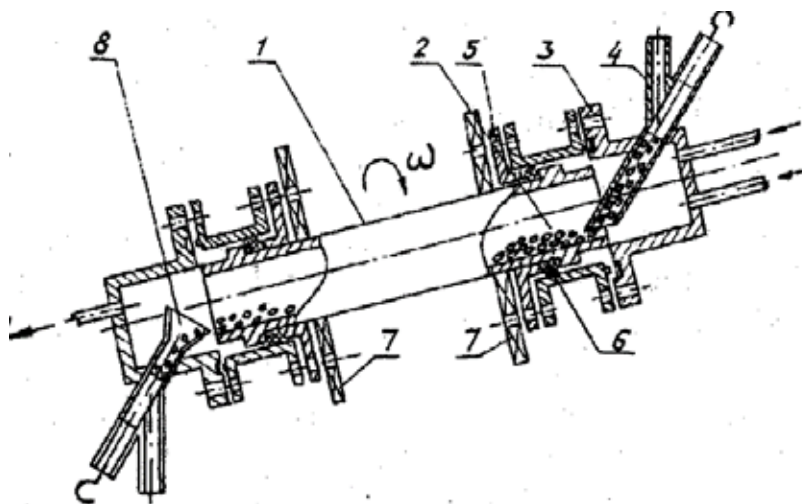


Рис. 1. Газогенератор барабанного типу

дослідити різні варіанти організації руху матеріальних потоків (прямоток, протиток, комбінований). Газощільність печі, що обертається, забезпечується за допомогою притискної втулки 5 та сальника 6. Обертання печі здійснюється від електричного приводу (на схемі не показаний), центрування печі – за допомогою опорних роликів 7.

Схема лабораторної установки газифікації в цілому наведена на рис. 2. Резервуар 7, крапельниця 8, парогенератор 9 забезпечують тонке регулювання подачі пари, а компресор 11 – подачу повітря. Вивід установки на пусковий режим забезпечувався шляхом спалювання суміші природного газу з повітрям. Для запалювання суміші використовують пристрій 12. Необхідна для проведення реакцій газифікації температура підтримується за допомогою печі 2 та контрольно-вимірювальних приладів 16. Вивантаження твердого залишку відбувається до бункера 6, а продукти газифікації, охолоджені у водяному холодильнику 14, враховуються газовим лічильником 15 та аналізуються. Конструктивне виконання установки дозволяє змінювати кут нахилу печі в межах 1–5°; ланцюгова передача та виконавчий механізм забезпечують швидкість обертання 1–5 хв⁻¹.

Температуру в реакційній зоні, час перебування в ній матеріалу та масу завантаженого вуглецевого матеріалу витримували сталими та рівними відповідно 900 °С; 1,5 години та 100 г. В цьому випадку показники процесу під тиском, близьким до атмосферного, в кінцевому підсумку визначаються двома параметрами – витратою пари та повітря на дуття. Необхідна витрата повітря легко досягається за допомогою регуляторів витрати та її контролю (наприклад, пінним витратоміром або денсиметром).

В той же час вимір малих витрат пари за умов лабораторних досліджень є складнішою задачею, оскільки залежить від температури у випарнику та протитиску в газогенераторі.

Нами був обраний принцип непрямого виміру витрати пари: за витратою води, що надходить до випарнику з крапельниці, яка забезпечує тонке регулювання витрати в межах 0,3–2100 см³/годину.

Слід зазначити, що процес формування геометричного об'єму краплі за умов експерименту стабільний, оскільки залежить лише від коефіцієнту поверхневого натягу, який, в свою чергу, визначається лише температурою, значення якої практично не змінюються за умов експерименту. Частота падіння крапель зумовлена гідростатичним напором, створюваним за допомогою резервуару, та прохідним перерізом голчастого крану для регулювання подачі води до крапельниці.

Схема передбачає тонке крапельне дозування подачі води з наступним її випаровуванням, що дозволяє протягом всього дослідження здійснювати дозування пари на газифікацію. На підставі цього принципу була розроблена електронна схема та створений лічильник крапель, що працює як суматор та масовий витратомір.

У вікнах крапельниці встановлені фотоприймач та джерело світла. Крапля, що формується на кінці косої різки капілятору крапельниці, викликає зміну освітленості фотоприймача, а це призводить до розбалансування мосту опорів та появи сигналу на вході до підсилювача, чутливість якого визначається електричним опором зворотного зв'язку. Регулювання мосту на вході до підсилювачу здійснюється реостатом, встановлення фону освітленості – потенціометром R8.

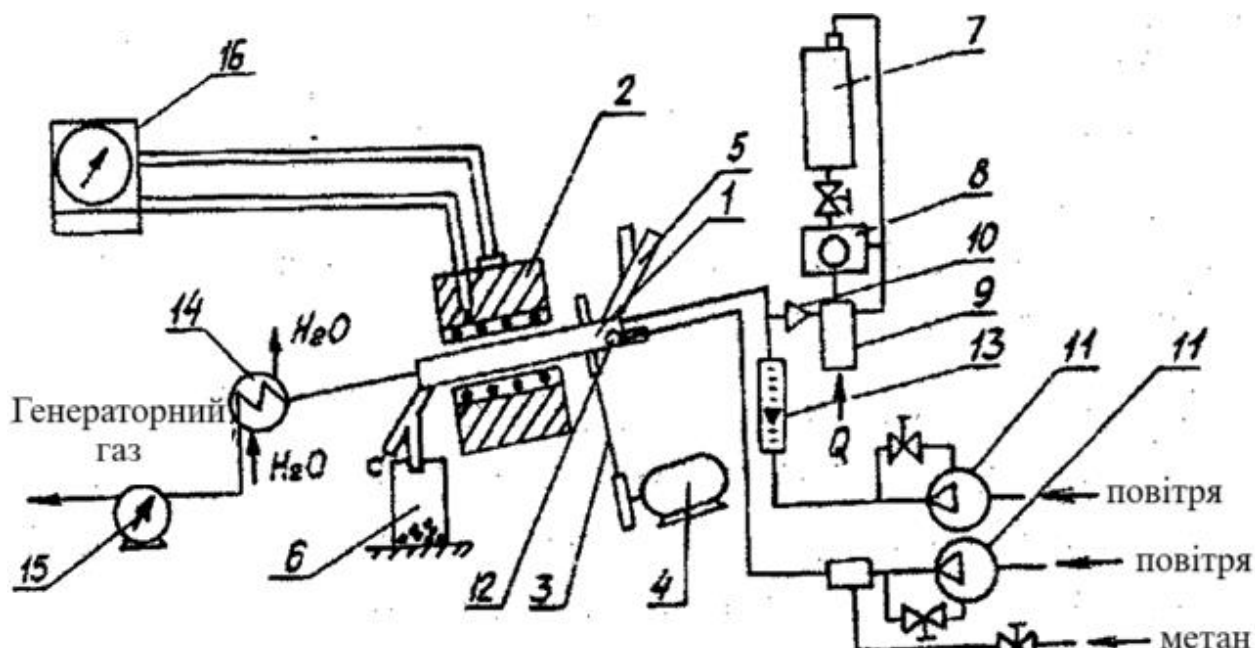


Рис. 2. Схема лабораторної установки: 1 – барабан; 2 – піч; 3 – ланцюгова передача; 4 – електродвигун; 5 – завантажувальний пристрій; 6 – бункер; 7 – резервуар; 8 – крапельниця; 9 – парогенератор; 10 – зворотний клапан; 11 – компресор; 12 – запальний пристрій; 13 – ротаметр; 14 – водяний холодильник; 15 – газовий лічильник; 16 – щит контрольно-вимірювальних приладів

Наявність сигналу на вході до підсилювачу викликає появу сигналу на його виході, транзистор відкривається, забезпечуючи світіння світло діоду, який зібраний в одному копусі із фотоприймачем. Разом світло діод та фотоприймач є аналогом оптрону, що забезпечує гальванічну розв'язку схеми живлення та інтегральної мікросхеми. Зміна фотоструму від темнового значення до робочого комутує виводи інтегральної мікросхеми в режимі суматору.

Основні технологічні параметри стадій піролізу та газифікації, використані нами за дослідження термохімічної переробки відходів, наведені в табл. 2. Кількість отриманого газу враховувалась газовим лічильником. Через кожні 10 дм³ відбирали разові проби отриманого газу об'ємом 1 дм³ кожна, які накопичували та усереднювали в газометрі. Аналіз об'єднаної проби газу виконували волюметричним та хроматографічним методами згідно з технічними умовами на коксовий газ [11]. За результатами аналізу розра-

ховували показник нижчої теплоти спалювання газу Q_i за методикою [12].

Виклад основного матеріалу. Склади та кількості газу, отриманого на стадіях піролізу та газифікації, а також склад та кількість сумарного газу наведені в табл. 3.

Як видно з даних табл. 2, за піролізу відходів виконуються загальні закономірності, встановлені для низькотемпературних процесів деструкції палив без доступу повітря [13], а саме:

– ≈ 50 % елементного кисню сировини разом з часткою елементного водню витрачається на утворення пірогенетичної води:



– ≈ 10 % елементного кисню сировини витрачається на утворення вуглекислого газу:



– ≈ 30 % елементного водню витрачається на утворення метану:

Таблиця 2

Технологічні параметри процесу термохімічної переробки полімерних відходів

Параметри	Одиниці виміру	Числові значення
Кінцева температура піролізу	°C	500
Витрата компонентів дуття на газифікацію твердого залишку піролізу:		
кисень	м ³ /т (20 °C, 101,3 кПа)	819
водяна пара	кг/т	550

Таблиця 3

Характеристика отримуваних газів

Стадія	Вихід газу, м ³ /т ПЕТФ	Склад сухого газу, об. %					Q _p , МДж/м ³
		CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂	CO	
Піроліз	340	7,3	41,3	1,3	22,8	27,3	21,6
Газифікація	1014	25,8	-	-	21,6	52,6	9,0
Разом	1354	21,2	10,4	0,3	21,9	46,2	12,1



– ≈ 4 % елементного водню витрачається на утворення важких вуглеводнів, наприклад:



– залишок водню (≈ 66 %) переходить в газ в молекулярному вигляді:

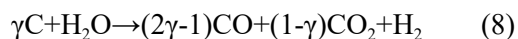
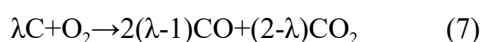


– залишок елементного кисню (≈ 40 %) утворює оксид вуглецю CO:



– решта вуглецю у вигляді твердого залишку піролізу надходить на парокисневу газифікацію.

Узагальнене рівняння стадії газифікації має вигляд [14]:



Тут λ та γ – числові коефіцієнти, що характеризують співвідношення кількостей CO та CO₂ в продуктах реакції. Їх значення знаходяться наступних межах:

$$1 \leq \lambda \leq 2 \quad (9)$$

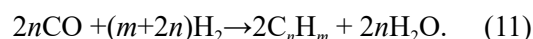
$$0,5 \leq \gamma \leq 1 \quad (10)$$

Величини λ та γ залежать від умов здійснення процесу і в першу чергу визначаються його тепловим балансом: частина вуглецю спалюється в екзотермічній реакції з отриманням вуглекислого газу, а виділене тепло витрачається на здійснення ендотермічної реакції решти вуглецю та водяної пари з виділенням водню та монооксиду вуглецю.

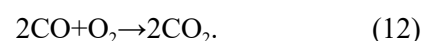
Як видно з даних табл. 2, отримуваний газ є цілком придатним для енергетичного використання з огляду на його високу теплоту спалювання Q_p . При цьому, як свідчать розрахунки теплового балансу стадії піролізу, виконані згідно із загальною методикою складання теплового балансу процесів термохімічної переробки [15], для забезпечення власних енергетичних потреб процесу достатньо 112 м³ газу на 1 т сировини, а решта

(1242 м³/т) може бути використання для виробництва товарної пари та електроенергії. Кількість останньої сягає 1700 кВт·годин/т ПЕТФ.

Для оцінки можливості хіміко-технологічного використання отриманого газу розглядали можливість його використання для синтезу вуглеводнів за Фішером-Тропшем згідно із сумарним рівнянням [16]:



Як видно з цього рівняння, стехіометрична кількість водню повинна практично вдвічі перевищувати кількість монооксиду вуглецю CO. В отриманому газі співвідношення H₂:CO майже зворотнє (0,47), що є суттєвим загальним недоліком всіх генераторних газів. З урахуванням цього за використання одержаного газу для синтезу вуглеводнів за Фішером-Тропшем в отримуваних цільові продукти (з урахуванням вже наявних у сумарному газі метану та важких вуглеводнів в перерахунку на етилен) конвертується лише 43,55 % об'єму сумарного газу. Залишок після вилучення вуглеводнів становитиме 764 м³/т, в т.ч. 287 м³ CO₂ та 477 м³ CO. При цьому для забезпечення власних енергетичних потреб піролізу достатньо лише 388 м³/т CO. Решта непродуктивно допалюватиметься перед скиданням в атмосферу:



При цьому утворюватиметься додаткова кількість парникового вуглекислого газу, що не обґрунтована безпосередніми технологічними потребами процесу, а це протирічить вимогам щодо досягнення вуглецевої нейтральності економіки [17]. Загальна кількість такого газу сягатиме (разом з CO₂, утвореним за піролізу та газифікації) 512 м³/т або 1005 кг/т (більша маса утвореного CO₂ в порівнянні з масою сировини спричинена використанням за спалювання кисню повітря). Кількість необґрунтованого парникового газу буде ще більшою за використання отриманого газу для інших синтезів, наприклад, метанолу за реакцією:



Відомий спосіб збагачення генераторного газу перед синтезом Фішера-Тропша додатковою кількістю водню, отриманого шляхом електролізу води [18]. Однак у випадку утилізації полімерних відходів це не є економічним, оскільки використовується парокиснева газифікація твердого залишку піролізу в стаціонарному шарі, на відміну від згаданого способу [18], де для газифікації вугілля використовується високоенергетична технологія газифікації Техасо, яка дає можливість отримувати як супутній продукт електроенергію в кількості, достатній для забезпечення електролітичного отримання водню. Отже, необхідна розробка способу піролізу, що дозволяє збагачувати отриманий газу воднем.

Висновки. Запропонована технологія піролізу відходів ПЕТФ, що складається за стадій

піролізу ПЕТФ (нагріву без доступу повітря до 500 °C), парокисневої газифікації отриманого залишку піролізу, очищення отриманих газів та їх змішування з одержанням сумарного газу. За енергетичного використання отриманого сумарного газу ресурси, що залишаються після забезпечення власних енергетичних потреб піролізу, дозволяють генерувати 1700 кВт·годин на 1 т ПЕТФ. За хімічного використання газу кількість водню в ньому недостатня для конверсії всього вуглецю в цільові продукти, що призводить до утворення надлишків оксиду вуглецю та в кінцевому підсумку – викидам парникового вуглекислого газу. Тому необхідна розробка способу піролізу, що дозволяє збагачувати отриманий газ воднем.

Список літератури:

1. Янушевська О.І., Кринець Г.В., Літинська М.І. Інтегровані хімічні технології переробки вторинних матеріалів. Ч. 1. Київ: КПІ, 2022. 99 с.
2. Єфремова О., Іванішена Т., Іщук Т., Трухіна О., Єфремова Ю. Сучасне становище поводження з полімерними відходами. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2022 (313). С. 26-31.
3. Vinnichenko V., Shulga I., Saffiotti P. Ecological feasibility of pyrolysis in comparison with the incineration of municipal solid waste. *AIP Conference Proceedings*. 2023. Vol. 2490. Issue 1, 050006.
4. Шульга І.В., Мірошніченко Д.В., Богоявленська О.В. Основи технології коксування вугілля: навч. посіб. Харків – Тернопіль: Крок, 2022. 128 с.
5. Тютюнников Ю.Б., Сінцерова Л.Г., Гречко Ю.І., Лялюк В.С. Органічні добавки у виробництві коксу. Київ: Техніка, 1971. 96 с.
6. Kojić I., Bechtel A., Aleksić N., Životić D., Trifunović S., Gajica G., Stojanović K. Study of the synergetic effect of co-pyrolysis of lignite and high-density polyethylene aiming to improve utilization of low-rank coal. *Polymers*. 2021. Vol. 13. С. 759.
7. Shmeltser K., Kormer M., Liakhova I. Influence chemical composition of the coal mineral substance on the thermochemical properties blast furnace coke. *Economics and technical engineering*. 2023. Vol.1(2). P. 128-142.
8. Sá M.S., Martins T., Melo J.A., De Carvalho Carregosa J., Wisniewski A. Assessment of co-pyrolysis of polyethylene terephthalate with waste cooking oil: Kinetic study and impact on the chemical constituents of the liquid product. *Waste Management*. 2024. Vol. 193. P. 237-249.
9. Miroshnichenko D., Shmeltser K., Kormer M., Sytnyk O., Avdeyuk I., Miroshnichenko M., Shved M. Using coal resources with optimal bursting pressure for the production of high-quality metallurgical coke. *Resources*. 2025. № 14. P. 70.
10. ТУ У 35.2-00190443-101:2014. Газ коксовий очищений. Технічні умови. – Харків: ДП «УХІН», 2014. 35 с.
11. Шульга І.В., Мірошніченко Д.В., Балаєва Я.С. Методика розрахункового визначення середньозважених показників нижчої теплотворної здатності коксохімічної продукції. Харків: ДП «УХІН», 2011. 17 с.
12. Palone O., Gagliardi G. G., Mechelli M., Cedola L., Borello D. Techno-economic analysis of sustainable methanol and ammonia production by chemical looping hydrogen generation from waste plastic. *Energy Conversion and Management*. 2023. Vol. 292. P. 117389.
13. Shulga I., Kyzym M., Kotliarov Y., Khaustova V. Improvement of the ecological efficiency of synthetic motor fuel production in Ukraine. *Journal of Engineering Sciences (Ukraine)*. 2024. Vol. 11(2). P. H11–H25.
14. Шульга І.В., Мірошніченко Д.В. Устаткування підприємств з переробки твердих горючих копалин: навч. посіб. Харків – Тернопіль: Крок, 2022. 209 с.
15. Шульга І.В., Д.В. Мірошніченко. Розрахунок і проектування устаткування вуглепідготовчих і коксових цехів коксохімічних. Харків: НТУ ХПІ, 2020. 320 с.
16. Хаустова В.С., Кизим М.О., Котляров Є.І., Шульга І.В., Губарева І.О., Шпілевський В.В., Салашенко Т.І., Костенко Д.М., Хаустов М.М., Хаустова В.Є. Обґрунтування створення виробництва синтетичного моторного палива з вугілля в Україні. Харків: ФОП Лібуркіна Л.М., 2024. 514 с.

17. Shulga I., Kyzym M., Kotlarov Y., Khaustova V. Improvement of the ecological efficiency of synthetic motor fuel production in Ukraine. *Journal of Engineering Sciences*. 2024. V. 11 (2). P. H11-H25.

18. Патент України № 156530. Шульга І.В., Кизим М.О., Хаустова В.Є., Котляров Є.І. Спосіб отримання синтетичних моторних палив з вугілля. 2024. № 9.

Shulga I.V., Meshchanin V.I., Kotlarov E.I., Kariev A.I., Lebedev V.V. THERMOCHEMICAL PROCESSING OF POLYETHYLENETEREPTHALATE WASTE

The article reveals the need for thermochemical processing of polyethylene terephthalate waste, since the waste from the consumption of this one of the most large-tonnage polymers, when released into the environment, becomes xenobiotic, that is, practically does not decompose under the influence of natural factors. It is proven that the utilization of waste of this polymer as part of the coal charge for coking is not effective, since the addition of these wastes to the charge leads to a significant deterioration in the quality of coke, which contradicts the main principles of waste utilization in coke chemical production. A two-stage technology of thermochemical processing was proposed: pyrolysis of waste by heating it without air access to a final temperature of 500 °C; steam-oxygen gasification of the solid residue obtained at the first stage; purification of gases obtained at both previous stages. It was investigated that the obtained total gas is quite suitable for energy use due to its high calorific value Q_i , while 112 m³ of gas per 1 ton of raw material is sufficient to meet the process's own energy needs, and the rest (1242 m³/t) can be used to produce commercial steam and electricity. It was found that when using the obtained gas, for example, for the synthesis of hydrocarbons by Fischer-Tropsch, only 43.55% of the total gas volume is converted into the target products obtained, and the residue after the extraction of hydrocarbons will be 764 m³/t, including 287 m³ of CO₂ and 477 m³/t of CO. It is shown that in this case, only 388 m³/t of CO is sufficient to meet the pyrolysis's own energy needs, the rest will be unproductively burned before being released into the atmosphere, forming greenhouse carbon dioxide, the total amount of which will reach (together with CO₂ formed during pyrolysis and gasification) 512 m³/t, or 1005 kg/t (the greater mass of CO₂ formed compared to the mass of raw materials is caused by the use of oxygen during combustion). The conducted research has proven the need to develop a pyrolysis method that will allow enriching the resulting gas with hydrogen.

Key words: polyethyleneterephthalate, consumer waste, pyrolysis, gasification, synthesis gas.

Дата надходження статті: 28.07.2025

Дата прийняття статті: 28.08.2025

Опубліковано: 27.10.2025