

revealed. The obtained results will help operators of technological installations to control the synthesis process rationally and optimally.

**Keywords:** polyesters, polycondensation, polyethylene terephthalate, photometric titration.

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*STAROVOITOVA Natalia Yurievna* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

*PICHUGINA Anna Igorevna* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

*KOVALEV Alexey Gennadievich* – Undergraduate Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

*NICOLAEV Anton Vasilyevich* – Chief Technologist, JSC «Sibur-PETF», 20X, Moskovskoe shosse, Tver, 170100, Russia. E-mail: info@tver.sibur.ru

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Starovoitova N.Yu., Pichugina A.I., Kovalev A.G., Nicolaev A.V. Investigation of the polyethylene terephthalate acid groups content in dependence of industrial synthesis parameters // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 4 (24), pp. 95–100.

УДК 66.092

#### МЕТОД УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

*К.В. Чалов, Е.И. Лагусева, Ю.В. Луговой, В.Ю. Долуда*  
*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Чалов К.В., Лагусева Е.И.,  
Луговой Ю.В., Долуда В.Ю., 2024

**Аннотация.** В работе представлены методы утилизации и переработки полимерных отходов. Рассмотрены способы утилизации шитых (отвержденных) полимерных отходов, которые не подвергаются вторичной переработке. Показаны основные направления исследований процесса утилизации отходов: химические и термические. Проведено сравнение термической устойчивости полиэтилена высокого давления и шитого полиэтилена. Процесс термодеструкции изучен на термовесах NETZSCH TG 209 F1; определена температурная область деструкции полиэтилена (ПЭВД) и шитого полиэтилена (PE-Ха).

**Ключевые слова:** утилизация, шитые полимеры, переработка, термодеструкция, пиролиз.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-4-100-106

### **ВВЕДЕНИЕ**

Сегодня пластиковые изделия применяются человечеством во всех сферах, поэтому невозможно представить развитие современного общества без использования пластиковых материалов. Мировой выпуск полимерных материалов значительно увеличился в последнее десятилетие. Согласно имеющимся данным, мировое производство пластика возросло почти на 70 млн т (с 299 млн в 2012 году до 367 млн в 2020 году) [1]. Тем не менее все пластиковые изделия в конечном итоге становятся отходами [2].

Пластиковые отходы являются одним из основных компонентов муниципальных отходов в городах Европы и России (наряду с органическими и бумажными). Пластик – это опасный загрязнитель, поскольку он включает токсичные компоненты и не поддается биологическому разложению. Пластиковые отходы, складываемые на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО), медленно разлагаются под действием солнечной радиации, что приводит к загрязнению почв, водных и воздушных бассейнов. Пластик также встраивается в пищевую цепочку, влияя на окружающую среду, животных и людей. Проживание рядом со свалками увеличивает вероятность возникновения проблем со здоровьем (это, например, низкий вес при рождении, врожденные дефекты и некоторые виды рака) [3].

Пластиковые отходы накапливаются в городских канализационных системах и приводят к закупорке дренажа. Кроме того, они могут выступать в качестве питательной среды для насекомых, вызывающих инфекционные заболевания [4].

Влияние пластикового загрязнения ощущается в совершенно разных странах. По некоторым оценкам, не более 9 % всех когда-либо произведенных пластиковых отходов было переработано, а 79 % отходов оказывается на свалках, отвалах или в окружающей среде [2]. Твердые бытовые отходы содержат большой процент пластиковых отходов с типичным составом: полиэтилентерефталат – 10 %; полиэтилен высокой плотности – 19 %; поливинилхлорид – 6 %; полиэтилен низкой плотности – 23 %; полипропилен – 14 %; полистирол – 9 % [5].

Утилизация и разложение пластика – это важнейшая задача, поэтому ведутся исследования для поиска соответствующих решений. В настоящее время методы утилизации пластиковых отходов путем захоронения на свалках и сжигания совместно с ТБО практикуются не только в России, но и в европейских странах. Однако оба данных метода оказывают негативное воздействие на окружающую среду и в конечном итоге считаются нерациональными [6]. В последние годы внимание исследователей переключилось на рекуперацию энергии из пластиковых отходов. За счет данного процесса не только решается проблема управления пластиковыми отходами, но и генерируется энергия как продукт. В результате требуется простая, эффективная и недорогая технология для решения проблемы загрязнения пластиковыми отходами и преобразования их в полезные энергетические продукты.

Понимание названной проблемы привело к разработке следующих способов: биологического разложения, химической и термической переработки, включающей химическую деполимеризацию, газификацию, пиролиз и каталитическую деградацию [7–9]. Получаемые продукты часто сильно различаются в зависимости от параметров процесса утилизации пластиковых отходов [10, 11].

В последнее время возрастают объемы производства сшитого полиэтилена, используемого для различных сфер народного хозяйства. Сшитые полимеры обладают рядом преимуществ: высокими электроизоляционными свойствами, термостойкостью, стабильностью размеров и устойчивостью к растрескиванию при воздействии окружающей среды [12]. Однако высокие эксплуатационные свойства данного материала приводят к значительным трудностям утилизации отходов его производства и потребления.

Перспективным методом удовлетворения энергетических потребностей промышленного, транспортного и сельскохозяйственного секторов, а также управления твердыми отходами является термохимическая конверсия смешанных пластиковых отходов в топливо.

Процесс пиролиза позволяет проводить термохимическое разложение при высокой температуре пластиковых отходов в инертной атмосфере (азот), которая удаляет кислород из зоны реакции. Следовательно, можно преобразовать пластик в жидкие масла (короткоцепочечные углеводороды) аналогично обычным видам топлива (бензину и дизелю), твердые углеродсодержащие вещества и углеводородные газы (изомеры  $C_1-C_5$ ). Такие факторы, как скорость нагрева, тип пластика, тип реактора и наличие катализаторов, влияют на качество продуктов пиролиза [13].

Пиролиз полиолефинов для производства жидких углеводородов как способ рекуперации энергии и сокращения отходов привлек внимание многих исследователей в последние годы [14–16]. Было проведено большое количество исследований для определения условий, которые обеспечивают наибольший выход ценных продуктов. Однако опубликованных работ, посвященных исследованию методов утилизации или переработки сшитого полиэтилена, имеется значительно меньше.

Деграция пластиковых отходов на основе метода пиролиза очень важна, поскольку это наиболее экономически выгодный и устойчивый процесс производства жидких углеводородов. Настоящая работа посвящена исследованию процесса термодеструкции полимерных отходов, включая сшитые, методом термогравиметрии.

### **МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ**

Процесс разложения исследовался на термовесах NETZSCH TG 209 F1 со скоростью нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . В качестве исходного сырья использовалась полиэтиленовая пленка сельскохозяйственного назначения (полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки СТ 10604-007), а также трубы из сшитого полиэтилена (марка РЕ).

Термогравиметрический анализ проводился при следующих условиях: нагрев образца – с  $35$  до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , затем выдержка –  $15$  мин при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Процесс проходил в инертной среде (скорость подачи аргона –  $40$  мл/мин). Масса образцов составляла не более  $10$  мг. Материал тигля для анализа – алюминий.

Обработка экспериментальных данных термогравиметрии проводилась с использованием программного обеспечения «NETZSCH Proteus 6.1».

### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ**

На рис. 1 и 2 представлены результаты термогравиметрического анализа образцов полиэтилена ПЭВД и сшитого полиэтилена. Процесс термического разложения обоих образцов имеет схожий механизм, так как профили кривых потери массы (ТГ) и их производных (ДТГ) схожи. Сшитый полиэтилен обладает более высокой термостойкостью

в сравнении с ПЭВД. Температура плавления шитого полимера на 20 °С выше (кривые с-ДТА).

Основная потеря массы исследуемых образцов наблюдалась в диапазоне 400–470 °С (кривые ТГ). Образцы разлагались практически полностью, масса летучих продуктов составляла 99 %.

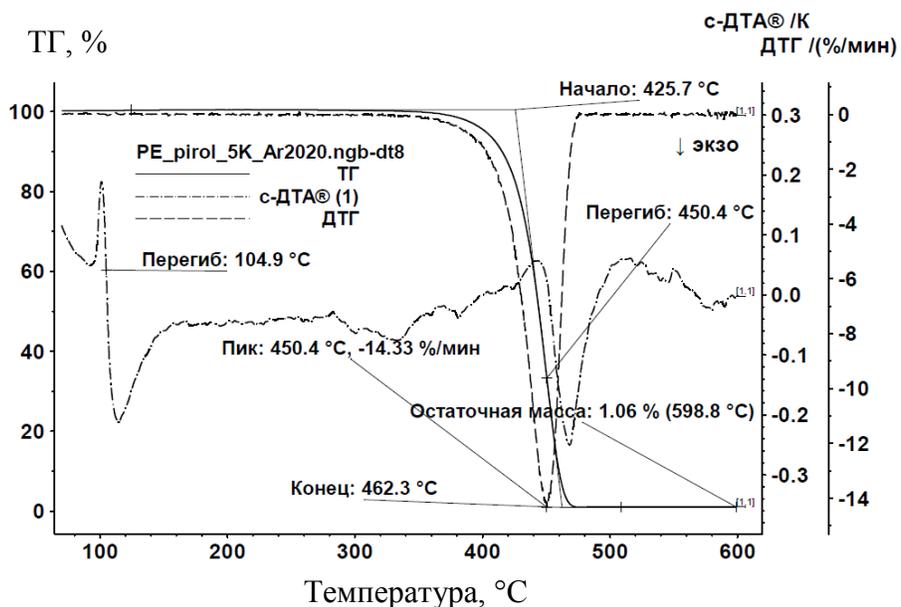


Рис. 1. Зависимость потери массы образца полиэтилена (ПЭВД) от температуры

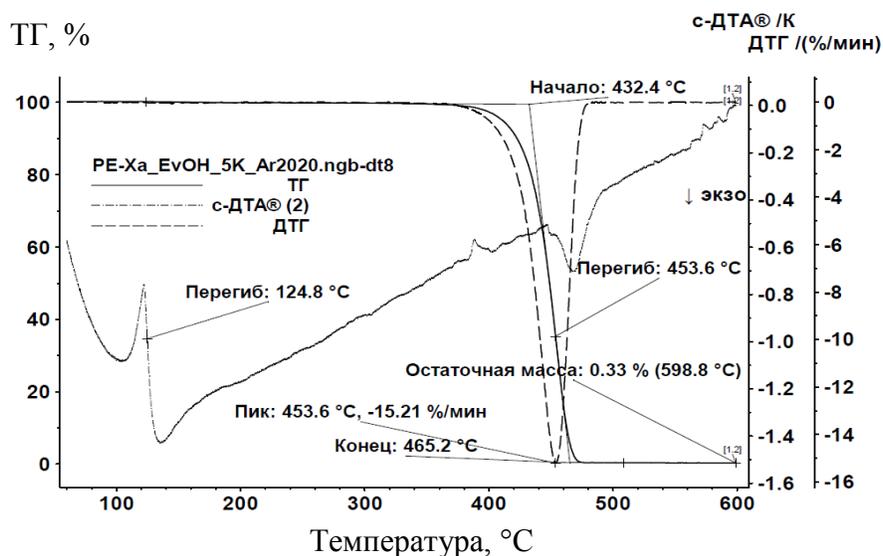
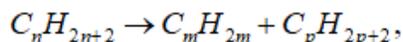


Рис. 2. Зависимость потери массы образца шитого полиэтилена (PE-Xa) от температуры

В процессе деструкции полимеров протекают первичные реакции разрыва цепи макромолекулы, а также вторичные реакции изомеризации, циклизации, конденсации и др. Механизм этих реакций может иметь радикальный характер, так как процесс деструкции проводился в инертной среде, т.е. с минимальным содержанием кислорода в зоне реакции:



где  $n = m + p$ .

Минимальное образование твердого продукта (менее 1 %) в процессе разложения может свидетельствовать об отсутствии реакций смоло- и коксообразования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов необходимо сделать вывод, что полимерные отходы из сшитого полиэтилена могут быть эффективно переработаны методом пиролиза с получением газообразных и жидких углеводородов. Продукты пиролиза следует использовать для рекуперации тепла, затрачиваемого на процесс, или получения химических веществ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeddy C. Mibei, Anil Kumar, Stephen M. Talai. Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste to Liquid Fuel Using Local Clay Catalyst // *Journal of Energy*. 2023, No. 2, pp 1–11.
2. Pundhir S., Gagneja A. Conversion of Plastic to Hydrocarbon // *International Journal of Advances in Chemical Engineering & Biological Sciences*. 2016. No. 3 (1), pp. 3–6.
3. Wan H.M. Waste Plastics into Fuel Oil // *Institute of Science in Society*. 2015. No. 2 (8), pp. 252–257.
4. Suleman R., Amjad A., Ismail A., Javed S., Ghafoor U., Fahad S. Impact of Plastic Bags Usage in Food Commodities: an Irreversible Loss to Environment // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. No. 29 (80), pp. 49483–49489.
5. Bodzay B., Bánhegyi G. Polymer Waste: Controlled Breakdown or Recycling // *International Journal of Design Sciences and Technology*. 2016. Vol. 22. No. 2, pp. 109–138.
6. Denison R.A. Environmental Life-cycle Comparisons of Recycling, Landfilling, and Incineration: A Review of Recent Studies // *Annual Review on Energy and Environment*. 1996. No. 21, pp. 191–237.
7. Panda A.K., Singh R.K., Mishra D.K. Thermolysis of Waste Plastics to Liquid Fuel: a Suitable Method for Plastic Waste Management and Manufacture of Value Added Products – a World Prospective // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. Vol. 14. No. 1, pp. 233–248.
8. Tukker A. Plastics Waste – Feedstock Recycling, Chemical Recycling and Incineration // *Rapra Review Reports*. Vol. 13. No. 4. 2002. 122 p.
9. Wołosiewicz-głąb M., Pięta P., Sas S., Grabowski Ł. Plastic Waste Depolymerization as a Source of Energetic Heating Oils // *E3S Web of Conferences*. 2017. No. 14 (7), pp. 02044.
10. Motevasel M., Roozbehani B., Shahi A. Catalytic Degradation of Mixed Polymers into Environmental Friendly and Useful Products // *American Journal of Oil and Chemical Technologies*. 2014. No. 2 (12), pp. 360–367.

11. Olufemi A.S., Olagboye S.A. Thermal Conversion of Waste Plastics into Fuel Oil // *International Journal of Petrochemical Science & Engineering Research*. 2017. No. 2 (8), pp. 252–257.
12. Sun F., Bai S., Wang Q. Structures and Properties of Waste Silicone Cross-linked Polyethylene De-cross-linked Selectively by Solid-state Shear Mechanochemical Technology // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2019. No. 25, pp. 149–158.
13. Anuar Sharuddin S.D., Abnisa F., Wan Daud W.M.A, Aroua M.K. A review on Pyrolysis of Plastic Wastes // *Energy Conversion and Management*. 2016. No. 115, pp. 308–326.
14. Kositkanawuth K., Sattler M.L., Dennis B. Pyrolysis of Macroalgae and Polystyrene: a Review // *Current Sustainable Renewable Energy*. 2014. Vol. 1. No. 4, pp. 121–128.
15. Synergistic Effects of Catalytic Co-Pyrolysis of Macroalgae with Waste Plastics / S. Xu [et al.] // *Process Safety and Environmental Protection*. 2020. Vol. 137, pp. 34–48.
16. Bezergianni S., Dimitriadis A., Fausson G., Karonis D. Alternative Diesel from Waste Plastics // *Energies*. 2017. No. 10 (11), pp. 1750.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

*ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович* – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: tschalov\_k@mail.ru

*ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович* – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: pn-just@yandex.ru

*ЛАГУСЕВА Елена Ивановна* – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: lagusseva@yandex.ru

*ДОЛУДА Валентин Юрьевич* – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Чалов К.В., Лагушева Е.И., Луговой Ю.В., Долуда В.Ю. Метод утилизации полимерных отходов // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2024. № 4 (24). С. 100–106.

**METHOD OF POLYMER WASTE DISPOSAL**

*K.V. Chalov, E.I. Laguseva, Yu.V. Lugovoy, V.Yu. Doluda*  
*Tver State Technical University (Tver)*

**Abstract.** The paper presents methods of utilization and recycling of polymer waste. The methods of utilization of cross-linked (cured) polymer waste, which are not subject to recycling, are considered. The main directions of research of waste utilization process are shown: chemical and thermal. The comparison of thermal stability of high-pressure polyethylene and cross-linked polyethylene is carried out. The process of thermal destruction is studied on NETZSCH TG 209 F1 thermo scale; the temperature range of polyethylene (LDPE) and cross-linked polyethylene (PE-Xa) destruction is determined.

**Keywords:** recycling, cross-linked polymers, processing, thermal destruction, pyrolysis.

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*CHALOV Kirill Vyacheslavovich* – PhD, Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Polymers, Tver State Technical University, Tver. E-mail: tschalov\_k@mail.ru

*LUGOVOI Yuri Vladimirovich* – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: pn-just@yandex.ru

*LAGUSEVA Elena Ivanovna* – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: laguseva@yandex.ru

*DOLUDA Valentin Yuryevich* – Doctor of Chemistry, Head of Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

**CITATION FOR AN ARTICLE**

Chalov K.V., Laguseva E.I., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu. Method of polymer waste disposal // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 4 (24), pp. 100–106.