

Научно-исследовательский журнал «Chemical Bulletin»

<https://cb-journal.ru>

2025, Том 8, № 1 / 2025, Vol. 8, Iss. 1 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>

Научная статья / Original article

УДК 665.772.3

DOI: 10.58224/2619-0575-2025-8-1-1

Термическое разложение полиэтилена низкой плотности: кинетическое исследование с применением данных TGA и DTG

¹ Карасев Р.А. *,

¹ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,

* Ответственный автор E-mail: roman_karasyov@mail.ru

Аннотация: пиролиз отходов полиэтилена низкой плотности (LDPE) считается высокоэффективным и перспективным методом переработки. Целью данной работы является исследование кинетики пиролиза с применением трех безмодельных методов (Фридмана, Флинна-Уолла-Озавы (FWO) и Киссинджера-Акахиры-Сунозе (KAS)) и двух методов подгонки моделей (Аррениуса и Коутса-Редферна). Термогравиметрические (TGA) и дифференциальные термогравиметрические (DTG) термограммы при 5, 10, 20 и 40 К мин⁻¹ показали линейную кривую, что подразумевает протекающие реакции первого порядка. Значения кинетических параметров (E_A и A) LDPE были рассчитаны при различных конверсиях тремя безмодельными методами, и средние значения полученных энергий активации хорошо согласуются и находятся в диапазоне от 190,23 до 191,89 кДж/моль. Данные кинетические параметры были рассчитаны дополнительно при различных скоростях нагрева с применением методов Аррениуса и Коутса-Редферна.

Ключевые слова: термическое разложение, пиролиз, полиэтилен низкой плотности (LDPE), кинетика, энергия активации, термогравиметрический анализ (TGA), дифференциальный термический анализ (DTG)

Для цитирования: Карасев Р.А. Термическое разложение полиэтилена низкой плотности: кинетическое исследование с применением данных TGA и DTG // Chemical Bulletin. 2025. Том 8. № 1. 1. DOI: 10.58224/2619-0575-2025-8-1-1

Поступила в редакцию: 14 декабря 2024 г.; Одобрена после рецензирования: 10 февраля 2025 г.; Принята к публикации: 7 марта 2025 г.

Thermal decomposition of low-density polyethylene: kinetic study using TGA and DTG data

¹ Karasev R.A. *,

¹ Dostoevsky Omsk State University

* Corresponding author E-mail: roman_karasyov@mail.ru

Abstract: pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE) waste is considered as a highly efficient and promising recycling method. The aim of this work is to investigate the pyrolysis kinetics using three model-free methods (Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)) and two model-fitting methods

(Arrhenius and Coates-Redfern). Thermogravimetric (TGA) and differential thermogravimetric (DTG) thermograms at 5, 10, 20 and 40 K min⁻¹ showed a linear curve, which implies the first-order reactions. The kinetic parameter values (E_A and A) of LDPE were calculated at different conversions by three model-free methods, and the average values of activation energies obtained were in good agreement and ranged from 190.23 to 191.89 kJ/mol. These kinetic parameters were additionally calculated at different heating rates using the Arrhenius and Coates-Redfern methods.

Keywords: thermal decomposition, pyrolysis; low density polyethylene (LDPE); kinetics; activation energy; thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTG)

For citation: Karasev R.A. Thermal decomposition of low-density polyethylene: kinetic study using TGA and DTG data. Chemical Bulletin. 2025. 8 (1). 1. DOI: 10.58224/2619-0575-2025-8-1-1

The article was submitted: December 14, 2024; Approved after reviewing: February 10, 2025; Accepted for publication: March 7, 2025.

Введение

В настоящее время пластиковые отходы являются глобальной проблемой. Множество исследовательских центров пытаются найти альтернативу сжиганию и захоронению, среди рассматриваемых способов, наиболее подходящими для переработки являются механический, термический или химический (деполимеризация) [1]. Сегодня до 65 % пластиковых отходов в мире хранятся на свалках, а оставшиеся 35 % сжигаются. Данные методы утилизации по экологическим соображениям являются далеко не лучшими, поэтому переработка, которая представляет собой экономичное повторное использование материалов и энергии из отходов, является благоприятной альтернативой. Согласно данным производителей базовых полимеров, на рассматриваемый в работе полиэтилен низкой плотности (LDPE) приходится около 24,2% массы в твердых бытовых отходах [2,3].

Сжигание как наиболее распространенный метод переработки создает много выбросов в атмосферу, вторичная переработка путем измельчения и повторного применения способствует снижению количества отходов, однако повторное применение исключает часть областей применения и снижает эксплуатационные характеристики конечных продуктов, для повышения эксплуатационных характеристик вводят добавки [4], что при последующей утилизации методом сжигания выбросит в окружающую среду еще больше загрязняющих веществ. Поэтому большая часть текущих исследовательских усилий сосредоточена на более продвинутых методах, таких как термическое или каталитическое разложение методом пиролиза. Термическое разложение пластиковых отходов пиролизом имеет определенные преимущества по сравнению с

другими формами методов переработки отходов, поскольку все его продукты могут использоваться в качестве топлива или исходного сырья для производства базовых полимеров. Еще одним преимуществом пиролиза является заметное сокращение объема газообразных продуктов, и его можно проводить при низкой температуре при использовании катализатора, который в данной работе не рассматривается.

Для конструирования реакторов необходимы кинетические параметры, такие как энергия активации. Поэтому необходима оценка данных термогравиметрического анализа (TGA) для термического разложения полимеров. Литературный обзор на схожие работы обнаружил наличие ранее выполненных работ в различных исследовательских центрах, значения рассчитанных энергий активации LLDPE были получены в диапазонах 190 - 221 кДж/моль [4-7], а наиболее частыми применяемыми [1,4-7] изоконверсионными моделями для проведения расчетов были обнаружены модель Фридмана, Флина-Уолла-Озавы и Киссинджера-Акахира-Суносе.

Целью исследования является изучение кинетики термического разложения LDPE с применением TGA/DTG. Энергия активации, как функция конверсии, термически разложенного LDPE при четырех различных скоростях нагрева была оценена тремя изоконверсионными безмодельными методами и двумя методами подгонки модели для каждой скорости нагрева.

Материалы и методы исследований

В данном исследовании применялись тщательно промытые и высушенные нарезанные бутылки из-под шампуня синего цвета, измельченные при помощи канцелярских ножниц. Тип полимера -4, наименование LDPE, марка и производитель неизвестны. Температура плавления составила 115°C, плотность при

комнатной температуре $0,920 \pm 3$ г/см³, масса каждого образца 10 мг.

Термическое разложение LDPE

Эксперименты TGA проводились с помощью синхронного термоанализатора, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром, STA-449C с программным обеспечением для термического анализа. TGA позволяет измерять изменения веса в образце в зависимости от времени или температуры. Образцы продувались азотом с концентрацией ~99,99% и подвергались термическому разложению при различных скоростях нагрева, при 5, 10, 20 и 40 К мин⁻¹ в диапазоне температур 298 - 973 К.

Кинетическая теория

Выражение для скорости реакции:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0 - M_1} \quad (2)$$

где r – скорость реакции,

α – конверсия,

t – время,

k – константа скорости реакции,

T – температура,

M_0 – вес образца в начальный момент времени ($t = 0$)

M – вес образца в определенный момент

M_1 – вес в конце.

Константу скорости реакции (k) можно выразить из уравнения Аррениуса:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель,

E_A – энергия активации,

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль К.

Для реакций n -го порядка:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Подстановка уравнений (3) и (4) в уравнение (1) дает:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Оценка кинетических параметров из данных TGA в основном зависит от уравнения (5). Их можно получить разными методами, которые являются либо подгоночными, либо изоконверсионными (безмодельными).

Когда выводится большинство безмодельных уравнений, предполагается, что порядок реакции (n) является реакцией первого порядка. Подгоночные методы применяются для различных порядков реакции ($n = 1, 2$ или 3). В табл. 2 показаны наиболее распространенные кинетические уравнения – изоконверсионные и подгоночные методы, все они будут рассчитаны и сравнены.

Несколько термограмм при разных скоростях нагрева и постоянном преобразовании: методы без модели: Фридмана, уравнение 6, Флинна-Уолла-Озава, уравнение 7 и Киссинджера-Акахира-Суносе, уравнение 8. Методы подгонки не подразумевают наличие нескольких термограмм: Аррениуса, уравнение 9 и Коутса-Редферна, уравнение 10.

| Метод | Уравнение | График |
|---------------------------------|--|--|
| Фридман | $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) \ln(1 - \alpha) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (6)$ | $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) \text{ от } \frac{1}{T}$ |
| Изоконверсионный (безмодельный) | Флинн-Уолл-Озава (FWO) $\ln(\beta) = \ln\left(-\frac{AE_A}{R \ln(1-\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$ | $\ln(\beta) \text{ от } \frac{1}{T}$ |
| Киссинджер-Акахира-Суносе (KAS) | $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(-\frac{AR}{E_A \ln(1-\alpha)}\right) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (8)$ | $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) \text{ от } \frac{1}{T}$ |
| Аррениус | $\ln\left(\frac{dM}{dt} \frac{1}{M}\right) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (9)$ | $\ln\left(\frac{dM}{dt} \frac{1}{M}\right) \text{ от } \frac{1}{T}$ |
| Подгоночный | Коутс-Редферн при $n = 1$ $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] \left(1 - \frac{2RT}{E_A}\right) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (10)$ | $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] \text{ от } \frac{1}{T}$ |

Результаты и обсуждения

Анализ LDPE методом TGA-DTG

Термограммы TGA и DTG пиролиза LDPE при различных скоростях нагрева изображены на рис. 1. При различных скоростях нагрева наблюдаются небольшие отклонения термограмм. Однако начальная, пиковая и конечная температуры термического разложения, извлеченные из кривых TGA и DTG, наблюдались при более высоких температурах при увеличении скорости нагрева от

5 до 40 К мин⁻¹. По мере увеличения скорости нагрева увеличивалась скорость термического разложения, а также значения начального, конечного и пикового значения разложения. Согласно представленным термограммам, во время термического разложения LDPE существовала только одна основная область реакции разложения, которая может являться реакцией первого порядка.

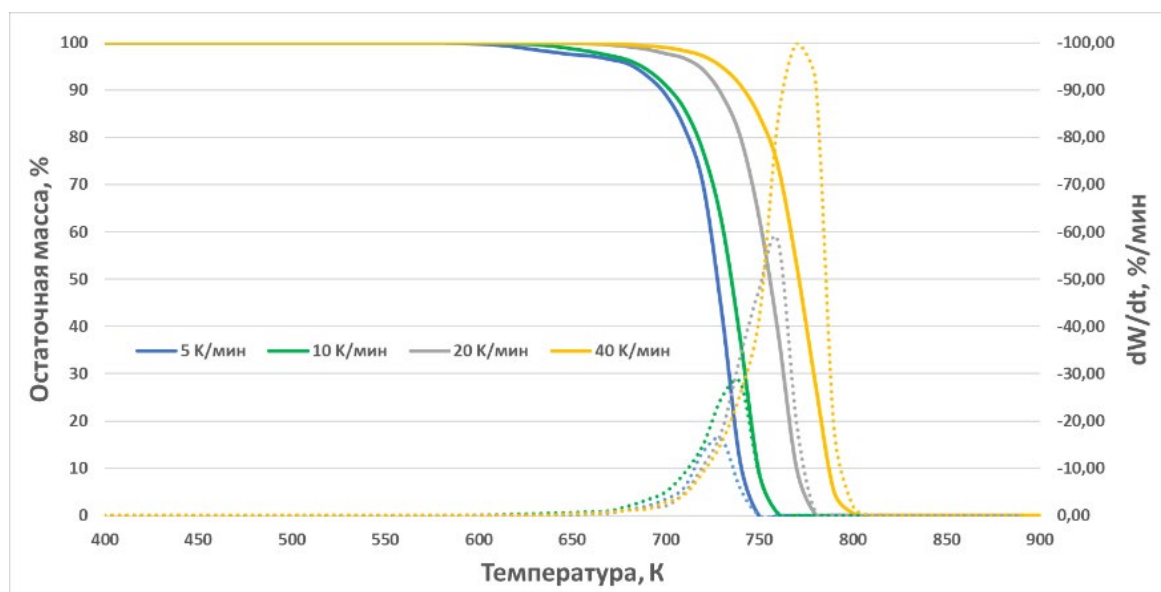


Рис. 1. Термограммы и термогравиметрические производные термического разложения LDPE при различных скоростях нагрева.

Fig. 1. Thermograms and thermogravimetric derivatives of thermal decomposition of LDPE at different heating rates.

Таблица 1

Начальные, конверсионные, конечные и пиковые значения температур термического разложения LDPE при различных скоростях нагрева.

Table 1

Initial, conversion, final and peak values of thermal decomposition temperatures of LDPE at different heating rates.

| Температура | $\beta = 5 \text{ К/мин}$ | $\beta = 10 \text{ К/мин}$ | $\beta = 20 \text{ К/мин}$ | $\beta = 40 \text{ К/мин}$ |
|------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $T_{\text{начальная}}$ | 654,81 | 669,91 | 689,54 | 701,44 |
| $T_{0,1}$ | 698,00 | 702,40 | 728,50 | 741,88 |
| $T_{0,2}$ | 712,15 | 717,27 | 740,00 | 755,20 |
| $T_{0,3}$ | 720,00 | 725,40 | 746,40 | 762,25 |
| $T_{0,4}$ | 724,20 | 730,95 | 751,40 | 766,95 |
| $T_{0,5}$ | 727,64 | 735,13 | 755,65 | 771,30 |
| $T_{0,6}$ | 730,95 | 738,85 | 759,60 | 775,20 |
| $T_{0,7}$ | 733,87 | 742,40 | 763,00 | 779,20 |
| $T_{0,8}$ | 736,78 | 745,63 | 766,17 | 783,17 |
| $T_{0,9}$ | 740,50 | 749,50 | 769,95 | 787,22 |
| $T_{\text{конечная}}$ | 749,85 | 761,19 | 781,22 | 801,35 |
| $T_{\text{пиковая}}$ | 728,41 | 736,89 | 758,38 | 771,12 |

Кинетический расчет безмодельным методом
Kinetic calculation by model-free method

Уравнение (5) считается наиболее подходящим уравнением, из которого становится возможно вывести остальные кинетические уравнения.

Было применено три различных типа изоконверсионных моделей для расчета кинетических параметров (энергия активация и предэкспоненциальный множитель). Применен-

ные модели являются надежными методами получения кинетических параметров из неизотермических данных TGA. Подогнанных линейных уравнений Фридмана (рис. 2), Флинна-Уолла-Озавы (рис. 3) и Киссинджера-Акахира-Суносе (рис. 4) при различных конверсиях (в диапазоне от 0,1 до 0,9).

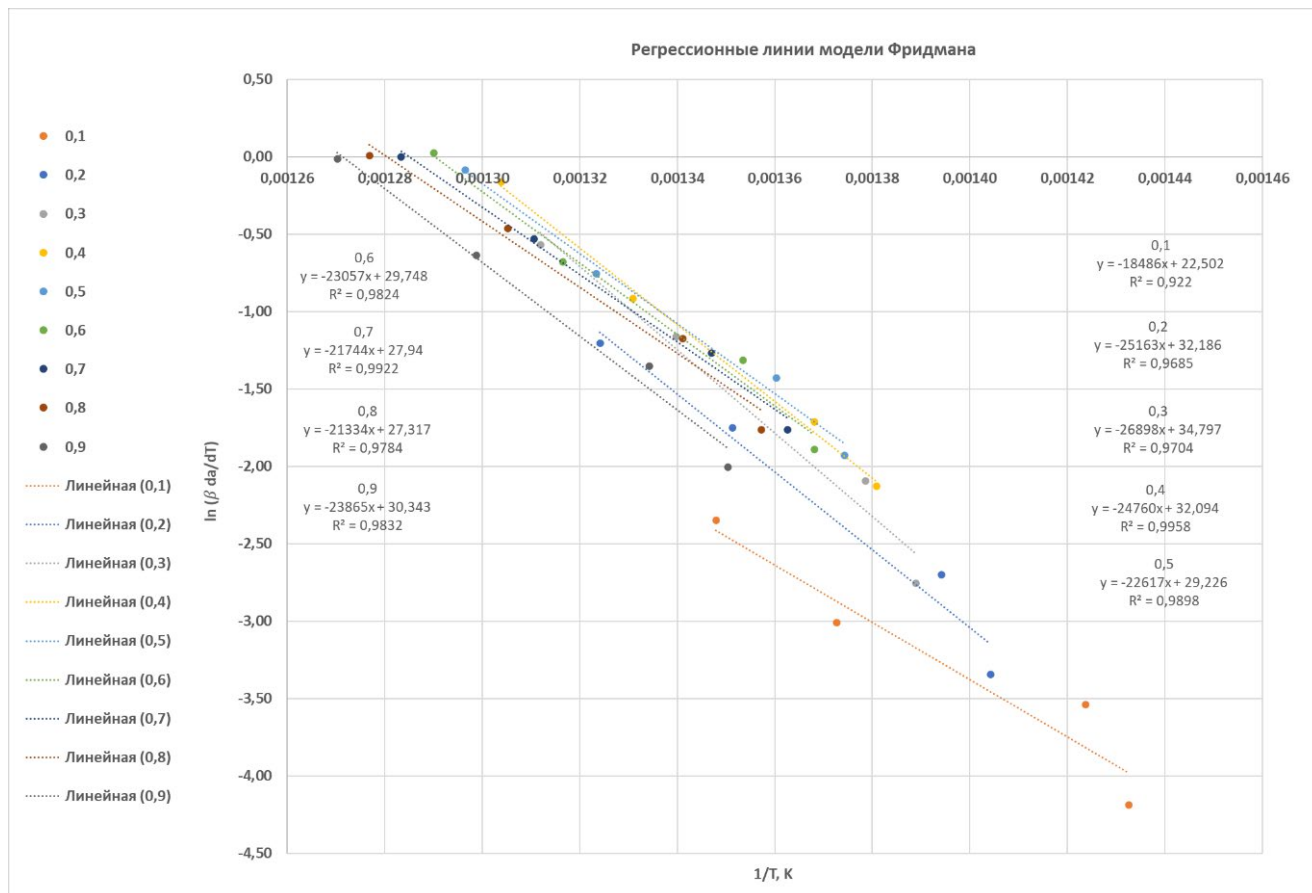


Рис. 2. Линейные регрессионные линии модели Фридмана при различных преобразованиях.
Fig. 2. Linear regression lines of the Friedman model under various transformations.

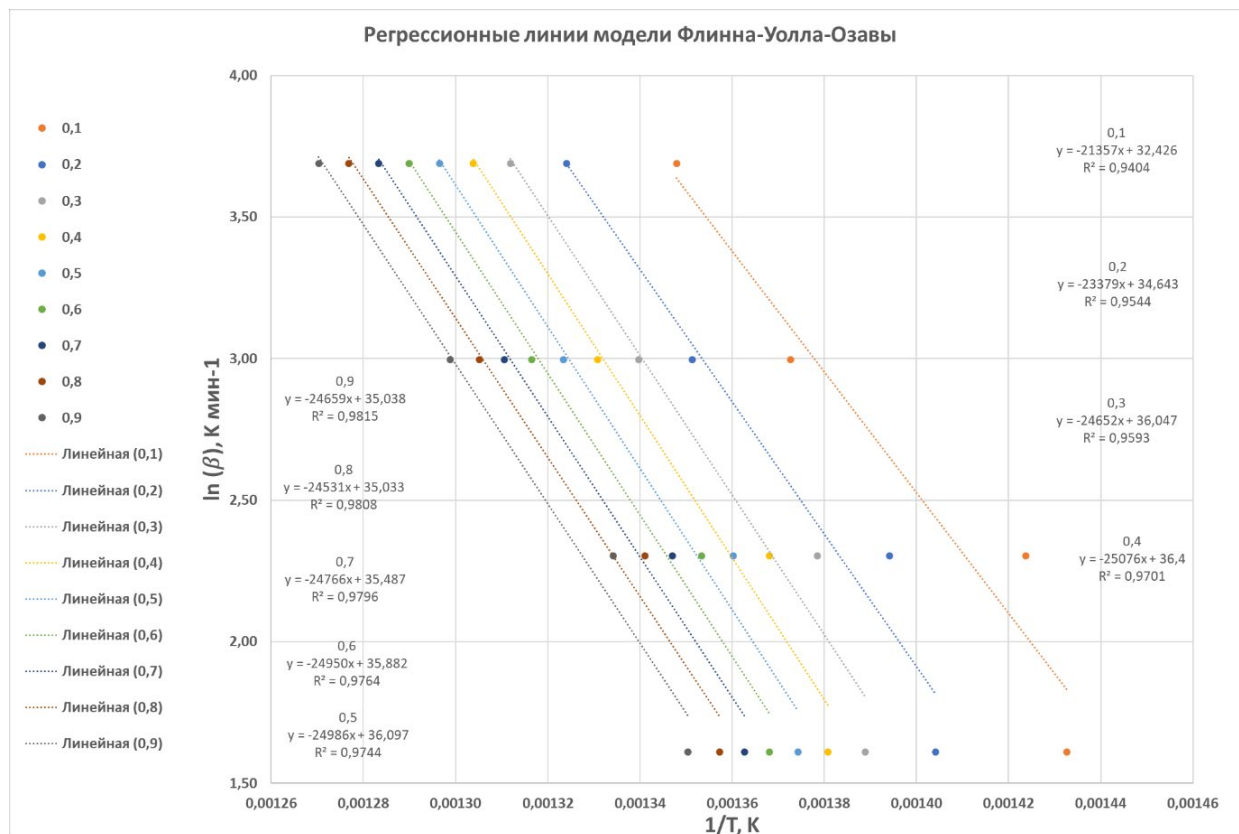


Рис. 3. Линейные регрессионные линии модели FWO при различных преобразованиях.
Fig. 3. Linear regression lines of the FWO model under various transformations.

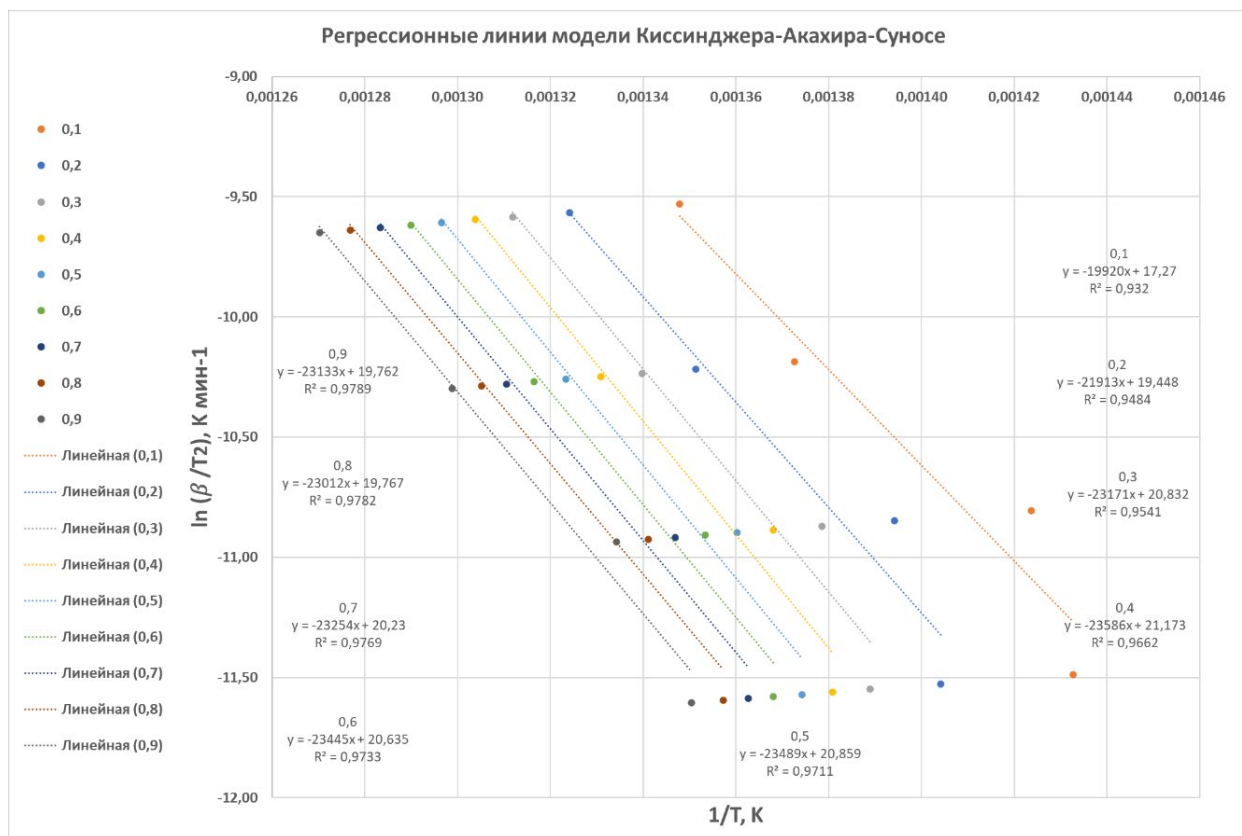


Рис. 4. Линейные регрессионные линии модели KAS при различных преобразованиях.
Fig. 4. Linear regression lines of the KAS model under various transformations.

В табл. 2 показаны значения кинетических параметров E_a и $\ln(A)$ с коэффициентом корреляции R^2 , полученные тремя изоконверсионными методами (Фридмана, Флинна-Уолла-Озава и Киссинджера-Акахира-Суносе) для различного конверсионного диапазона. Из-за различных математических формулировок и приближений результаты немного отличаются друг от друга при разных

конверсиях. Однако средние значения рассчитанных энергий активации были очень близки и находились в диапазоне от 190,23 до 191,89 кДж/моль с $R^2 > 0,9220$. Помимо прочего, полученные значения энергии активации E_a не являются зависимыми функциям конверсии и скорости нагрева, что подтверждается на рис. 5 и рис. 6.

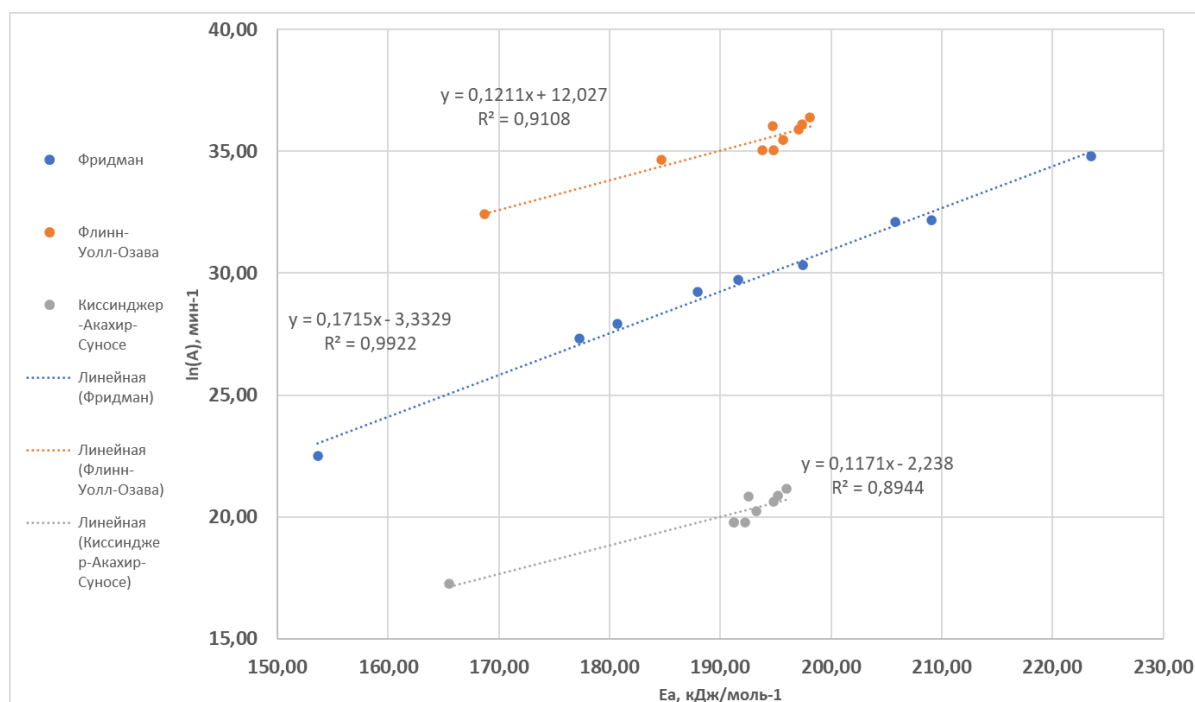


Рис. 5. Линейная зависимость предэкспоненциального множителя и конверсии.
Fig. 5. Linear dependence of the pre-exponential factor and conversion.

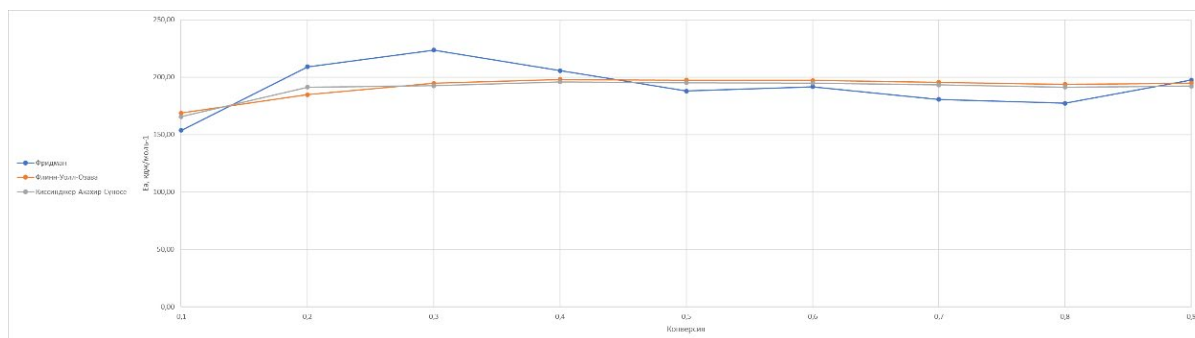


Рис. 6. Зависимость энергии активации от степени превращения для изоконверсионных методов.
Fig. 6. Dependence of activation energy on the degree of conversion for isoconversional methods.

Таблица 2

Данные для кинетического расчета и кинетические параметры термического разложения LDPE при разных конверсиях, рассчитанные изоконверсионными методами: Фридмана, Флинна-Уолла-Озава и Киссинджера-Акахира-Суносе.

Table 2

Data for kinetic calculation and kinetic parameters of thermal decomposition of LDPE at different conversions, calculated by isoconversion methods: Friedman, Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger-Akahira-Sunose.

| Степень превращения | Модель | | | | | | | | | | | |
|---------------------|--|--|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | Фридмана | | | | Флинна-Уолла-Озава | | | | Киссинджера-Акахира-Суносе | | | |
| | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{1-\alpha}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{1-\alpha}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{1-\alpha}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{1-\alpha}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]$ | $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]$ |
| 0,1 | -4,19 | -3,54 | -3,01 | -2,35 | 1,61 | 2,30 | 3,00 | 3,69 | -11,49 | - | -10,19 | - |
| 0,2 | -3,34 | -2,70 | -1,75 | -1,20 | 1,61 | 2,30 | 3,00 | 3,69 | -11,53 | - | -10,22 | - |
| 0,3 | -2,75 | -2,10 | -1,16 | -0,57 | 1,61 | 2,30 | 3,00 | 3,69 | -11,55 | - | -10,23 | - |
| 0,4 | -2,13 | -1,71 | -0,92 | -0,16 | 1,61 | 2,30 | 3,00 | 3,69 | -11,56 | - | -10,25 | - |
| 0,5 | -1,93 | -1,43 | -0,75 | -0,08 | 1,61 | 2,30 | 3,00 | 3,69 | -11,57 | - | -10,26 | - |
| 0,6 | -1,89 | -1,31 | -0,68 | 0,03 | 1,61 | 2,30 | 3,00 | 3,69 | -11,58 | - | -10,27 | - |
| 0,7 | -1,76 | -1,27 | -0,53 | 0,00 | 1,61 | 2,30 | 3,00 | 3,69 | -11,59 | - | -10,28 | - |
| 0,8 | -1,76 | -1,17 | -0,46 | 0,01 | 1,61 | 2,30 | 3,00 | 3,69 | -11,60 | - | -10,29 | - |
| 0,9 | -2,01 | -1,35 | -0,64 | -0,01 | 1,61 | 2,30 | 3,00 | 3,69 | -11,61 | - | -10,30 | - |
| | Уравнение | R^2 | $E_{app}, \text{kJ/mol}$ | $\ln A, \text{min}^{-1}$ | Уравнение | R^2 | $E_{app}, \text{kJ/mol}$ | $\ln A, \text{min}^{-1}$ | Уравнение | R^2 | $E_{app}, \text{kJ/mol}$ | $\ln A, \text{min}^{-1}$ |
| 0,1 | $y = -18486x + 22,502$ | 0,9220 | -153,62 | 22,50 | $y = -21357x + 32,426$ | 0,9404 | -168,70 | 32,43 | $y = -19920x + 17,27$ | 0,9320 | -165,54 | 17,27 |
| 0,2 | $y = -25163x + 32,186$ | 0,9685 | -209,10 | 32,19 | $y = -23379x + 34,643$ | 0,9544 | -184,68 | 34,64 | $y = -23012x + 19,767$ | 0,9484 | -191,23 | 19,77 |
| 0,3 | $y = -26898x + 34,797$ | 0,9704 | -223,52 | 34,80 | $y = -24652x + 36,047$ | 0,9593 | -194,73 | 36,05 | $y = -23171x + 20,832$ | 0,9541 | -192,55 | 20,83 |
| 0,4 | $y = -24760x + 32,094$ | 0,9958 | -205,76 | 32,09 | $y = -25076x + 36,4$ | 0,9701 | -198,08 | 36,40 | $y = -23586x + 21,173$ | 0,9662 | -196,00 | 21,17 |
| 0,5 | $y = -22617x + 29,226$ | 0,9898 | -187,95 | 29,23 | $y = -24986x + 36,097$ | 0,9744 | -197,37 | 36,10 | $y = -23489x + 20,859$ | 0,9711 | -195,19 | 20,86 |
| 0,6 | $y = -23057x + 29,748$ | 0,9824 | -191,60 | 29,75 | $y = -24950x + 35,882$ | 0,9764 | -197,09 | 35,88 | $y = -23445x + 20,635$ | 0,9733 | -194,83 | 20,64 |
| 0,7 | $y = -21744x + 27,94$ | 0,9922 | -180,69 | 27,94 | $y = -24766x + 35,487$ | 0,9796 | -195,63 | 35,49 | $y = -23254x + 20,23$ | 0,9769 | -193,24 | 20,23 |
| 0,8 | $y = -21334x + 27,317$ | 0,9784 | -177,29 | 27,32 | $y = -24531x + 35,033$ | 0,9808 | -193,78 | 35,03 | $y = -23012x + 19,767$ | 0,9782 | -191,23 | 19,77 |
| 0,9 | $y = -23865x + 30,343$ | 0,9832 | -197,49 | 30,34 | $y = -24659x + 35,038$ | 0,9815 | -194,79 | 35,04 | $y = -23133x + 19,762$ | 0,9789 | -192,24 | 19,76 |
| СРЗНАЧ | | | -191,89 | 29,57 | | | -191,65 | 35,23 | | | -190,23 | 20,03 |

Кинетический расчет методом подгонки.

Kinetic calculation by fitting method.

Если предположить, что энергия активации постоянна в определенном диапазоне температур, то ее среднее значение возможно получить аналогичным образом по тангенсу угла графика

$\ln\left(\frac{dM}{dt}\right)$ от $\frac{1}{T}$, уравнение Аррениуса, уравнение 9 и $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ от $\frac{1}{T}$ (уравнение Коутса-Редферна, уравнение 10. Значения кинетических параметров

E_A и $\ln(A)$, полученные двумя методами подгонки модели, показаны в табл. 3.

Методы подгонки модели включают механизм реакции для получения большего количества кинетических параметров. В данной работе выбран только механизм реакции первого порядка, поскольку он является наиболее подходящим и распространенным для реакции термического разложения полимеров.

Таблица 3

Кинетические параметры термического разложения LDPE при различных скоростях нагрева по методам подгонки моделей: Аррениуса и Коутса-Редферна.

Table 3

Kinetic parameters of thermal decomposition of LDPE at different heating rates using the Arrhenius and Coates-Redfern model fitting methods.

| Скорость нагрева | Модель | | | | | | | |
|------------------|------------------------|--------|----------------------|------------------------------|------------------------|--------|----------------------|------------------------------|
| | Аррениуса | | | | Коутса-Редферна | | | |
| | Уравнение | R^2 | E_{app} , кДж/моль | $\ln(A)$, мин ⁻¹ | Уравнение | R^2 | E_{app} , кДж/моль | $\ln(A)$, мин ⁻¹ |
| β_5 | $y = -25127x + 22,003$ | 0,9178 | 208,81 | 22,003 | $y = -23908x + 20,936$ | 0,9735 | 198,68 | 20,936 |
| β_{10} | $y = -24153x + 21,128$ | 0,9265 | 200,72 | 21,128 | $y = -24016x + 21,008$ | 0,9802 | 199,57 | 21,008 |
| β_{20} | $y = -23974x + 20,949$ | 0,9599 | 199,23 | 20,949 | $y = -24151x + 21,104$ | 0,9944 | 200,70 | 21,104 |
| β_{40} | $y = -23336x + 20,370$ | 0,9552 | 193,93 | 20,370 | $y = -24298x + 21,210$ | 0,9934 | 201,92 | 21,210 |
| СРЗНАЧ | | | 200,67 | 21,113 | | | 200,22 | 21,064 |

Выводы

TGA и DTG термограммы, полученные в результате термического разложения LDPE, показали схожие кривые разложения при разных скоростях нагрева. На основе кривых TGA области реакции разложения соответствуют реакции первого порядка.

В данной работе были рассмотрены подходы для получения кинетических данных на основе кривых TGA при термическом разложении LDPE (энергия активация и предэкспоненциальный множитель). Были применены три изоконверсионных метода (Фридмана, Флинна-Уолла-Озава, Киссинджера-Акахира-Суносе) и два метода подгонки модели (Коутс-Редферн и

Аррениус). Значения рассчитанных энергий активации изоконверсионных методов находятся в диапазоне от 190,23 до 191,89 кДж/моль, что немного ниже значений, полученных методами подгонки модели (методы Аррениуса 200,67 кДж/моль и Коутса-Редферна 200,22 кДж/моль). Все рассчитанные значения по всем методам являются близкими по значениям, а значение предэкспоненциального множителя $\ln(A)$, рассчитанного каждым из представленных методов, менялось в соответствии с изменением значения энергии активации, что отражено на рисунках 5 и 6 с высоким значением линейной корреляцией R^2 .

Список источников

1. Abdullahi Shagali A. and others. Fast co-pyrolysis of corncob with plastics: Evaluation of thermal behavior using deconvolution procedure, kinetic analysis and product characterization // Fuel. 2025. Vol. 381. P. 1333002.
2. Abedeen A., Hossain M.S., Rahman A.N.M.M. and others. Characterization and energy recovery of fuels from medical waste via thermal pyrolysis // Heliyon. 2025. Vol. 11. № 4. P. e425993.
3. Ai Z., Zhang W., Yang L. et al. Investigation and prediction of co-pyrolysis between oily sludge and high-density polyethylene via in-situ DRIFTS, TGA, and artificial neural network // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2022. Vol. 166. P. 1056104.

4. Altarawneh S., Al-Harashsheh M., Dodds C. et al. Thermodynamic, pyrolytic, and kinetic investigation on the thermal decomposition of polyvinyl chloride in the presence of franklinite // *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Vol. 168. P. 558 – 5695.
5. Aniśko-Michalak J., Kosmela P., Barczewski M. On the use of black tea waste as a functional filler for manufacturing self-stabilizing polyethylene composites: In-depth thermal analysis // *Industrial Crops and Products*. 2025. Vol. 223. P. 1201816.
6. Chen B., Xie D., Jiang Y. Co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene with emphasis on the fibrous tissue difference on thermal behavior and kinetics // *Science of The Total Environment*. 2024. Vol. 957. P. 1778477.
7. Enyoh C.E., Ovuoraye P.E., Rabin M.H. Thermal degradation evaluation of polyethylene terephthalate microplastics: Insights from kinetics and machine learning algorithms using non-isoconversional TGA data // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. Vol. 12. № 2. P. 1119098.
8. Guo S., Wang Z., Chen G. Co-pyrolysis characteristics of forestry and agricultural residues and waste plastics: Thermal decomposition and products distribution // *Process Safety and Environmental Protection*. 2023. Vol. 177. P. 380 – 3909.
9. Mahapatra P.M., Pradhan D., Kumar S., Panda A.K. Influence of polypropylene and high-density polyethylene on isothermal pyrolytic degradation of discarded bakelite: Kinetic analysis and batch pyrolysis studies // *Process Safety and Environmental Protection*. 2024. Vol. 191. P. 769 – 77910.
10. Najafi H., Rezaei Z., Laye, Sobati M.A. Deep insights on the Co-pyrolysis of tea stem and polyethylene terephthalate (PET): Unveiling synergistic effects and detailed kinetic modeling // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. Vol. 12. № 5. P. 11390611.
11. Natesakhawat S., Weidman J., Garcia S. et al. Pyrolysis of high-density polyethylene: Degradation behaviors, kinetics, and product characteristics // *Journal of the Energy Institute*. 2024. Vol. 116. P. 10173812.
12. Nazari M.A., Haydary J. Pyrolysis behavior of densified refuse-derived fuels (d-RDFs) via TGA: Investigating the impact of densification degree on thermal kinetics and thermodynamics // *Journal of the Energy Institute*. 2024. Vol. 115. P. 10170013.
13. Ong M.Y., Milano J., Nomanbhay S. et al. Insights into algae-plastic pyrolysis: Thermogravimetric and kinetic approaches for renewable energy // *Energy*. 2025. Vol. 314. P. 13432214.
14. Roy A., Panda S., Gupta J. Effects of interfacial interactions on structural, optical, thermal degradation properties and photocatalytic activity of low-density polyethylene/BaTiO₃ nanocomposite // *Polymer*. 2023. Vol. 276. P. 12593215.
15. Shagali A.A., Hu S., Li H. Thermal behavior, synergistic effect and thermodynamic parameter evaluations of biomass/plastics co-pyrolysis in a concentrating photothermal TGA // *Fuel*. 2023. Vol. 331. P. 12572416.
16. Stanley J., Tarani E., Ainali N.M. Thermal decomposition kinetics and mechanism of poly(ethylene 2,5-furan dicarboxylate) Nanocomposites for food packaging applications // *Thermochimica Acta*. 2024. Vol. 733. P. 17970017.
17. Tee M.Y., Wang D., Wong K.-L. Investigating waste valorization potential through the co-pyrolysis of waste activated sludge and polyethylene terephthalate: Analysis on thermal degradation behavior, kinetic properties and by-products // *Energy Conversion and Management*. 2025. Vol. 325. P. 11941218.
18. Yousef S., Eimontas J., Meile K. Co-pyrolysis of Baltic wheat straw and low-density polyethylene bags and its kinetic and thermodynamic behaviour // *Industrial Crops and Products*. 2024. Vol. 218. P. 11897019.
19. Zhang S., Yao Q., He L. Correction and validation of the Master-plots method for the thermal cracking kinetic mechanism of solvent-swollen polypropylene // *Chemical Engineering Science*. 2025. Vol. 306. P. 12130420.
20. Żukowski W., Berkowicz-Platek G., Wrona J. Thermal decomposition of polyolefins under different oxygen content. Kinetic parameters evaluation // *Energy*. 2024. Vol. 293. P. 130565

References

1. Abdullahi Shagali A. and others. Fast co-pyrolysis of corn cob with plastics: Evaluation of thermal behavior using deconvolution procedure, kinetic analysis and product characterization. *Fuel*. 2025. Vol. 381. P. 1333002.
2. Abedeen A., Hossain M.S., Rahman A.N.M.M. and others. Characterization and energy recovery of fuels from medical waste via thermal pyrolysis. *Heliyon*. 2025. Vol. 11. No. 4. P. e425993.
3. Ai Z., Zhang W., Yang L. et al. Investigation and prediction of co-pyrolysis between oily sludge and high-density polyethylene via in-situ DRIFTS, TGA, and artificial neural network. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2022. Vol. 166. P. 1056104.

4. Altarawneh S., Al-Harashsheh M., Dodds C. et al. Thermodynamic, pyrolytic, and kinetic investigation on the thermal decomposition of polyvinyl chloride in the presence of franklinite. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Vol. 168. P. 558 – 5695.
5. Aniśko-Michalak J., Kosmela P., Barczewski M. On the use of black tea waste as a functional filler for manufacturing self-stabilizing polyethylene composites: In-depth thermal analysis. *Industrial Crops and Products*. 2025. Vol. 223. P. 1201816.
6. Chen B., Xie D., Jiang Y. Co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene with emphasis on the fibrous tissue difference on thermal behavior and kinetics. *Science of The Total Environment*. 2024. Vol. 957. P. 1778477.
7. Enyoh C.E., Ovuoraye P.E., Rabin M.H. Thermal degradation evaluation of polyethylene terephthalate microplastics: Insights from kinetics and machine learning algorithms using non-isoconversional TGA data. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. Vol. 12. No. 2. P. 1119098.
8. Guo S., Wang Z., Chen G. Co-pyrolysis characteristics of forestry and agricultural residues and waste plastics: Thermal decomposition and products distribution. *Process Safety and Environmental Protection*. 2023. Vol. 177. P. 380 – 3909.
9. Mahapatra P.M., Pradhan D., Kumar S., Panda A.K. Influence of polypropylene and high-density polyethylene on isothermal pyrolytic degradation of discarded bakelite: Kinetic analysis and batch pyrolysis studies. *Process Safety and Environmental Protection*. 2024. Vol. 191. P. 769 – 77910.
10. Najafi H., Rezaei Z. Laye, Sobati M.A. Deep insights on the Co-pyrolysis of tea stem and polyethylene terephthalate (PET): Unveiling synergistic effects and detailed kinetic modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. Vol. 12. No. 5. P. 11390611.
11. Natesakhawat S., Weidman J., Garcia S. et al. Pyrolysis of high-density polyethylene: Degradation behaviors, kinetics, and product characteristics. *Journal of the Energy Institute*. 2024. Vol. 116. P. 10173812.
12. Nazari M.A., Haydari J. Pyrolysis behavior of densified refuse-derived fuels (d-RDFs) via TGA: Investigating the impact of densification degree on thermal kinetics and thermodynamics. *Journal of the Energy Institute*. 2024. Vol. 115. P. 10170013.
13. Ong M.Y., Milano J., Nomanbhay S. et al. Insights into algae-plastic pyrolysis: Thermogravimetric and kinetic approaches for renewable energy. *Energy*. 2025. Vol. 314. P. 13432214.
14. Roy A., Panda S., Gupta J. Effects of interfacial interactions on structural, optical, thermal degradation properties and photocatalytic activity of low-density polyethylene/BaTiO₃ nanocomposite. *Polymer*. 2023. Vol. 276. P. 12593215.
15. Shagali A.A., Hu S., Li H. Thermal behavior, synergistic effect and thermodynamic parameter evaluations of biomass/plastics co-pyrolysis in a concentrating photothermal TGA. *Fuel*. 2023. Vol. 331. P. 12572416.
16. Stanley J., Tarani E., Ainali N.M. Thermal decomposition kinetics and mechanism of poly(ethylene 2,5-furan dicarboxylate) Nanocomposites for food packaging applications. *Thermochimica Acta*. 2024. Vol. 733. P. 11970017.
17. Tee M.Y., Wang D., Wong K.-L. Investigating waste valorization potential through the co-pyrolysis of waste activated sludge and polyethylene terephthalate: Analysis on thermal degradation behavior, kinetic properties and by-products. *Energy Conversion and Management*. 2025. Vol. 325. P. 11941218.
18. Yousef S., Eimontas J., Meile K. Co-pyrolysis of Baltic wheat and low-density polyethylene bags and its kinetic and thermodynamic behavior. *Industrial Crops and Products*. 2024. Vol. 218. P. 11897019.
19. Zhang S., Yao Q., He L. Correction and validation of the Master-plots method for the thermal cracking kinetic mechanism of solvent-swollen polypropylene. *Chemical Engineering Science*. 2025. Vol. 306. P. 12130420.
20. Żukowski W., Berkowicz-Płatek G., Wrona J. Thermal decomposition of polyolefins under different oxygen content. Kinetic parameters evaluation. *Energy*. 2024. Vol. 293. P. 130565

Информация об авторе

Карасев Р.А., аспирант, Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, roman_karasyov@mail.ru

Karasev R.A., Postgraduate Student, Dostoevsky Omsk State University, roman_karasyov@mail.ru