

3. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры: Геохимия. 1962, № 7. С.555 – 571.
4. Коробко М.Ю. Москва усадьбная. Путеводитель. -М.: 2005. Новый московский путеводитель. С.175 – 208.
5. Коробко М.Ю. Московский Версаль: Кузьминки-Люблино.-М.: 2001. 469 с.
6. "Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга" (утверждены главным государственным санитарным врачом по Санкт-Петербургу 17.06.1996 и комитетом по охране окружающей среды и природных ресурсов Санкт-Петербурга и Ленинградской области 22.07.1996)
7. Порецкий Н. А. Село Влахернское. М., 1913 репринт. М., 2000. С.5 – 9.
8. СП 11-102-97 Свод правил "Инженерно-экологические изыскания для строительства".- М., 2008.
9. Taylor, S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table // Geochimica et Cosmochimica Acta 28(8). P.414-422.
10. Wedepohl K. H. Geochemie.: 1967 Sammiung Göschen. 220 p.

### **Энергоэффективность переработки полимерных отходов в водород и другую ликвидную продукцию**

д.т.н. проф. Латышенко К.П.<sup>1</sup>, к.т.н. Гарелина С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Университет машиностроения  
kplat@mail.ru

<sup>2</sup>Академия гражданской защиты МЧС РФ  
roul@mail.ru

*Аннотация.* Предложено получать водород из полимерных отходов и найдены условия, обеспечивающие эффективное проведение процесса.

*Ключевые слова:* плазмохимический реактор, производство водорода из полимерных отходов, плазмохимическая переработка полимерных отходов, плазмохимическая технология, эффективность производства водорода из полимерных отходов

#### **Введение**

Очевидно, что экономия энергии благоприятно сказывается на состоянии природной среды. По расчётам специалистов энергосбережение оказывается в 4 – 5 раз экономически более выгодным, чем выработка эквивалентного количества энергии [4]. Энергоэффективность подразумевает не только уменьшение лишних трат энергии, но и повышение КПД использования энергии во всех энергетических процессах. Таким образом, перспективность той или иной технологии оценивают прежде всего по таким критериям, как экологичность и рациональность использования энергии [5].

#### **Энергоэффективность получения водорода из полимерных отходов**

В таблице 1 приведены результаты расчёта эффективности использования электроэнергии при производстве водорода  $\delta$  из перерабатываемых полимеров:

$$\delta = W_H / Q_{эл}, \quad (1)$$

где  $W_H$  – энергия, которая выделяется при сжигании полученного водорода (энергия, выделяющаяся при сжигании одного килограмма водорода, равна 39,48 кВт·ч, данные по количеству водорода, выделяющегося при переработке полимеров, приведены в [3]);

$Q_{эл}$  – затраты электроэнергии, необходимой для полной диссоциации молекул перерабатываемых веществ, в предположении того, что на разрыв химических связей тратится около 30 % электроэнергии, вводимой в разряд [3].

**Затраты электроэнергии  $Q_{эл}$  на переработку одного кг полимера и эффективность использования электроэнергии  $\delta$  при производстве водорода из этих полимеров**

Перерабатываемое вещество	$Q_{эл}$ , кВт·ч	$\delta$
Полиэтилен	67	0,08
Поливинилхлорид	31	0,06
Полиэтилентерефталат	45	0,04

Из таблицы 1 следует, что эффективность использования электроэнергии при производстве водорода не превышает 10%.

Вычислим энергию, которая выделяется при ассоциации продуктов диссоциации друг с другом и реагентом (в качестве реагента выбран кальций [3]). Для полной диссоциации одной молекулы требуется энергия, равная

$$G_{\dot{a}} = \sum_i (E_i n_i), \quad (2)$$

где  $i$  – тип связи в молекуле;  $n_i$  – число однотипных связей в молекуле;  $E_i$  – энергия разрыва связи  $i$ -го типа.

При образовании продуктов переработки одной молекулы выделяется энергия

$$G_a = \sum_l n_l \sum_j (E_j n_j), \quad (3)$$

где  $j$  – тип связи в продуктах ассоциации;  $n_j$  – число однотипных связей в продуктах ассоциации;  $E_j$  – энергия разрыва связи  $j$ -го типа;  $l$  – тип молекул, образующихся в результате ассоциации;  $n_l$  – число однотипных молекул или радикалов в продуктах ассоциации.

Энергия  $G_{\partial\Sigma}$ , затрачиваемая на полную диссоциацию  $N$  молекул, содержащихся в одном кг перерабатываемых веществ, и энергия  $G_{a\Sigma}$ , выделяющаяся при образовании продуктов переработки из одного кг перерабатываемых веществ, соответственно равны

$$G_{\partial\Sigma} = NG_{\dot{a}}, \quad (4)$$

$$G_{a\Sigma} = NG_a. \quad (5)$$

В таблице 2 представлены результаты расчёта энергий  $G_{\partial\Sigma}$  и  $G_{a\Sigma}$  и их разности  $Q$  ( $Q = G_{a\Sigma} - G_{\partial\Sigma}$ ).

Таблица 2

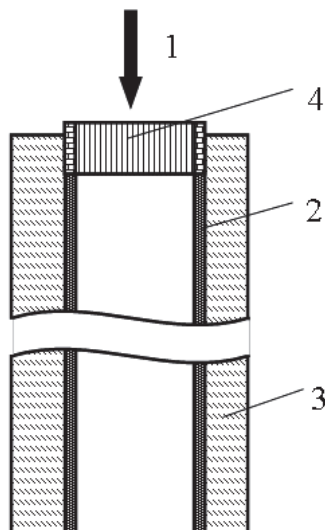
**Результаты вычисления энергий  $G_{\partial\Sigma}$ ,  $G_{a\Sigma}$  и  $Q$**

Перерабатываемое вещество	Полиэтилен	Поливинилхлорид	Полиэтилентерефталат
$G_{\partial\Sigma}$ , кВт·ч	20,11	9,31	13,53
$G_{a\Sigma}$ , кВт·ч	25,09	12,1	15,98
$Q$ , кВт·ч	4,98	2,79	2,45

Результаты свидетельствуют о том, что энергия ассоциации может быть использована для подогрева молекул перерабатываемых веществ и, следовательно, для их диссоциации. Очевидно, что использование такой энергии хотя бы для частичной диссоциации молекул перерабатываемых веществ приведёт к снижению энергозатрат на переработку полимерных отходов в разряде и, как следствие, повышению эффективности использования электроэнергии для получения водорода из полимерных отходов.

**Оценка оптимальных технологических параметров реактора  
по энергоэффективному получению водорода из полимерных отходов**

Для реализации такой переработки достаточно заменить разрядное устройство и термостатированный участок плазмохимического реактора [3] узлом пиролиза, конструкция которого представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1. Узел пиролиза плазмохимического реактора:**

**1 – газовой поток;**  
**2 – термостойкий канал; 3 – теплоизоляция; 4 – устройство, инициирующее пиролиз перерабатываемых веществ**

На вход узла пиролиза подаётся подогретая смесь инертного газа и паров перерабатываемых веществ, инициация пиролиза осуществляется впрыском паров реагента. Разряд используется для эффективного создания продуктов, участвующих в ассоциации с выделением энергии.

На величину концентрации продуктов переработки основное влияние оказывают два процесса:

- процесс термической диссоциации молекул перерабатываемых веществ на атомы, молекулы и радикалы с последующей ассоциацией друг с другом и атомами реагента в продукты переработки;
- процесс термической диссоциации продуктов переработки.

Сочетание двух этих процессов, различным образом зависящих от температуры, приводит к тому, что существует некоторая максимально достижимая концентрация продуктов переработки и соответствующая ей температура  $T_{\text{опт}}$ . Ясно, что процесс переработки нужно проводить до тех пор, пока не реализуется максимально достижимая концентрация продуктов переработки.

На основе анализа физико-химических процессов, протекающих в узле пиролиза, оценена оптимальная температура  $T_{\text{опт}}$ , соответствующая максимальной степени переработки. При построении математической модели был введён параметр  $Z$ , определяющий относительное количество продуктов переработки: первый множитель определяет степень диссоциации всех связей в молекуле перерабатываемых веществ, второй – степень ассоциации всех продуктов диссоциации друг с другом и реагентом:

$$Z = \left( \frac{\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2 + \dots + \alpha_i N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_i} \right) \left( 1 - \frac{\alpha_1' N_1' + \alpha_2' N_2' + \dots + \alpha_j' N_j'}{N_1' + N_2' + \dots + N_j'} \right), \quad (6)$$

где  $N$  – число связей типа  $i$  в молекуле перерабатываемых веществ;  $\alpha_i$  – степень диссоциации

связей типа  $i$ ;  $N$  – полное число связей в молекуле перерабатываемых веществ (либо всех, либо легко диссоциирующих);  $N'_j$  – число двухатомных молекул или радикалов типа  $j$ , образующихся в результате ассоциации;  $\alpha'_j$  – степень диссоциации этих молекул или радикалов;  $N'$  – полное число молекул и радикалов, способных образоваться из одной молекулы перерабатываемых веществ.

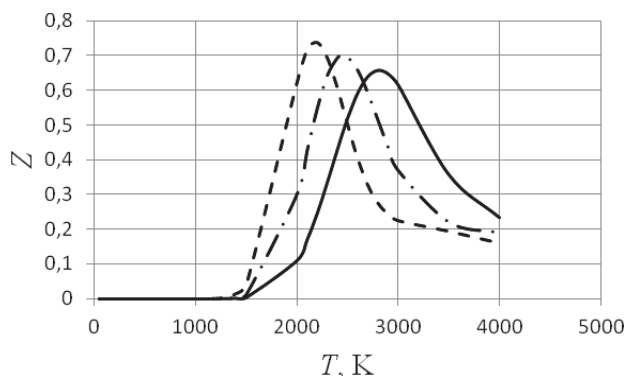


Рисунок 2а. Зависимость параметра  $Z$  от температуры  $T$  для полиэтилена:

---  $n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ; -·-·-  $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; —  $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$

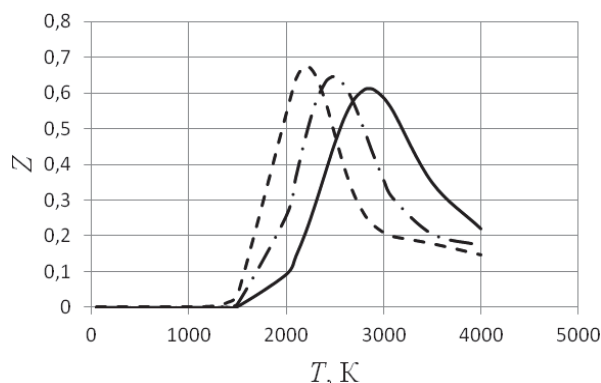


Рисунок 2б. Зависимость параметра  $Z$  от температуры  $T$  для поливинилхлорида:

---  $n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ; -·-·-  $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; —  $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$

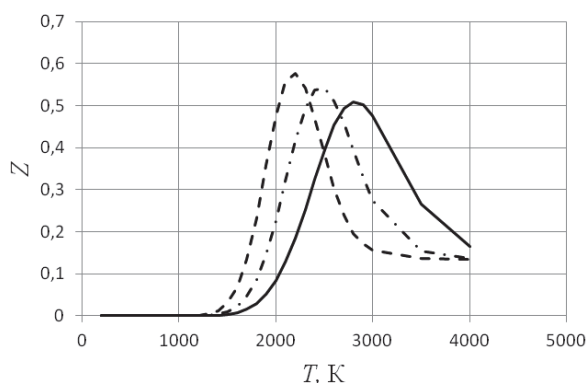


Рис. 2, в. Зависимость параметра  $Z$  от температуры  $T$  для полиэтилентерефталата:

---  $n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ; -·-·-  $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; —  $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$

Исследование проведено с помощью вычислительного эксперимента с использованием полученных аналитических формул для констант скоростей термической диссоциации и трёхчастичной ассоциации [6]. Полагалось, что каждый тип связи в молекуле перерабатываемых веществ условно соответствует двухатомной молекуле или радикалу.

На рисунке 2 (а, б и в) приведены зависимости  $Z(T)$  для концентраций молекул перера-

батываемых веществ в диапазоне от  $10^{15}$  до  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>. На графиках  $T_{\text{опт}}$  соответствует максимуму зависимости  $Z(T)$ .

В таблице 3 приведены результаты оценки максимальной  $\delta_2$  и минимальной  $\delta_1$  эффективности использования электроэнергии для производства водорода из полиэтилена.

Таблица 3

**Результаты вычислений:  $G_\delta$  – энергия, затрачиваемая на диссоциацию молекул, содержащихся в одном кг полиэтилена,  $G_a$  – энергия, выделяющаяся при образовании продуктов переработки из одного кг полиэтилена,  $G_\delta'$  – энергия, запасённая в неразрывавшихся связях для одного кг полиэтилена**

$n, \text{см}^{-3}$		$10^{15}$	$10^{16}$	$10^{17}$	
$T_{\text{опт}}, \text{K}/1000$		2,2	2,4	2,8	
Число ячеек в одном кг полиэтилена	$N/10^{25}$	4,29			
Число атомов Н, образующихся в результате диссоциации связей С–Н при $T_{\text{опт}}$ для одного кг полиэтилена	$N_{\text{H}}/10^{25}$	$N_{\text{H}} = 2N\alpha_{\text{C-H}}$	7,93	7,61	7,36
Процентное содержание атомов Н относительно максимального числа атомов Н в одном кг полиэтилена	$N_{\text{H}} \%$	$N_{\text{H}}\% = 2N\alpha_{\text{C-H}}/2N$	92	88	85
Число атомов С, образующихся в результате разрыва связей С–С, без учёта недиссоциированных связей С–Н в одном кг полиэтилена	$N_{\text{C-C}}/10^{25}$	$N_{\text{C-C}} = N\alpha_{\text{C-C}}$	3,59	3,38	3,24
Число атомов С, образующихся в результате диссоциации одного кг полиэтилена	$N_{\text{C}}/10^{25}$	$N_{\text{C}} = N_{\text{H}}\%N_{\text{C-C}}$	3,32	2,99	2,78
Энергия, затрачиваемая на диссоциацию одного кг полиэтилена	$G_\delta, \text{кВт}\cdot\text{ч}$	$G_\delta = N_{\text{H}}E_{\text{C-H}} + N_{\text{C}}E_{\text{C-C}}$	17,99	17,15	16,54
Энергия, выделяющаяся при образовании $\text{CaC}_2$	$G_{a\text{CaC}_2}, \text{кВт}\cdot\text{ч}$	$G_{a\text{CaC}_2} = 0,5N_{\text{C}} \cdot (2E_{\text{Ca-C}}(1 - \alpha_{\text{Ca-C}}) + E_{\text{C}\equiv\text{C}})$	11,33	10,19	9,31
Энергия, выделяющаяся при образовании $\text{H}_2$	$G_{a\text{H}_2}, \text{кВт}\cdot\text{ч}$	$G_{a\text{H}_2} = 0,5N_{\text{H}}E_{\text{H}_2}(1 - \alpha_{\text{H}_2})$	6,23	5,93	5,51
Энергия, выделяющаяся при образовании продуктов переработки одного кг полиэтилена	$G_a, \text{кВт}\cdot\text{ч}$	$G_a = G_{a\text{CaC}_2} + G_{a\text{H}_2}$	17,56	16,12	14,82
Энергия, запасённая в связях недиссоциированных в результате пиролиза 1 кг полиэтилена	$G_\delta', \text{кВт}\cdot\text{ч}$	$G_\delta' = G_{\delta\Sigma} - G_\delta$	2,14	2,98	3,59
Энергия, затрачиваемая на нагрев инертного газа и одного кг полиэтилена до $T_{\text{опт}}$	$G_T, \text{кВт}\cdot\text{ч}$	$G_T = 1,5k(T_{\text{ii}\delta} - T_0)(n_M N + YN)$ $T_0 = 300 \text{ K}, n_M$ – число атомов в молекуле полиэтилена, $Y = n_e/n = 5$	3,76	4,16	4,94
Минимальная эффективность использования электроэнергии при производстве водорода	$\delta_1$	$\delta_1 = \frac{W_{\text{H}}}{G_\delta' + G_T - (G_a - G_\delta)}$	0,9	0,68	0,54
Максимальная эффективность использования электроэнергии при производстве водорода	$\delta_2$	$\delta_2 = \frac{W_{\text{H}}}{G_T - (G_a - G_\delta)}$	1,5	1,34	1,13

Минимальная эффективность  $\delta_1$  оценивалась в предположении, что электрическая энергия тратится на нагрев газовой смеси до  $T_{\text{опт}}$  и на диссоциацию связей в молекулах полимеров, неразорвавшихся в результате пиролиза.

Максимальная эффективность  $\delta_2$  оценена в предположении, что электрическая энергия тратится только на нагрев газовой смеси до  $T_{\text{опт}}$ . Следует отметить, что в этом случае в инертном газе будут присутствовать остатки молекул полимерных отходов, которые с потоком инертного газа вновь попадут в узел пиролиза.

Аналогичные расчёты были проведены для поливинилхлорида и полиэтилентерефталата (таблица 4).

Таблица 4

**Результаты расчёта основных параметров, характеризующих работу реактора по переработке полимерных отходов с энергоэффективным получением водорода**

Перерабатываемое вещество	$n$ , см <sup>-3</sup>	$T_{\text{опт}}$ , К	$G_{\delta}$ , кВт·ч	$G_a$ , кВт·ч	$\Delta G$ , кВт·ч	$G_{\delta}'$ , кВт·ч	$G_{T_{\text{max}}}'$ , кВт·ч	$\delta_1$	$\delta_2$
Полиэтилен	$10^{15}$	2200	17,99	17,56	-0,43	2,14	3,76	0,9	1,5
	$10^{16}$	2450	17,15	16,12	-1,03	2,98	4,16	0,68	1,34
	$10^{17}$	2800	16,54	14,82	-1,72	3,59	4,94	0,54	1,13
Поливинилхлорид	$10^{15}$	2200	7,62	7,33	-0,29	1,7	1,16	0,63	1,71
	$10^{16}$	2500	7,62	7,05	-0,57	1,69	1,34	0,55	1,48
	$10^{17}$	2850	7,36	6,55	-0,81	1,95	1,56	0,46	1,3
Полиэтилентерефталат	$10^{15}$	2200	7,66	7,9	0,24	1,18	0,93	1,07	2,94
	$10^{16}$	2450	7,2	7,19	-0,01	1,65	1,05	0,73	1,87
	$10^{17}$	2750	6,53	6,24	-0,29	2,32	1,19	0,52	1,35

$G_{\delta}$  – энергия, затрачиваемая на диссоциацию,  $G_a$  – энергия, выделяющаяся при образовании продуктов переработки,  $G_{\delta}'$  – энергия, запасённая в связях недиссоциированных за счёт энергии, выделяющейся в процессе образования продуктов переработки,  $G_{T_{\text{max}}}$  – энергия, затрачиваемая на нагрев инертного газа до оптимальной температуры  $T_{\text{опт}}$ ; максимальная  $\delta_2$  и минимальная  $\delta_1$  эффективности производства водорода для  $n_2/n = 5$ .

Результаты расчётов, приведённых в табл. 4, свидетельствуют о том, что при  $T_{\text{опт}}$  для концентраций полимеров  $10^{15} - 10^{17}$  см<sup>-3</sup> максимальная эффективность использования электроэнергии при производстве водорода из этих полимеров превышает единицу, например, для полиэтилентерефталата при  $n = 10^{15}$  см<sup>-3</sup>  $\delta_2 = 2,94$ .

Существенное увеличение параметра  $\delta_2$ , по-видимому, может быть достигнуто в том случае, если после достижения реагирующей газовой смеси температуры  $T_{\text{опт}}$ , не предпринимать никаких мер по диссоциации оставшихся недиссоциированными молекул полимеров и их фрагментов, поскольку эти молекулы и фрагменты, пройдя по реакционной камере вместе с потоком газа, опять попадут в зону пиролиза.

#### Заключение

В работе предложено техническое решение реактора и найдены условия (определены температура узла пиролиза и концентрация перерабатываемых веществ), при которых эффективность использования электроэнергии для получения водорода из полимеров превышает единицу.

Повысить энергоэффективность производства водорода можно за счёт подбора реагентов, обеспечивающих ещё большее выделение энергии при образовании соответствующих карбидов по сравнению с рассмотренным случаем. Такими реагентами являются, например, бор и молибден.

По нашему мнению, перспективным вариантом решения проблемы «мусорного острова» [1] является применение мобильных установок, работающих на водороде, полученном при переработки полимерных отходов. Если электрическая мощность блока питания массой 10 кг составляет 1 кВт, то масса блока питания в 2,5 т обеспечит мощность 250 кВт. Блок питания такой массы можно расположить на автомобиле грузоподъёмностью 5 т. Расчёты показали, что производительность такой мобильной установки за 1 ч обеспечит для случая  $n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$  производство 8 кг водорода из 55 кг полиэтилена, 5,5 кг водорода – из 125 кг ПВХ, 8 кг водорода – из 163 кг ПЭТ. Для сравнения, из [7] известно, что производительность электролизного водорода (как наиболее конкурентоспособного способа производства водорода [2]) варьируется от 9 кг/ч на установке с твёрдым полимерным электролитом до 45 кг/ч с водно-щелочным электролитом, при этом на выработку одного килограмма электролизного водорода в среднем затрачивается 204 МДж энергии.

Таким образом, производительность мобильных установок по переработке полимерных отходов с получением водорода сравнима с производительностью водорода традиционным электролизным способом на установке с твёрдым полимерным электролитом, а энергетические затраты при этом в 1,5 – 2 раза ниже.

Ещё большую конкурентоспособность предлагаемого способа обеспечивает получение из полимерных отходов ликвидной продукции и решение экологических проблем, связанных с захоронением этих полимерных отходов.

#### Литература

1. Латышенко К.П., Гарелина С.А. Экологические и энергетические проблемы современности // Известия МГМУ «МАМИ», № 3 (17), 2013, т. 2. – С. 55 – 62.
2. Латышенко К.П., Гарелина С.А. Плазмохимическая технология – основа производства водорода из полимерных отходов // Известия МГМУ «МАМИ», № 3 (17), 2013, т. 2. – С. 63 – 69.
3. Латышенко К.П., Гарелина С.А. Плазмохимический реактор по переработке полимерных отходов в водород и другую ликвидную продукцию // Известия МГМУ «МАМИ», № 1 (19), 2014, т. 3. – С. 10 – 17.
4. Практическое руководство по повышению энергоэффективности муниципальных систем/Под ред. А.С. Копеца, Р.В. Кишканя. – Донецк, 2007. – 204 с.
5. Гривнак, Л.Н. Экологические основы природоиспользования / Л.Н. Гривнак. – М.: 2002. – 66 с.
6. Гарелина С.А., Климовский И.И. Аналитическое представление констант равновесия, скоростей термической диссоциации и трёхчастичной ассоциации для двухатомных молекул и радикалов в диапазоне температур от 500 до 5000 К // Альтернативная энергетика и экология. – 2007, № 5 (49). – С. 73 – 85.
7. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водород для производства энергии: проблемы и перспективы // Альтернативная энергетика экология. – 2006. № 8 (40). – С. 72 – 90.

#### **Экспериментальное исследование пластмасс на выносливость**

к.т.н. доц. Фролов В.Н., к.т.н. доц. Щербаков Ю.М., к.т.н. доц. Скачков Ю.А.

Университет машиностроения  
8(499)267-16-73

*Аннотация.* Проведены экспериментальные исследования ненаполненных поликарбонатов, а также наполненных поликарбоната и полиамида на выносливость при поперечном изгибе в режиме заданных циклических деформаций. Экспериментально установлено влияние технологического зазора на погрешность определения усталостных свойств. Исследованы зависимости напряжений от деформаций при поперечном изгибе и возможность описания их линейным, а также сте-