

На правах рукописи

Мохамед

Хандави Мохамад Кораием Мохамад

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ
МЕТОДОМ КИСЛОРОДНОЙ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ**

01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2021 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (ФГАОУ ВО «СПбПУ»).

Научный руководитель: **Снегирёв Александр Юрьевич**, д.т.н., доцент, профессор Высшей школы прикладной математики и вычислительной физики ФГАОУ ВО «СПбПУ», г. Санкт-Петербург

Официальные оппоненты: **Яновский Леонид Самойлович**, д.т.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий лабораторией горения в высокоскоростных потоках Института проблем химической физики РАН, Московская область, г. Черноголовка

Гурьянов Александр Игоревич, д.т.н., доцент, декан факультета авиадвигателестроения ФГБОУ ВО РГТУ имени П. А. Соловьева, г. Рыбинск

Косой Аркадий Анцельевич, к.т.н., Генеральный директор ООО «Химинформ», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «17» декабрь 2021 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета У 01.04.14 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: Санкт-Петербург, 195251, Политехническая ул., 29, Механический корп., ауд. 14.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан «___» 2021 г.

Учёный секретарь
Диссертационного совета У 01.04.14



Гусаков Андрей Александрович,
д. т. н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последние десятилетия имеет место быстрый и устойчивый рост количества пластиковых отходов, подвергаемых термической переработке путём сжигания с целью получения тепловой энергии или в ходе бескислородного пиролиза (в том числе каталитического) с целью получения жидкого и газообразного топлива. При проектировании экономически эффективного и экологически безопасного оборудования для термической переработки пластиковых отходов требуется решение теплофизических задач, нацеленных на оптимизацию времени пребывания полимеров в реакторе, снижение температуры пиролиза, обеспечение совместимости и учёт возможного взаимодействия между компонентами смеси, выбор надлежащих катализаторов и оптимизация их количества. Необходимость выявления и количественного описания возможного взаимодействия между полимерами при их совместном термическом разложении в смесях, систематического исследования и сравнения эффективности катализаторов, используемых для интенсификации термической переработки пластиковых отходов, а также использования возможностей метода кислородной микрокалориметрии обуславливает актуальность данной работы.

Степень разработанности темы исследования. Проектирование и оптимизация технологий термической переработки пластиковых отходов базируется в основном на практическом опыте работы существующего оборудования. Экспериментальные и теоретические исследования термохимической устойчивости, кинетики термического и термокаталитического разложения полимеров ведутся в ряде российских научных организаций, в том числе ИПХФ РАН, ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова, ИТФ СО РАН им. С.С. Кутателадзе, АО «Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского» и др., а также многочисленных зарубежных исследовательских центрах и университетах.

Несмотря на то, что возможность химического взаимодействия разных полимеров при их совместном термическом разложении часто упоминается в литературе, выводы о значимости такого взаимодействия применительно к одним и тем же полимерам противоречивы. В литературе не представлены количественные индикаторы степени такого взаимодействия. Влияние возможного взаимодействия разных полимеров при их совместном термическом разложении на теплоту сгорания летучих, массу коксового остатка и характерные температуры пиролиза не изучены. В существующей литературе имеются значительные противоречия в заключениях об эффективности катализаторов, широко используемых на практике.

Микромасштабные исследования термического и термокаталитического разложения полимеров, преобладающих в составе промышленных и бытовых отходов, выполняются почти исключительно термогравиметрическим методом. Возможности метода кислородной микрокалориметрии, который позволяет получить дополнительную информацию о калорийности газофазных продуктов термического разложения полимеров, для решения указанных задач до сих пор не использовались.

Цель и задачи. Целью работы является получение новых количественных данных о

кинетики термического разложения смесей полимеров и об эффективности двух практически важных катализаторов. Для достижения указанной цели решены следующие **задачи**:

1. Адаптация метода кислородной микрокалориметрии для исследования совместного термического разложения полимеров в смесях и для анализа влияния катализаторов на пиролиз полимеров.

2. Выполнение измерений для парных и тройных смесей полимеров, преобладающих в составе пластиковых отходов, при нескольких скоростях нагрева. Обработка и анализ результатов измерений.

3. Сравнение результатов измерений для смесей полимеров со средневзвешенными величинами, полученными для индивидуальных полимеров с учётом их массовых долей. Выявление неаддитивности и сравнение её со статистической неопределённостью измерений.

4. Формулировка количественных индикаторов неаддитивности результатов измерений для смесей полимеров. Классификация степеней взаимодействия компонентов в зависимости от значений указанных индикаторов.

5. Выполнение измерений для смесей полимеров, преобладающих в составе пластиковых отходов, с двумя практически важными катализаторами (ZSM-5 и MgO) при нескольких скоростях нагрева и разных концентрациях катализатора. Обработка и анализ результатов измерений.

6. Получение зависимостей характеристик пиролиза полимеров от массовой доли катализаторов и определение оптимальной массовой доли катализатора.

7. Сравнительный анализ эффективности ZSM-5 и MgO при их использовании совместно с полимерами, преобладающими в составе пластиковых отходов.

8. Построение упрощённых формально-кинетических моделей термического разложения многокомпонентных смесей полимеров, а также смесей полимеров с катализаторами, определение эффективных кинетических параметров.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Выявлена возможность синергетического эффекта при совместном пиролизе полимеров в смесях. Установлено, что взаимодействие может носить как стабилизирующий, так и дестабилизирующий характер и приводить как к увеличению, так и снижению температуры пиролиза.

2. Сформулированы количественные индикаторы степени взаимодействия полимеров и предложена классификация взаимодействия полимеров при их совместном термическом разложении в зависимости от характера и степени взаимодействия.

3. Установлена зависимость характеристик пиролиза полимеров (полиэтилен низкой и высокой плотности, полипропилен, полистирол, полиметилметакрилат, полиэтилентерефталат, поликарбонат, поливинилхлорид) от массовой доли катализаторов ZSM-5 и MgO. Определена оптимальная массовая доля катализатора.

4. Предложена классификация степени влияния катализаторов ZSM-5 и MgO на термическое разложение полимеров в зависимости от вызванного катализатором смещения

температурного интервала пиролиза. Выявлены категории сильного, значительного, слабого и незначительного влияния катализаторов, а также показана возможность их ингибирующего влияния.

5. Построены формально-кинетические модели термического разложения смеси полимеров, преобладающих в промышленных и бытовых пластиковых отходах, а также смесей полимеров с катализаторами и определены эффективные кинетические параметры.

6. Метод кислородной микрокалориметрии впервые использован для исследования синергетического эффекта при совместном пиролизе полимеров в смесях и для анализа эффективности катализаторов на разложение полимерных материалов.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается в выявлении новых закономерностей термического разложения практически важных полимерных материалов, в том числе – возможности синергетического взаимодействия компонентов в смеси полимеров, а также в выявлении области применимости глобальной одностадийной формально-кинетической модели. Часть работ выполнена в рамках гранта РФФ 16-49-02017.

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные результаты могут быть использованы для расчёта пиролиза и горения пластиковых отходов при их термической переработке с целью обеспечения эффективности и безопасности оборудования.

Объект и методы исследования. Объектом исследования является термическое разложение полимеров, преобладающих в составе промышленных и бытовых отходов: полиэтилен низкой и высокой плотности, полипропилен, полистирол, полиметилметакрилат, полиэтилентерефталат, поликарбонат, поливинилхлорид. Рассматривается термическое разложение парных и тройных (экспериментально и теоретически) и многокомпонентных (теоретически) смесей полимеров, а также парных смесей каждого полимера с катализаторами ZSM-5 и MgO (при массовых долях катализатора от 0 до 0.3). Измерения выполняются методом кислородной микрокалориметрии при нескольких скоростях нагрева. По результатам измерений вычисляются интегральные характеристики (теплота сгорания летучих, характерные температуры пиролиза, реакционная теплоёмкость, массовая доля коксового остатка), индикаторы неаддитивности термического разложения смесей, строится формально-кинетическая модель и определяются эффективные кинетические параметры.

Достоверность полученных результатов проверяется на основании сравнения с ранее опубликованными экспериментальными данными других авторов.

Соответствие паспорту специальности. Диссертация соответствует следующим пунктам Паспорта научной специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника»: п. 1. Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния; п.7. Экспериментальные и теоретические исследования процессов совместного переноса тепла и массы в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси.

Положения, выносимые на защиту.

1. Синергетический эффект взаимодействия полимеров при их совместном термическом разложении в смесях, который может носить как стабилизирующий, так и дестабилизирующий характер и приводить к увеличению или снижению температуры пиролиза.

2. Количественные индикаторы характера и степени взаимодействия полимеров при их совместном термическом разложении и классификация взаимодействия полимеров на основе указанных индикаторов.

3. Новые данные о зависимости характеристик пиролиза полимеров (полиэтилен низкой и высокой плотности, полипропилен, полистирол, полиметилметакрилат, полиэтилентерефталат, поликарбонат, поливинилхлорид) от массовой доли катализаторов ZSM-5 и MgO.

4. Классификация степени влияния катализаторов ZSM-5 и MgO на термическое разложение полимеров в зависимости от вызванного катализатором смещения температурного интервала пиролиза. Демонстрация сильного, значительного, слабого и незначительного влияния катализаторов, а также возможности их ингибирующего влияния.

5. Новые формально-кинетические модели термического разложения смеси полимеров, преобладающих в промышленных и бытовых пластиковых отходах, а также для смесей полимеров с катализаторами (с соответствующими кинетическими параметрами).

6. Методика применения кислородной микрокалориметрии для исследования синергетического эффекта при совместном пиролизе полимеров в смесях и для анализа эффективности катализаторов на разложение полимерных материалов.

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследования (совместно с руководителем), выполнении измерений методом кислородной микрокалориметрии, анализе и интерпретации результатов, написании статей (совместно с соавторами) и представлении результатов работы на профильных научных конференциях.

Апробация результатов Результаты работы представлены и обсуждались на: 23-й Школе-семинаре под руководством акад. А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепло-массообмена в энергетических установках» (24-28 мая 2021 г., Екатеринбург, Россия) – диплом за лучшую работу; Всероссийской научной конференции «XI Семинар ВУЗов по теплофизике и энергетике» (Санкт-Петербург, Россия, 21-23 октября 2019 г.); 9-м Международном семинаре по опасностям пожаров и взрывов (ISFEN9, г. Санкт-Петербург, Россия, 21-26 апреля 2019 г.); 7-й Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-7, г. Москва, Россия, 22-26 октября 2018 г.), Неделе науки СПбПУ (г. Санкт-Петербург, Россия, 2018 г.).

Основные результаты опубликованы в 6 печатных работах, в том числе 3 из базы данных Scopus, 2 из базы данных WoS, 2 статьи в журналах Q1.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и библиографического списка, содержащего 76 наименований. Текст диссертации изложен на 117 страницах, содержит 39 рисунков и 12 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы его цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, и перечислены положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит статистические данные по производству, обращению с пластиковыми отходами и их утилизации, описание существующих методов термического анализа и принципа кислородной калориметрии, а также обзор исследований термического разложения смесей полимеров и термокаталитическому разложению полимерных материалов. Показано, что как в мире в целом, так и в наиболее развитых странах имеет место рост количества пластиковых отходов, сжигаемых с целью получения тепловой энергии, причём как в абсолютном выражении, так и для доли собираемых отходов. Помимо сжигания, применяются технологии газификации и бескислородного пиролиза (в том числе каталитического). Исследования термического разложения микромасштабных образцов смесей полимерных материалов и полимеров в присутствии катализаторов выполнялись методами термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), в то время как метод кислородной микрокалориметрии (КМК) для указанных целей ранее не применялся. Метод КМК основан на том, что теплота сгорания широкого круга практически важных материалов пропорциональна количеству потребляемого кислорода при горении (примерно 13.1 кДж/кг O₂).

Обзор литературы показывает, что возможность химического взаимодействия разных полимеров при их совместном термическом разложении часто упоминается в литературе. Однако теоретическое описание такого взаимодействия к настоящему времени отсутствует, а выводы о значимости такого взаимодействия применительно к одним и тем же полимерам противоречивы и не всегда убедительны из-за отсутствия сравнения со статистической неопределённостью измерений. В литературе не представлены количественные индикаторы степени такого взаимодействия и его направленности (в сторону стабилизации или дестабилизации компонентов). Количественной мерой возможного взаимодействия разных полимеров в смеси при их совместном пиролизе является отклонение измеренных скоростей убыли массы (и удельной мощности тепловыделения при окислении летучих) для смеси от взвешенной по массе компонентов суммы соответствующих величин для отдельных компонентов смеси. Влияние возможного взаимодействия разных полимеров при их совместном термическом разложении на теплоту сгорания летучих, массу коксового остатка, характерные температуры пиролиза и реакционную теплоёмкость до выполнения данной работы не исследовалось.

Несмотря на обилие публикаций с результатами макро- и микроскопических (термоаналитических) исследований термического разложения практически важных полимеров в присутствии широко используемых катализаторов ZSM-5¹ и MgO, количественные данные об эффективности этих катализаторов неполны и часто противоречивы. Необходимо рассмотреть более широкий круг полимеров, которые входят в состав пластиковых отходов, сравнить

¹ Zeolite Socony Mobil-5, химическая формула Na_nAl_nSi_{96-n}O₁₉₂·16H₂O (0 < n < 27).

действие разных катализаторов на каждый из указанных полимеров и (при наличии каталитического эффекта) оценить оптимальную концентрацию катализатора.

Для построения кинетической модели, пригодной для широкого диапазона скоростей нагрева, нужно использовать результаты измерений, выполненных при нескольких скоростях нагрева. Обзор предыдущих публикаций показывает, что данное требование выполняется достаточно редко. Требуется применение такого метода определения формально-кинетических параметров и построения кинетической модели, который опирается на результаты термоаналитических измерений при нескольких скоростях нагрева и использует корректную конверсионную функцию, согласованную с результатами измерений.

Во **второй** главе приводится подробное описание метода кислородной микрокалориметрии, экспериментальной установки, а также методики измерений и обработки результатов. Термическое разложение исследуемого образца, помещённого в керамический тигель, протекает в условиях нагрева с заданной скоростью роста температуры в потоке инертного газа (аналогично методу ТГА). Газообразные продукты разложения поступают в камеру сгорания, где смешиваются с кислородом и полностью окисляются. В ходе эксперимента непрерывно измеряется скорость поглощения кислорода при окислении летучих. Измеренный сигнал синхронизируется с динамикой роста температуры образца с учётом времени перемещения газовой смеси вдоль камеры сгорания. Окисление летучих происходит при избытке кислорода (это обеспечивается выбором максимальных значений массы образца и скорости нагрева). Регистрируемая прибором удельная мощность тепловыделения равна $\dot{q} = -\Delta q_{O_2} \dot{m}_{O_2} / m_0 = -\Delta q_{O_2} \sigma_{O_2} \dot{m} / m_0 = -\Delta q \dot{m} / m_0$, где m_0 – начальная масса образца, σ_{O_2} – массовый стехиометрический коэффициент по кислороду (масса кислорода, соответствующая полному окислению единицы массы летучих), \dot{m} – скорость убыли массы материала, $\Delta q_{O_2} \sigma_{O_2} = \Delta q$ – теплота сгорания летучих. Примеры результатов измерений для полимеров, исследованных в данной работе, показаны на Рис. 1.

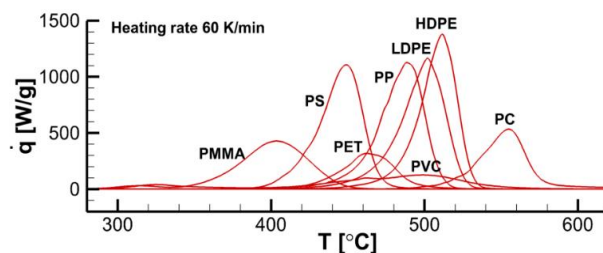


Рис. 1. Результаты измерений методом КМК для полимеров, рассматриваемых в данной работе, при скорости нагрева 60 К/мин. Каждая линия соответствует среднему для нескольких измерений после вычитания базовой линии

Измеренная методом КМК зависимость мощности тепловыделения от времени характеризует динамику термического разложения материала при выполнении трёх условий: 1) летучие полностью окисляются (обеспечивается избытком кислорода, высокой температурой в камере сгорания и достаточным временем пребывания реагентов в камере сгорания);

2) измеряемый сигнал синхронизован с температурой образца с учётом времени пребывания реагентов в камере сгорания (это предусмотрено конструкцией прибора); 3) состав летучих и теплота их сгорания слабо изменяется по мере разложения материала (это справедливо для всех рассматриваемых полимеров, кроме ПВХ). При выполнении этих условий методы построения кинетической модели термического разложения по результатам методов КМК и ТГА аналогичны.

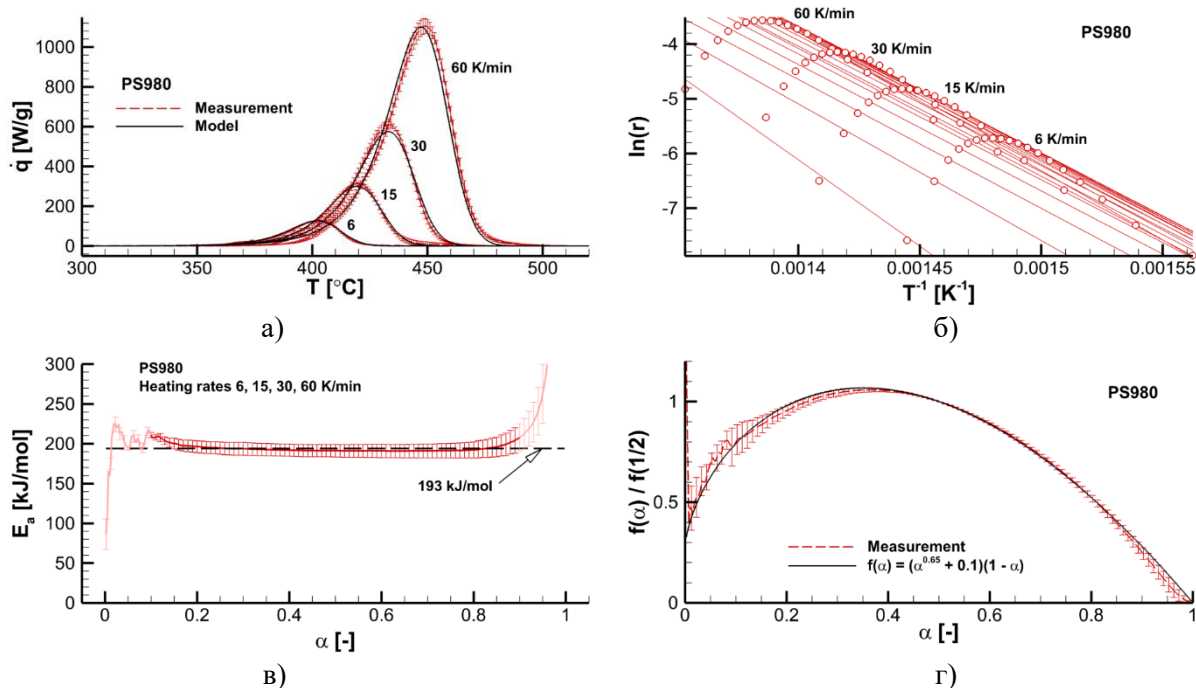


Рис. 2. Определение кинетических параметров по результатам измерений для PS980 при четырёх скоростях нагрева: а) – измеренные и расчётные зависимости $\dot{q}(T)$; б) – зависимости $\ln \dot{r}$ от $1/T$; в) – зависимость $E_a(\alpha_i)$; г) – зависимость $f(\alpha)/f(1/2)$ (результаты измерений и аппроксимация)

В данной работе рассматривается кинетическая модель одностадийной реакции, скорость которой имеет вид: $\dot{r} = d\alpha/dt = Af(\alpha)\exp(-E_a/\mathcal{R}T)$. Эффективная энергия активации E_a , предэкспоненциальный множитель A и конверсионная функция $f(\alpha)$ (kinetic triplet) определяются с помощью трёхэтапного алгоритма, разработанного в работах^{2, 3, 4}. Данная методика использует зависимости $\dot{q}(T)$ при нескольких (не менее двух) скоростях нагрева. На первом этапе с помощью изоконверсионного метода Фридмана вычисляется зависимость эффективной энергии активации E_a от глубины превращения α . В модели используется значение E_a , осреднённое в интервале глубины превращения от 0.1 до 0.9. На втором этапе по

² A.Yu. Snegirev, V.V. Talalov, V.V. Stepanov, J.N. Harris. Formal kinetics of polystyrene pyrolysis in non-oxidizing atmosphere. *Thermochim. Acta* 548 (2012) 17–26.

³ A.Yu. Snegirev. Generalized approach to model pyrolysis of flammable materials. *Thermochim. Acta* 590 (2014) 242–250.

⁴ A.Yu. Snegirev, V.A. Talalov, V.V. Stepanov, O.P. Korobeinichev, I.E. Gerasimov, A.G. Shmakov. Autocatalysis in thermal decomposition of polymers. *Polym. Degrad. Stab.* 137 (2017) 151–161.

экспериментальным зависимостям $T(\alpha)$ и $\dot{r}(\alpha)$ строится зависимость $Af(\alpha) = \dot{r}(\alpha)\exp(E_a/(\mathcal{R}T(\alpha)))$, в которой конверсионная функция аппроксимируется следующим выражением: $f(\alpha) = (1-\alpha)^n(\alpha^m + \alpha_*)$. Наконец, на третьем этапе пиковые значения скорости реакции \dot{r}_p , температуры T_p и глубины превращения α_p используются для вычисления предэкспоненциального множителя $A = \dot{r}_p \exp(E_a/(\mathcal{R}T_p))/f(\alpha_p)$. Адекватность кинетической модели⁵ проверяется сравнением результатов численного решения системы уравнений

$$\frac{dT}{dt} = \beta, \quad T(0) = T_0, \quad (1)$$

$$\dot{q} = \overline{\Delta q'} \frac{d\alpha}{dt} = \overline{\Delta q'} Af(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R}T}\right), \quad \alpha(0) = 0. \quad (2)$$

с результатами измерений методом КМК. Пример такого сравнения показан на Рис. 2 (а).

В данной работе рассматриваются полимеры, составляющие основную часть пластиков в промышленных и бытовых отходах: полиэтилена низкой и высокой плотности, полипропилен, два вида полистирола, полиметилметакрилат, полиэтилентерефталат, поликарбонат и поливинилхлорид.

Третья глава посвящена изучению термического разложения смесей полимеров. Частицы полимерного материала измельчались (за исключением порошков) и смешивались вручную. Большие частицы с массой около 5 мг разрезались на 12-18 частей как показано на Рис. 3 (а, б). Перед выполнением измерений малые частицы вручную перемешивались в тигле. Влияние размера частиц на результаты измерений показано на Рис. 3 (в). Влияние размера частиц оказалось несущественным благодаря тому, что при нагреве полимеры плавятся и смешиваются до того, как начинается пиролиз. Вместе с результатами измерений для смеси полимеров на Рис. 3 (в) показана средневзвешенная зависимость, полученная с учётом массовых долей и данных для пиролиза чистых компонентов. Сравнение этих данных показывает, что имеет место отличие, значительно превосходящее как статистическую неопределённость измерений, так и возможную погрешность, обусловленную неравномерностью распределения температуры в образце. Это доказывает наличие взаимодействия между компонентами смеси в ходе их совместного термического разложения и последующего окисления летучих.

В данной работе изучен совместный пиролиз полимеров в бинарных и тройных смесях. Бинарные смеси имеют в своём составе 20, 40, 50, 60 и 80% массы каждого компонента. В тройной смеси HDPE+PS1.2+PC массовые доли всех компонентов одинаковы и равны 1/3.

Если пиролиз компонентов и окисление летучих протекают *независимо* (взаимодействие отсутствует как твёрдой, так и в газовой фазе), то удельная мощность тепловыделения смеси *аддитивна* по отношению к вкладам каждого компонента:

$$\dot{q} = \frac{1}{m_0} \sum_i \dot{m}_i \Delta \dot{q}_i = \frac{1}{m_0} \sum_i m_{0,i} \dot{q}_i = \sum_i y_{0,i} \dot{q}_i, \quad (3)$$

⁵ При обработке экспериментальных данных использовано программное обеспечение, разработанное А.Ю. Снегирёвым.

где $y_{0,i} = m_{0,i}/m_0$ – массовая доля компонентов в исходном образце, $m_0 = \sum_i m_{0,i}$ – начальная масса образца. Равенство (3) показывает, что удельная мощность тепловыделения невзаимодействующих компонентов определяется как средневзвешенная величина, вычисленная с учётом массовых долей компонентов. Отклонение зависимости $\dot{q}(T)$, измеренной для смеси, от средневзвешенной зависимости (3) рассматривается в данной работе как количественная мера взаимодействия компонентов при их совместном пиролизе.

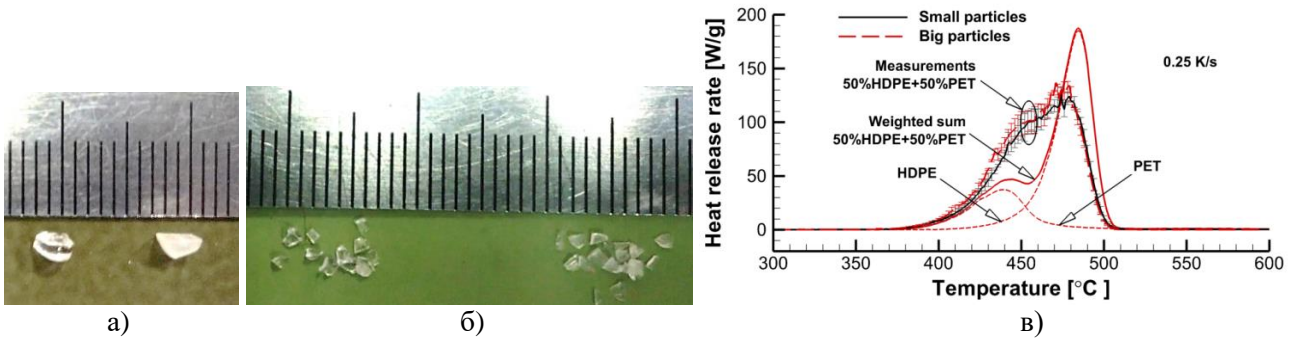


Рис. 3. Образцы HDPE и PET, масса около 5 мг: а) – большие частицы; б) – малые частицы (перемешиваются в тигле вручную); в) – результаты измерений методом КМК, выполненные при скорости нагрева 15 К/мин с большими и малыми частицами (вертикальные планки показывают стандартное отклонение в нескольких экспериментах)

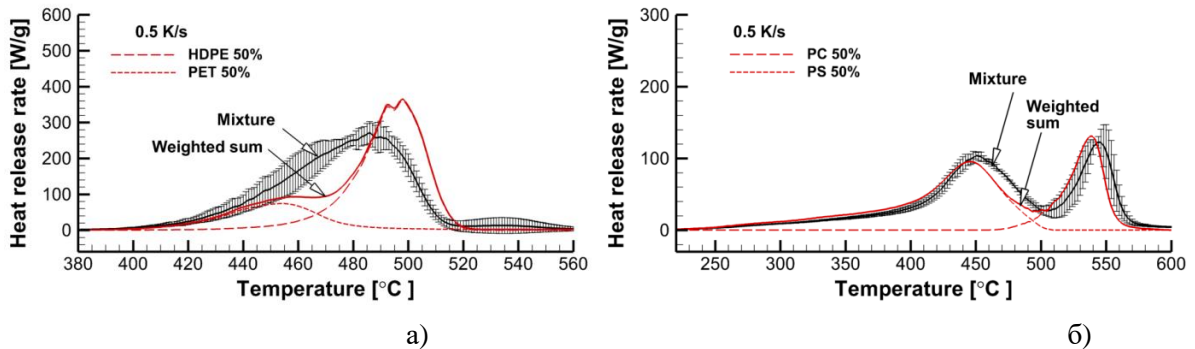


Рис. 4. Зависимость $\dot{q}(T)$, измеренная методом КМК, для бинарной смеси (сплошные линии с вертикальными планками), вклады отдельных компонентов $y_{0,i}\dot{q}_i(T)$ (пунктир) и взвешенная сумма вкладов отдельных компонентов $\sum_i y_{0,i}\dot{q}_i$ (сплошные линии без планок) при скорости нагрева 30 К/мин. Вертикальные планки соответствуют стандартным отклонениям для нескольких измерений. а) – смесь HDPE+PET; б) – смесь PC+PS

Для того, чтобы количественно охарактеризовать степень взаимодействия компонентов, использованы следующие индикаторы. В качестве меры неаддитивности зависимостей скорости реакции от температуры используется интеграл $\zeta = \langle \Delta q \rangle^{-1} \int_{T_0}^{T_{\max}} |\dot{q}_{mixt} - \dot{q}_{add}| dT$ где \dot{q}_{add} – средневзвешенная удельная мощность тепловыделения, вычисленная с учётом массовых долей компонентов и мощностей тепловыделения, измеренных для чистых полимеров, и $\langle \Delta q \rangle = \left(\int_{T_0}^{T_{\max}} (\dot{q}_{add} + \dot{q}_{mixt}) dT \right) / 2$. В качестве меры неаддитивности для интегральных величин (теплота сгорания, массовая доля кокса, характерная температура, реакционная теплоёмкость)

используется величина $\lambda = (\Psi_{mixt} - \Psi_{add}) / \langle \Psi \rangle$, где $\Psi_{add} = y_{0,1}\Psi_1 + (1 - y_{0,1})\Psi_2$ и $\langle \Psi \rangle = (y_{0,1}(1 - y_{0,1}))^{1/2} (\Psi_1 + \Psi_2)$. Отметим, что для бинарных смесей с равными массовыми долями компонентов $(y_{0,1}(1 - y_{0,1}))^{1/2} = 1/2$. Возможное взаимодействие компонентов приводит к ускорению или замедлению пиролиза по сравнению с правилом аддитивности. Ускорение (замедление) пиролиза сопровождается смещением зависимости в сторону более низких (высоких) температур. Данный эффект характеризуется изменением медианной температуры пиролиза $T_{50\%}$, соответствующей глубине превращения 50%. Пример сильного ускорения пиролиза в смеси приведён на Рис. 4 (а), а пример слабого замедления – на Рис. 4 (б). В данной работе выделены три группы с разной степенью взаимодействия компонентов при их совместном пиролизе (см. Табл. 1).

Табл. 1. Классификация смесей по типу взаимодействия компонентов

Смесь	Влияние на пиролиз	ζ	$T_{50\%}$, °C,	$T_{50\%}$, °C,	$\Delta T_{50\%}$,
			смесь	взвешенная сумма	К
0.5 K/s					
Сильное взаимодействие					
HDPE-PS1.2	Ускорение	0.69	461	477	-16
HDPE-PS1.2-PC	Ускорение	0.51	473	488	-15
HDPE-PEТ	Ускорение	0.5	477	490	-13
PMMA-PVC	Замедление	0.52	419	403	16
Умеренное взаимодействие					
HDPE-PC	Ускорение	0.42	493	500	-7
HDPE-PP	Ускорение	0.3	477	482	-5
Слабое взаимодействие					
HDPE-PVC	Замедление	0.27	496	491	5
PC-PS1.2	Замедление	0.26	464	454	10
HDPE-LDPE	Нет	0.08	489	489	0

Интегральные характеристики пиролиза и горения бинарных смесей нескольких полимеров с HDPE представлены на Рис. 5. Как показано на Рис. 5 (а), теплота сгорания $\overline{\Delta q'}$ изменяется пропорционально массовым долям компонентов и, следовательно, является аддитивной величиной (в пределах статистической неопределённости) несмотря на возможность значительного взаимодействия между компонентами в ходе их термического разложения. Аналогичный вывод можно сделать для массовой доли углистого остатка (Рис. 5 (б)). В соответствии с определением, реакционная теплоёмкость не является аддитивной величиной (Рис. 5 (в)).

Кинетическая модель пиролиза смеси может быть построена по данным для чистых полимеров только если взаимодействие компонентов незначительно. Если указанное взаимодействие существенно, то для термического разложения смеси требуется специальная модель. В данном разделе для описания термического разложения смесей HDPE другими полимерами

используется формально-кинетическая модель на основе одностадийной глобальной реакции с эффективной энергией активации, зависящей от глубины превращения. В данной работе не выявлена однозначная зависимость осреднённой по глубине превращения эффективной энергии активации пиролиза смесей от их состава. В то же время, если стадии разложения компонентов разделены по температуре, то эффективная энергия активации разложения смеси соответствует энергии активации данного компонента в своём температурном диапазоне. Это показано на Рис. 6, где эффективная энергия активации разложения смеси в начале процесса оказывается близкой к энергии активации разложения PET, а затем увеличивается и стабилизируется на уровне, характерном для HDPE.

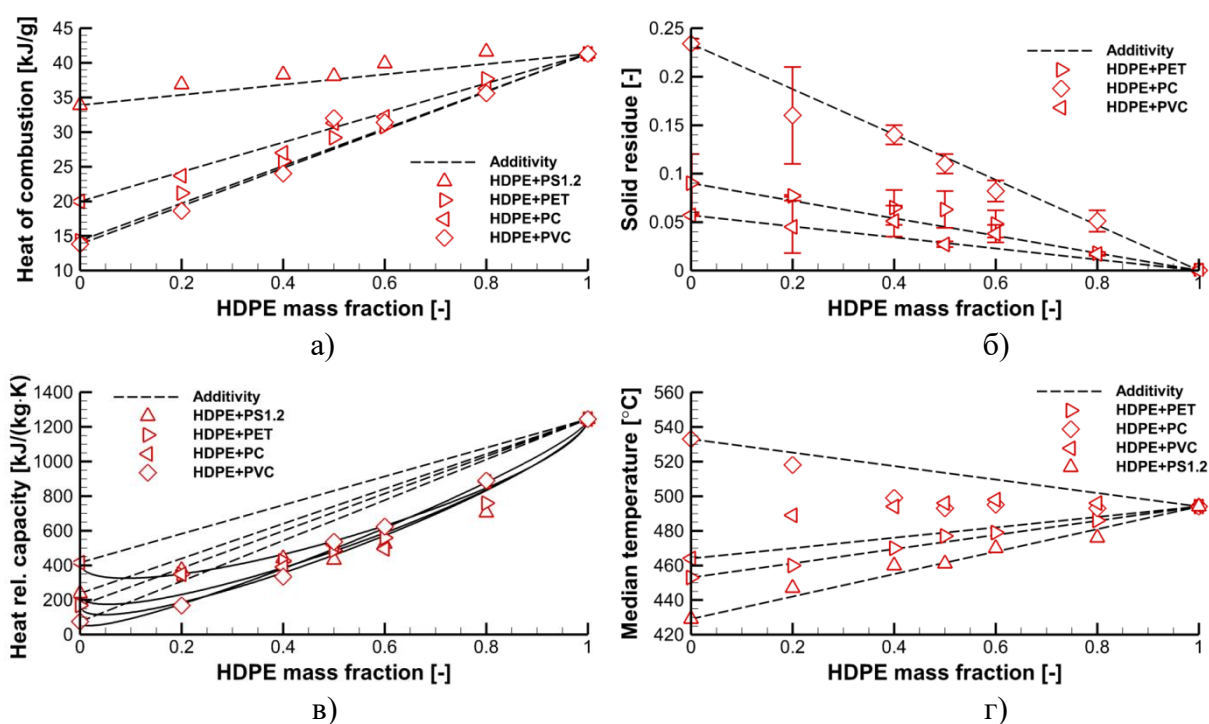


Рис. 5. Влияние массовой доли HDPE в бинарных смесях на интегральные характеристики пиролиза и горения: а) – теплота сгорания; б) – массовая доля углистого остатка; в) – реакционная теплоёмкость (сплошные линии соответствуют $\lambda = -0.35$ для всех указанных смесей, кроме HDPE+PVC, для которой $\lambda = -0.25$); г) – медианная температура

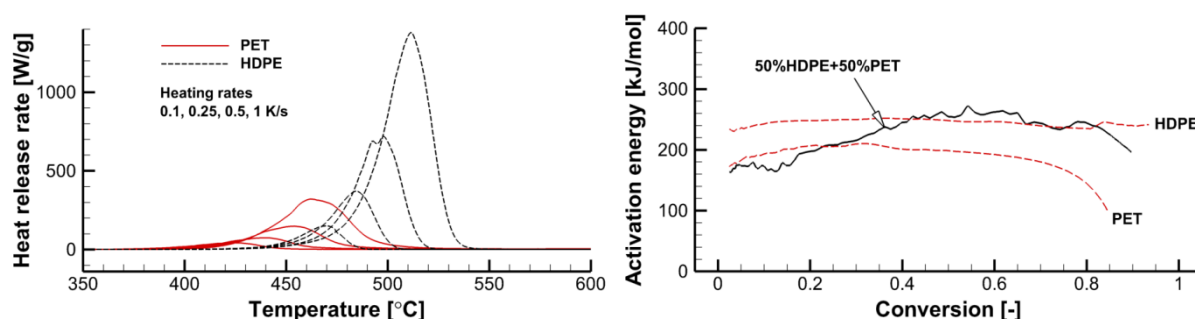


Рис. 6. Зависимости $\dot{q}(T)$, измеренные методом КМК при четырёх скоростях нагрева 6, 15, 30 и 60 К/мин для чистых полимеров HDPE и PET (слева) и эффективная энергия активации чистых полимеров (HDPE и PET) и их смеси (справа).

В четвёртой главе приводятся результаты исследования термического разложения

полимеров в присутствии двух практически важных катализаторов: цеолит ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 38$, размер пор 0.53-0.58 нм, размер частиц 10 мкм) и оксид магния MgO (размер частиц 20 нм, удельная площадь поверхности 42 м²/г, чистота 98%). Крупные частицы полимерных материалов измельчались раздавливанием, а порошки использовались в исходном состоянии. При выполнении измерений методом КМК использовались порции полимеров массой от 2 до 6 мг, которые смешивались с одним из катализаторов таким образом, чтобы массовая доля катализатора в смеси составляла примерно 10, 20 и 30%. Компоненты смеси помещались в корундовый тигель, где тщательно перемешивались вручную.

Результаты измерений показывают, что присутствие катализатора ZSM-5 оказывает каталитический эффект только на три полимера HDPE, LDPE и PP, принадлежащих к классу полиолефинов. Каталитический эффект, который проявляется в значительном смещении пиков $\dot{q}(T)$ в область более низких температур, оказывается очень сильным. Это хорошо видно на Рис. 7, где зависимости $\dot{q}(T)$ для чистых полимеров сравниваются с соответствующими зависимостями в присутствии катализаторов, массовая доля которых в смеси составляет 10, 20 и 30%.

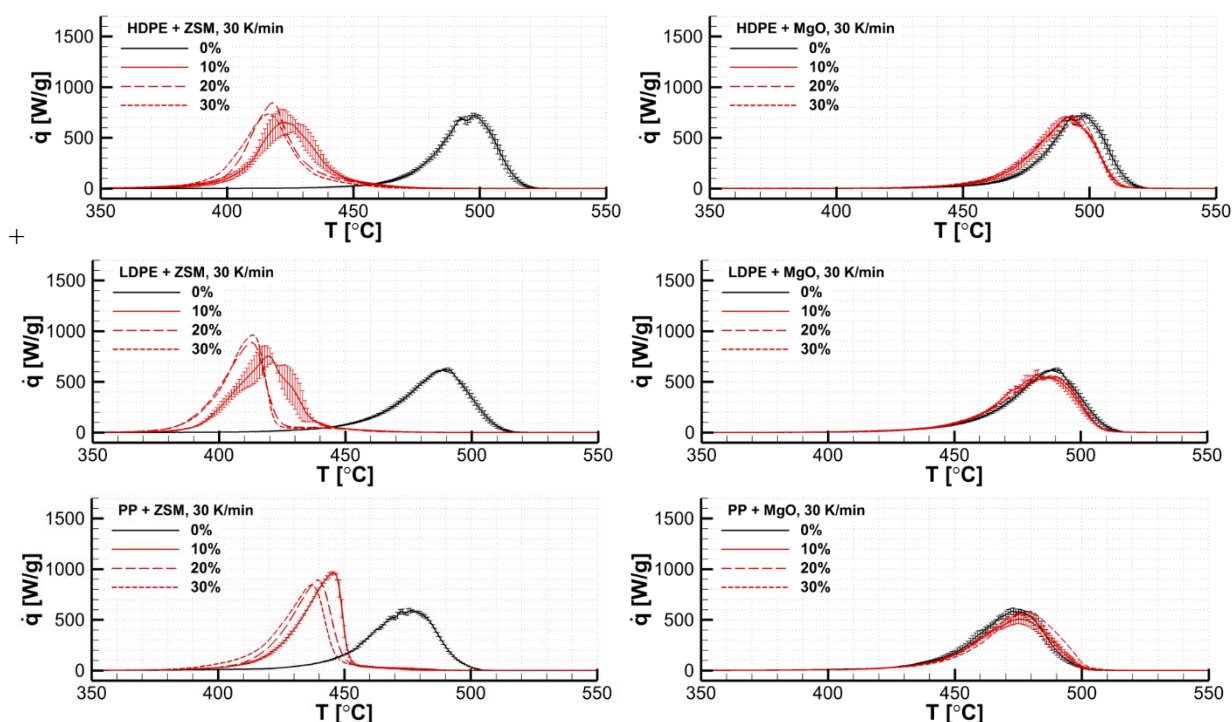


Рис. 7. Измерения, выполненные методом КМК для разложения чистых полиолефинов (HDPE, LDPE и PP) и их смесей с ZSM-5 (слева) и MgO (справа) при скорости нагрева 30 К/мин

Как ZSM-5, так и MgO слабо влияют на разложение остальных рассматриваемых полимеров (PET, PMMA, PS, PC, PVC). Более того, добавление ZSM-5 в полистирол не только не ускоряет его разложение, но и смещает температурный диапазон, в котором протекает пиролиз, в область более высоких температур и сильно расширяет его (см. Рис. 8).

Присутствие MgO оказывает заметный (хотя и не столь сильный как в смесях ZSM-5 с полиолефинами) каталитический эффект на разложение поликарбоната. Среди множества

рассматриваемых полимеров это единственный пример заметного каталитического воздействия оксида магния; для остальных полимеров влияние MgO практически незаметно. Добавление MgO существенно снижает температуру пиролиза поликарбоната, в то время как добавление ZSM-5 оказывает намного более слабый эффект.

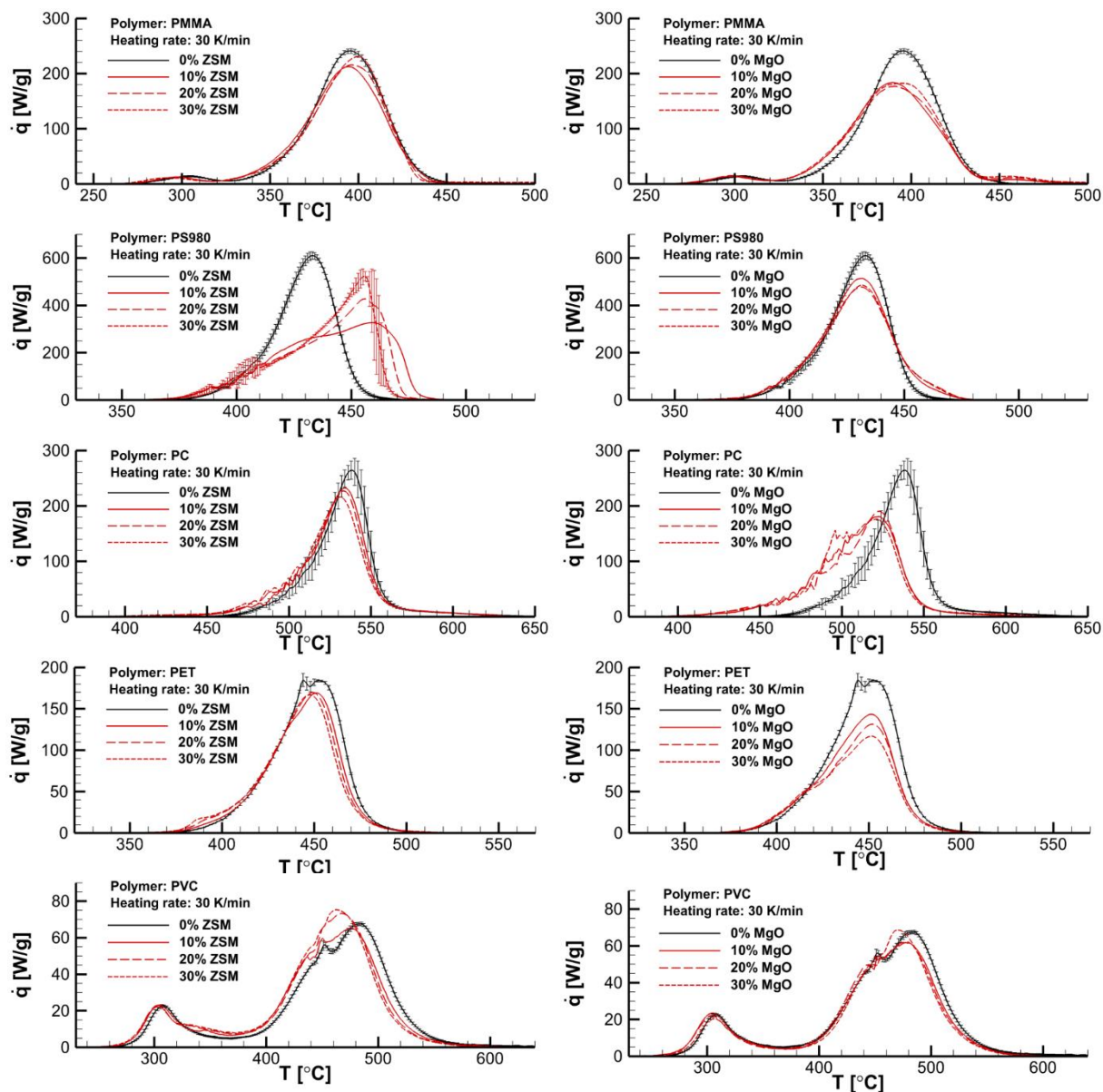


Рис. 8. Измерения, выполненные методом КМК для разложения чистых полимеров PMMA, PS, PC, PET, PET и смеси с ZSM-5 (слева) и MgO (справа) при скорости нагрева 30 К/мин

Интегральные характеристики (теплота сгорания летучих $\overline{\Delta q}$, массовая доля углистого остатка s , температурный интервал пиролиза $\Delta T = T_{90\%} - T_{10\%}$ и реакционная теплоёмкость $\eta = \overline{\Delta q}' / \Delta T = (1 - s) \overline{\Delta q} / \Delta T$) для термического разложения чистых полимеров и смесей полимеров с катализаторами представлены в Табл. 2. Увеличение роли катализаторов практически прекращается, если массовая доля катализаторов превышает 0.1. В связи с этим данные,

приведённые в Табл. 2 для смесей полимеров с ZSM-5 и MgO, получены осреднением соответствующих значений для массовых долей катализатора 0.1, 0.2 и 0.3.

Табл. 2. Интегральные характеристики термического разложения чистых полимеров и смесей полимеров с ZSM-5 и MgO

Полимер	Катализатор	$\overline{\Delta q}$, кДж/г	s	$\Delta T = T_{90\%} - T_{10\%}$, К	$\eta = \overline{\Delta q}' / \Delta T$, Дж/(г·К)
HDPE	-	41.1±0.5	0	34±1	1210±40
	ZSM-5	40.1±1.1	0	34±3	1170±110
	MgO	41.2±1.2	0	35±5	1160±80
LDPE	-	41.1±0.7	0	42±1	990±30
	ZSM-5	41.1±0.7	0	30±1	1380±40
	MgO	40.9±0.5	0	43±1	950±20
PP	-	41±2	0	40±2	980±70
	ZSM-5	40±1	0	30±2	1360±90
	MgO	40±2	0	41±2	960±50
PS	-	38.6±0.9	0	38±8	1050±50
	ZSM-5	38.3±0.4	0	55±3	710±40
	MgO	38.3±1.3	0	43±1	890±30
PMMA	-	24.6±0.3	0	60±4	420±30
	ZSM-5	23.1±0.5	0	63±2	380±20
	MgO	22.7±0.6	0	69±2	330±10
PET	-	18.1±0.5	0.084±0.001	49±1	280±40
	ZSM-5	18.1±0.5	0.15±0.03	51±1	300±20
	MgO	15.9±1.1	0.21±0.05	52±2	240±30
PC	-	26.4±0.8	0.24±0.02	47±1	430±20
	ZSM-5	25.2±0.9	0.23±0.03	59±4	330±20
	MgO	25.0±0.8	0.21±0.02	68±5	290±20
PVC	-	14.1±0.3	0.052±0.005	185±3	76±5
	ZSM-5	14.4±0.1	0.058±0.007	179±3	77±3
	MgO	13.3±0.6	0.060±0.01	186±3	72±3

В большинстве случаев интегральные характеристики термического разложения смесей полимеров с катализаторами (например, теплота сгорания летучих) практически не зависят от массовой доли катализатора. В то же время, температурный интервал, в котором протекает термическое разложение, может зависеть от массовой доли катализатора. В частности, для смесей LDPE или PP с ZSM-5 указанный температурный интервал (около 30 К) существенно меньше соответствующего температурного интервала для чистых полимеров (41–42 К). В связи с этим для указанных смесей характерны значительно более высокие значения реакционной теплоёмкости η . И наоборот, для смесей PS или PC с ZSM-5, а также для смесей PMMA или PC с MgO температурный интервал пиролиза шире, чем для соответствующих чистых полимеров, что приводит к значительно более низким значениям реакционных теплоёмкостей.

Ни один из полностью газифицирующихся термопластиков, рассмотренных в данной работе (HDPE, LDPE, PP, PMMA, PS), не образовывал углистый остаток и в тех случаях, когда

разложение протекало в присутствии катализаторов. Для двух обугливающих термосетов (PC и PVC) измерения показали, что массовая доля углистого остатка практически не зависит от массовой доли катализатора (в пределах статистической неопределённости). Исключением является полимер PET, для которого обнаружено значительное увеличение массовой доли углистого остатка (примерно на 80%) при добавлении ZSM-5 в количестве, соответствующем массовой доле 0.1, причём дальнейшее увеличение массовой доли катализатора в исходной смеси не оказывало существенного влияния на массовую долю углистого остатка. Смешение полимера PET с MgO привело к ещё большему возрастанию массовой доли углистого остатка (примерно в 2.5 раза).

Формально-кинетические модели термического разложения полимеров в присутствии катализаторов построены для смесей, в которых наблюдается значительный каталитический эффект⁶: HDPE + ZSM-5, LDPE + ZSM-5, PP + ZSM-5 и PC + MgO.

Зависимость эффективной энергии активации термического разложения чистых полимеров (HDPE, PP и PC) и их смесей с катализаторами (ZSM-5 и MgO) от глубины превращения показана на Рис. 9. Стандартное отклонение показано вертикальными планками, а средние значения в интервале $0.1 < \alpha < 0.9$ – пунктирными линиями. Приведённые результаты позволяют сделать следующие выводы.

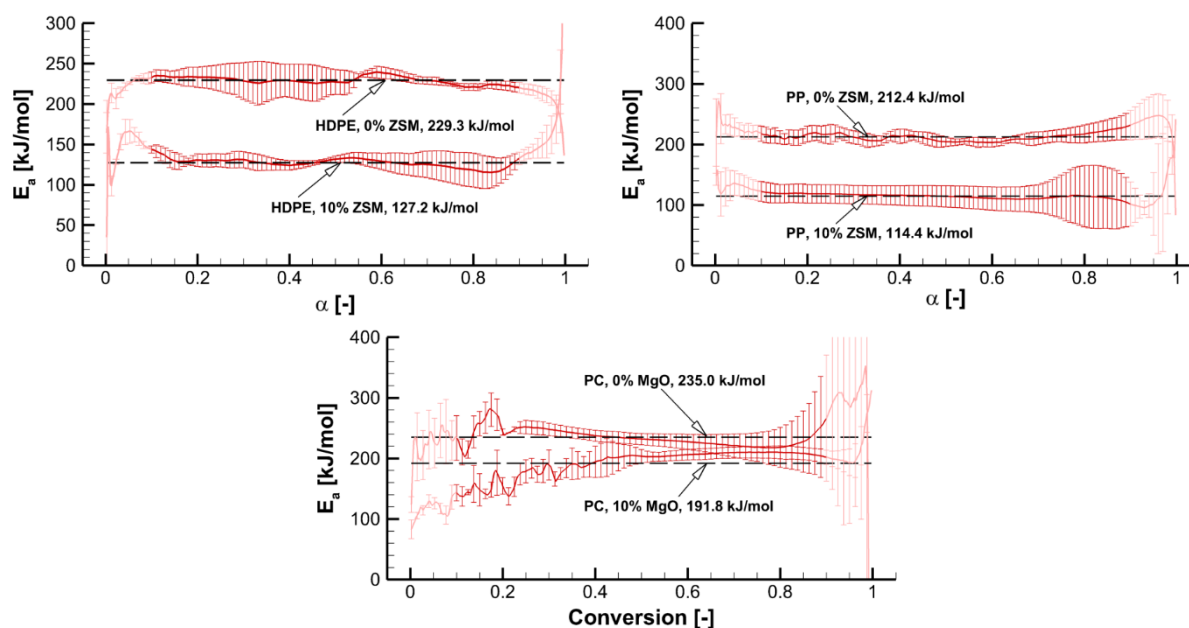


Рис. 9. Зависимость эффективной энергии активации термического разложения чистых полимеров (HDPE, PP и PC) и их смесей с катализаторами (ZSM-5 и MgO) от глубины превращения. Массовая доля катализатора 0.1. Пунктирные линии соответствуют средним значениям в интервале глубин превращения от 0.1 до 0.9

Во-первых, как и при термическом разложении чистых полимеров, их разложение в присутствии катализатора характеризуется слабым изменением эффективной энергии активации в широком диапазоне глубины превращения. Это указывает на применимость одностадийной

⁶ Если каталитический эффект отсутствует, то можно использовать формально-кинетические модели для чистых полимеров.

кинетической модели с постоянным значением энергии активации, равным среднему значению.

Во-вторых, присутствие катализатора значительно снижает эффективную энергию активации. Для полиолефинов (HDPE и PP) эффективная энергия активации снижается практически вдвое по сравнению с соответствующим значением для термического разложения чистого полимера, если разложение протекает в присутствии ZSM-5. Добавление MgO к поликарбонату также значительно снижает эффективную энергию активации термического разложения полимера, но этот эффект имеет место только на начальном этапе (при $\alpha < 0.5$, Рис. 9).

Степень снижения энергии активации разложения полимеров в присутствии катализаторов можно рассматривать как одну из характеристик эффективности катализатора. Примеры зависимостей средних значений эффективной энергии активации (осреднение в интервале $0.1 < \alpha < 0.9$) от массовой доли катализатора показаны на Рис. 10. Полученные в данной работе зависимости для множества рассмотренных полимеров показывают, что осреднённая по глубине превращения эффективная энергия активации существенно снижается только при добавлении ZSM-5 к полиолефинам. При этом снижение энергии активации происходит при увеличении массовой доли катализатора от нуля до 0.1, а дальнейшее увеличение массы катализатора не приводит к существенному снижению значения E_a .

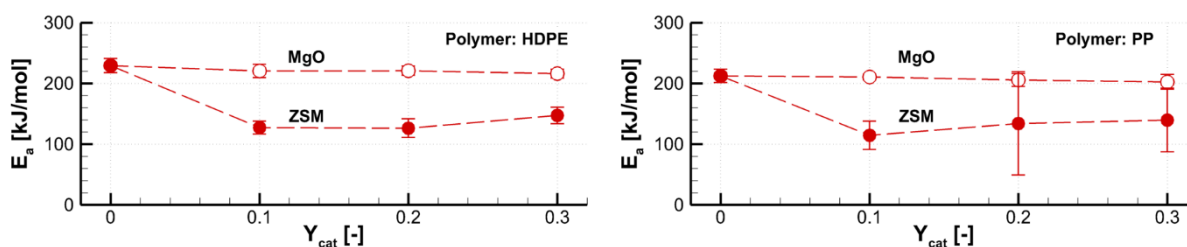


Рис. 10. Зависимости средних значений эффективной энергии активации (осреднение в интервале $0.1 < \alpha < 0.9$) от массовой доли катализатора. Термокаталитическое разложение HDPE (слева) и PP (справа)

Построение кинетической модели требуется только для тех полимеров, на термическое разложение которых рассмотренные катализаторы влияют достаточно сильно (HDPE, LDPE, PP и PC в присутствии катализатора (ZSM-5 для полиолефинов и MgO для PC)). Кинетические параметры, определённые по изложенному выше алгоритму, а также интегральная теплота сгорания летучих, вычисленная по данным метода КМК, приведены в Табл. 3.

Результаты численного решения уравнений (1) и (2) с кинетическими параметрами, определёнными по изложенной выше процедуре, сравниваются с результатами измерений методом КМК на Рис. 11. Следует отметить очень хорошее согласие расчётных и измеренных зависимостей $\dot{q}(T)$ для чистых полимеров при всех рассмотренных скоростях нагрева, что свидетельствует о хорошем качестве формально-кинетической модели. Для разложения полимеров в присутствии катализатора расчёт с помощью формально-кинетической модели также даёт хорошее согласие с экспериментом. Отметим, что для измерений при наличии катализатора характерна значительно большая, чем для чистых полимеров, статистическая неопределённость (которая характеризуется стандартным отклонением от среднего, вычисленного для разных экспериментов при той же скорости нагрева). Это объясняется неидеальным

смешением полимера и катализатора, а также трудностью подготовки смеси с требуемым значением массовой доли катализатора.

Табл. 3. Кинетические параметры глобальной реакции разложения полимеров и их смесей с катализатором и интегральная теплота сгорания летучих

Полимер и катализатор	Массовая доля катализатора	E_a , kJ/mol	$\ln A$, $\ln(s^{-1})$	$f(\alpha)$	$\overline{\Delta q'}$, kJ/g
HDPE + ZSM-5	0	229.3	32.83	$(1-\alpha)^{0.9}(\alpha^{0.7} + 0.06)$	41.11
	0.1	127.3	19.62	$(1-\alpha)^{1.4}(\alpha + 0.005)$	40.39
LDPE + ZSM-5	0	231.2	33.34	$(1-\alpha)(\alpha^{0.8} + 0.23)$	41.13
	0.1	150.5	23.27	$(1-\alpha)^{0.95}(\alpha^{0.69} + 0.001)$	41.13
PP + ZSM-5	0	212.4	31.13	$(1-\alpha)^{1.0}(\alpha^{0.6} + 0.06)$	39.35
	0.1	114.4	16.28	$(1-\alpha)^{0.72}(\alpha^{0.9} + 0.01)$	39.99
PC + MgO	0	235.0	31.70	$(1-\alpha)^{1.1}(\alpha^{0.75} + 0.15)$	19.98
	0.1	191.8	25.09	$(1-\alpha)^{0.7}$	19.81

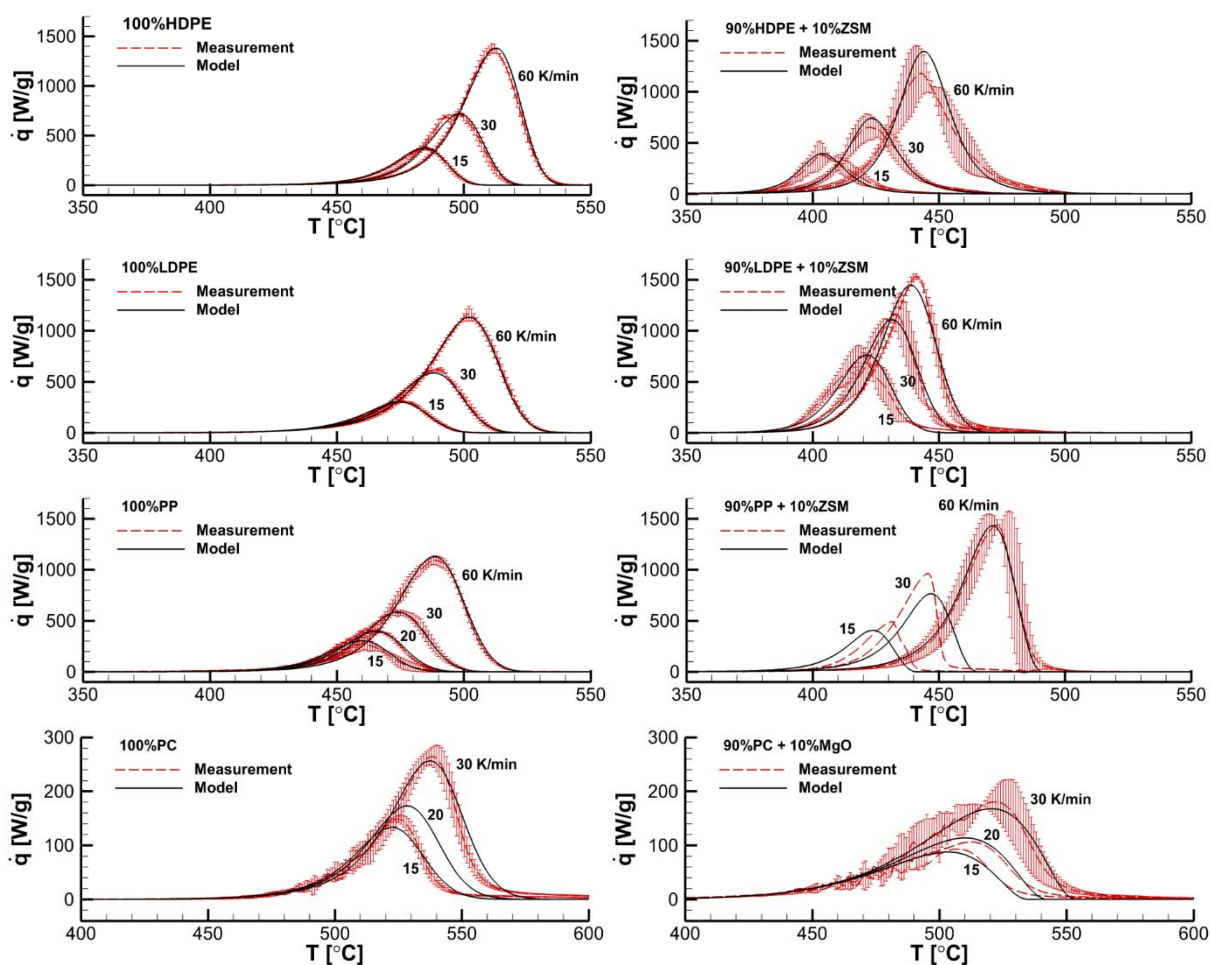


Рис. 11 Сравнение измеренных (пунктир с вертикальными планками) и расчётных (сплошные линии) зависимостей $\dot{q}(T)$ для чистых полимеров (слева) и их смесей с катализатором (справа) при разных скоростях нагрева

Табл. 4. Влияние добавления ZSM-5 и MgO на термическое разложение полимеров и горение летучих

Полимер	Формула	Повторяющаяся группа	Влияние катализатора	
			ZSM-5	MgO
Полностью газифицирующиеся				
HDPE	C_2H_4		Каталитическое, сильное	Каталитическое, очень слабое
LDPE				Нет
PP	C_3H_6		Каталитическое, сильное	Ингибирующее, очень слабое
PMMA	$C_5O_2H_8$		Нет	Каталитическое, очень слабое
PS	C_8H_8		Ингибирующее, значительное	Ингибирующее, очень слабое
Обугливающиеся				
PET	$C_{10}H_8O_4$		Каталитический эффект отсутствует. Значительное увеличение массовой доли коксового остатка	
PC	$C_{15}H_{16}O_2$		Каталитическое, очень слабое	Каталитическое, значительное
			Не влияет на массовую долю коксового остатка	
PVC	C_2H_3Cl		Каталитическое, очень слабое	Нет
			Не влияет на массовую долю коксового остатка	

Полученные экспериментальные данные позволяют рассматривать влияние катализаторов как:

1. **Сильное**, если в присутствии катализаторов зависимости $\dot{q}(T)$ смещаются по температуре (относительно соответствующих зависимостей для чистых полимеров) на величину, превосходящую температурный интервал пиролиза (ширина пика);

2. Значительное, если вызванное катализатором смещение сопоставимо с шириной пика, но не превышает её;

3. Слабое, если смещение намного меньше ширины пика, но превышает статистическую неопределённость измерений, вычисляемую для нескольких измерений при одной и той же скорости нагрева;

4. Незначительное, если смещение не превышает статистическую неопределённость измерений.

Основные результаты данной части работы обобщены в Табл. 4, где отмечен как каталитический, так и ингибирующий эффект катализаторов на термическое разложение всех рассматриваемых полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа является первым систематическим исследованием термического разложения смесей полимеров и термокаталитического разложения полимеров методом кислородной микрокалориметрии. Выбор рассматриваемых полимеров обусловлен их преобладанием в промышленных и бытовых пластиковых отходах. В работе получены новые количественные данные о взаимодействии полимеров при их совместном термическом разложении в смесях и об эффективности двух практически важных катализаторов.

При исследовании совместного термического разложения смесей полимеров получены следующие результаты.

1. Выявлена возможность синергетического эффекта, обусловленного химическим взаимодействием и между полимерами в ходе их совместного термического разложения и окисления летучих.

2. Показано, что наличие взаимодействия между компонентами смеси в ходе совместного пиролиза определяется соотношением результатов измерений для смеси со средневзвешенными значениями, вычисленными с учётом массовых долей компонентов и результатов измерений, выполненных для чистых компонентов (правило аддитивности).

3. Предложены два количественных индикатора степени взаимодействия полимеров при их совместном пиролизе (для интегральных величин и для зависимостей скорости реакции от температуры).

4. Установлено, что взаимодействие может носить как стабилизирующий, так и дестабилизирующий характер и приводить как к увеличению, так и снижению температуры пиролиза.

5. Предложена классификация взаимодействия полимеров при их совместном термическом разложении в зависимости от характера и степени взаимодействия. Выявлены комбинации полимеров, совместное термическое разложение которых протекает независимо и соответствует правилу аддитивности.

6. Показано, что если температурные интервалы пиролиза разных компонентов не перекрываются, то эффективная энергия активации пиролиза смеси воспроизводит энергии активации отдельных компонентов в соответствующих температурных интервалах. При этом не

выявлено универсальной зависимости эффективной энергии активации глобальной реакции пиролиза смеси от соотношения компонентов в смеси.

7. Моделирование термического разложения многокомпонентной смеси с концентрацией компонентов, характерной для среднестатистического состава пластиковых отходов, может выполняться с помощью одностадийной глобальной реакции с эффективными кинетическими параметрами (несмотря на значительное различие свойств полимеров в смеси).

При исследовании влияния практически важных катализаторов (ZSM-5 и MgO) на термическое разложение полимеров, преобладающих в составе пластиковых отходов, получены следующие результаты.

1. Предложена классификация степени влияния катализаторов на термическое разложение полимера в зависимости от вызванного катализатором смещения температурного интервала пиролиза. Выявлены категории сильного, значительного, слабого и незначительного влияния катализаторов, а также показана возможность ингибирующего влияния.

2. Катализатор ZSM-5 оказывает сильное каталитическое влияние на термическое разложение полиолефинов (полиэтилены и пропилен). При этом значительно снижается как температура термического разложения, так и эффективная энергия активации глобальной реакции. В то же время присутствие ZSM-5 оказывает ингибирующее действие на термическое разложение полистирола.

3. Действие ZSM-5 на остальные рассмотренные полимеры незначительно или отсутствует. Катализатор ZSM-5 не оказывает заметное каталитическое влияние на разложение ни одного из трёх обугливаемых полимеров, рассмотренных в данной работе. Возможная причина этого заключается в том, что выделяющийся при разложении углерод блокирует поры и активную поверхность цеолитного катализатора.

4. Каталитический эффект (если он имеет место) достигает насыщения, если массовая доля катализатора в смеси достигает примерно 0.1–0.2. Дальнейшее добавление катализатора нецелесообразно.

5. Оксид магния оказывает каталитическое влияние только на термическое разложение поликарбоната. Действие MgO на термическое разложение остальных рассмотренных полимеров очень слабое или отсутствует. Это указывает на то, что эффективность оксида магния как катализатора незначительна (как для полностью газифицирующихся, так и обугливаемых полимеров).

6. Теплота сгорания летучих практически не зависит от присутствия и массовой доли рассмотренных катализаторов. При добавлении катализаторов к обугливающимся полимерам (PET) возможно значительное увеличение выхода коксового остатка.

7. Применение одностадийной формально-кинетической модели термокatalитического разложения рассматриваемых полимеров позволяет воспроизводить скорость разложения при разных скоростях нагрева с точностью, достаточной для практических расчётов.

Основные публикации автора по теме диссертации

1. A.Yu. Snegirev, **M.K. Handawy**. Thermocatalytic degradation of common polymers: A microscale combustion calorimetry study. *Thermochimica Acta* 704 (2021) 179016 (**Q1**, Scopus, WoS).
2. A.Yu. Snegirev, **M.K. Handawy**, V.V. Stepanov, V.A. Talalov. Pyrolysis and combustion of polymer mixtures: Exploring additivity of the heat release rate. *Polymer Degradation and Stability* 2019 (161) 245–259 (**Q1**, Scopus, WoS).
3. **Handawy M.K.**, Snegirev A.Y., Stepanov V.V., Talalov V.A. Kinetic Modeling of Pyrolysis and Combustion of High-Density Polyethylene-Based Polymer Mixtures. *Journal of Physics: Conference Series* 1565:128 (2020) 012097 (Scopus).
4. **Handawy M.K.**, Snegirev A., Stepanov V., Talalov V. Pyrolysis and Combustion of Polymer Mixtures. Is the Heat Release Rate an Additive Quantity? *Proc. Ninth Int. Seminar on Fire and Explosion Hazards, 21-26 April 2019, St. Petersburg, Russia*, Ed. by Snegirev A., Tamanini F., Bradley D., Liu N., Molkov V., Chaumeix N., St. Petersburg, SPbPU, 2019, Vol. 2, pp. 1122-1133 (ISBN 978-5-7422-6498-9).
5. **M.K. Handawy**, А.Ю. Снегирёв. Влияние катализаторов на термическое разложение полимеров в кислородном микрокалориметре. *Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках: Тезисы докладов XXIII Школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством акад. РАН А.И. Леонтьева (24–28 мая 2021 г., г. Екатеринбург)*. – М.: Издательский дом МЭИ, 2021, с. 254-255 (ISBN 978-5-907297-86-9).
6. **М. Корайем** Хандави, В. С. Степанов, В.А. Талалов, А. Ю. Снегирёв. Пиролиз и горение смесей полимерных материалов. *Труды Седьмой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-7): в 3 томах (22–26 октября 2018 г., Москва)*. Т. 1. – М.: Издательский дом МЭИ, 2018, с. 398–401 (ISBN 978-5-383-01314-4).