

PACS numbers: 02.70.Ns, 07.05.Tr, 31.15.-p, 34.20.Gj, 36.20.-r, 82.30.Lp, 82.35.Np

Молекулярно-динамічне моделювання розподілу газоподібних продуктів піролізу поліетилену високої густини з використанням силового поля ReaxFF

Г. В. Тетерятников, А. Я. Карвацький, О. І. Іваненко

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
проспект Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна

Об'єктом дослідження є процес піролізу поліетилену високої густини (ПВГ). Метою роботи є дослідження якісного та кількісного розподілів цінних і шкідливих газоподібних продуктів піролізу ПВГ та визначення раціональних температурних режимів перебігу процесу з максимальним виходом цінних продуктів і мінімізацією шкідливого впливу на навколишнє середовище. Дослідження ґрунтуються на методах молекулярно-динамічного (МД) моделювання у нанорозмірній обчислювальній комірці з використанням реакційного силового поля ReaxFF і спеціалізованих програмних продуктів Materials Studio і LAMMPS. Методика досліджень включає: створення в Materials Studio атомістичного моделю полімерного ланцюга з додаванням молекул Оксигену, проведення його геометричної оптимізації та мінімізації енергії й врівноваження у канонічному ізохорно-ізотермічному ансамблі (NVT) за температури у 300 К із кроком інтегрування по часу в 1 фс упродовж 5нс; моделювання процесу піролізу в LAMMPS за температур у 600°C, 800°C, 1000°C, 1400°C, 1800°C, 2000°C. За результатами МД-моделювання піролізу побудовано графіки виходу кількості молекул основних газоподібних продуктів залежно від часу, що включають O_2 , H_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_2O , CH_4 , CO_2 . Показано, що з наближенням концентрації Оксигену до мінімуму більш значущими стають зміни у концентраціях проміжних і кінцевих газоподібних продуктів. Серед основних газоподібних продуктів піролізу найбільший вихід (≥ 10 молекул) мають такі компоненти: водень (H_2), метан (CH_4), етилен (C_2H_4), ацетилен (C_2H_2) та монооксид Карбону (CO). Проведено оптимізацію температурного режиму піролізу ПВГ за критерієм максимального виходу основних газоподібних продуктів, за результатами якої визначено, що за температури у 1000°C відбувається достатньо інтенсивне виділення H_2 , CH_4 , C_2H_4 та CO , а подальше підвищення температури до 1400°C, 1800°C та 2000°C приводить до збільшення виходу H_2 та зменшення виділення CO й деяких інших вуглеводнів (наприклад, CH_4). Тому температуру у 1000°C взято за

оптимальну. Одержані результати сприятимуть більш глибокому розумінню процесів піролізного розкладання ПВГ на нанорівні та розробці ефективних методів утилізації полімерних відходів.

The object of the study is the pyrolysis process of high-density polyethylene (HDPE). The aim of the work is to study the qualitative and quantitative distributions of valuable and harmful gaseous products of HDPE pyrolysis and to determine rational temperature regimes for conducting the process with the maximum yield of valuable products and minimizing the harmful impact on the environment. The research is based on the methods of molecular dynamics (MD) modelling within the nanosize-computing cell using the reaction force field ReaxFF and specialized software products, namely, Materials Studio and LAMMPS. The research methodology includes: creating an atomistic model of a polymer chain using Materials Studio with the addition of oxygen molecules, carrying out its geometric optimization and energy minimization with equilibration in a canonical isothermal–isobaric ensemble (*NVT*) at a temperature of 300 K with a time integration step of 1 fs over 5 ns; simulation of the pyrolysis process using LAMMPS at temperatures of 600°C, 800°C, 1000°C, 1400°C, 1800°C, 2000°C. According to the results of MD simulation of pyrolysis, graphs of the yield of the number of molecules of the main gaseous products are constructed depending on time, namely, O₂, H₂, CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₂O, CH₄, CO₂. As shown, when oxygen concentration approaches the minimum, changes in the concentrations of the intermediate and final gaseous products become more significant. Among the main gaseous products of pyrolysis, the following components have the highest yield (≥ 10 molecules): hydrogen (H₂), methane (CH₄), ethylene (C₂H₄), acetylene (C₂H₂), and carbon monoxide (CO). The temperature regime of HDPE pyrolysis is optimized based on the criterion of maximum yield of the main gaseous products, the results of which determine that, at a temperature of 1000°C, a sufficiently intensive release of H₂, CH₄, C₂H₄ and CO occurs, and a further increase in a temperature to 1400°C, 1800°C and 2000°C leads to both an increase in the yield of H₂ and a decrease in the release of CO and some other hydrocarbons (*e.g.*, CH₄). Therefore, a temperature of 1000°C is taken as optimal. The results obtained will contribute to a deeper understanding of the processes of pyrolysis decomposition of HDPE at nanolevel and the development of effective methods for the utilization of polymer waste.

Ключові слова: піроліза, поліетилен високої густини, молекулярна динаміка, силове поле ReaxFF, моделювання, газоподібні продукти.

Key words: pyrolysis, high-density polyethylene, molecular dynamics, force field ReaxFF, simulation, gaseous reaction products.

(Отримано 4 квітня 2025 р.; після доопрацювання — 16 травня 2025 р.)

1. ВСТУП

У сучасну епоху зростаючої кількості пластикових відходів питання ефективної утилізації полімерів набуває особливої актуа-

льності. Поліетилен високої густини (ПВГ) є одним із найпоширеніших матеріалів, який застосовується у виробництві пакувальних матеріалів, пластикових пляшок, труб та інших виробів. Тільки у 2021 році глобальний ринок ПВГ сягнув обсягу у понад 54 млн. тонн з подальшим прогнозуванням до 78 млн. тонн у 2028 році [1].

Традиційні методи утилізації часто супроводжуються високою енергетичною витратою та шкідливими викидами, що стимулює пошук альтернативних технологій. Одним із перспективних підходів є піроліза, яка полягає в термічному розкладанні полімерів у середовищі за нестачі кисню, завдяки чому високомолекулярні речовини розкладаються на низькомолекулярні [2, 3]. Продуктами реакції процесу піролізу є гази, рідини та тверді речовини, які зазвичай називають «піролізними газами», «піролізними маслами» та «піролізним коксом» відповідно [4].

Сучасний розвиток комп'ютерних наук і квантової механіки (КМ) відкриває нові можливості для глибокого дослідження властивостей матеріалів і хемічних реакцій на атомарному та нанорівні. Цей підхід дає можливість ефективно прогнозувати фізико-хемічні властивості полімерів і аналізувати основні механізми, що впливають на їхню поведінку на атомарно-молекулярному рівні [5]. Методи КМ-моделювання засновано на *ab initio* підході й дають змогу точно описувати хемічні процеси, проте використання їх вимагає значних обчислювальних ресурсів, що робить їх малоефективними для дослідження великих систем (тисячі атомів) і масштабів часу. Для вирішення таких проблем було розроблено реактивне силове поле ReaxFF (Reactive Force-Field), яке разом з альтернативним підходом на основі методів молекулярної динаміки (МД) забезпечує майже таку точність, як і КМ, але дає можливість проводити реалістичні МД-симуляції наномасштабного моделювання зі значно меншими обчислювальними витратами, наближеними до витрат простих силових полів [6].

Застосування сучасних методів комп'ютерного моделювання, зокрема реактивних МД-симуляцій з використанням потенціалу ReaxFF, сприяє новим можливостям для детального вивчення механізмів піролізу. ReaxFF дає змогу відслідковувати процес утворення та руйнування хемічних зв'язків у режимі реального часу в наномасштабі, що є важливим для розуміння розподілу газоподібних продуктів, які формуються в процесі розкладання полімерів. Аналіза одержаних даних сприяє оптимізації умов піролізу, забезпечуючи більш ефективне перетворення полімерних відходів у продукти з високою доданою вартістю та зменшення негативного впливу на довкілля [7].

ReaxFF успішно застосовується для моделювання хемічних реакцій і знаходить широке застосування у різних галузях, зокре-

ма стосовно органічних реакцій [7]. Наприклад, у праці [8] за допомогою МД-симуляцій з використанням ReaxFF досліджено піролізу трьох полімерних матеріалів. Ці попередні дослідження значно сприяли впровадженню силового поля ReaxFF у практику МД-моделювання процесів піролізу полімерів. У цьому контексті важливу роль відіграють спеціалізовані програмні продукти для МД-моделювання, такі як Materials Studio [9] і LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [10]. Окрім вказаних програм, також є велика кількість іншого програмного забезпечення [11], за допомогою якого можна створювати початкові конфігурації високомолекулярних структур, виконувати оптимізацію їхніх геометричних та енергетичних параметрів, врівноважувати та здійснювати продуктивне моделювання, візуалізацію результатів МД-симуляцій тощо.

У праці [12] з використанням широкомасштабного МД-моделювання ReaxFF досліджено характеристики утворення газів під час піролізу зшитого поліетилену. Результати моделювання показали, що до основних газових продуктів, які утворюються в значній кількості, належать водень, метан, ацетилен, етилен, етан і монооксид Карбону. На основі МД-дослідження піролізу зшитого поліетилену запропоновано методику трьох співвідношень для виявлення пошкоджень у силових кабелях. Результати числового моделювання за хемічним складом газоподібних продуктів узгоджуються з експериментом.

Працю [13] присвячено дослідженню поведінки спільної піролізу вугілля з поліетиленом і полістиролом за допомогою реактивного МД-моделювання на основі силового поля ReaxFF. Встановлено, що окремі результати моделювання добре узгоджуються з експериментальними даними. Результати МД-моделювання спільної піролізу показують, що наявність вугілля сприяє первинному розкладанню поліетилену за низьких температур, але незначно за високих температур.

Отже, теоретичні дослідження процесу піролізного розкладання полімерів на атомарному рівні з використанням методів МД-моделювання на основі реакційного силового поля ReaxFF є актуальним завданням. Вказаний підхід уможливує більш глибоке розуміння механізмів розкладання високомолекулярних сполук порівняно з експериментом, визначення якісного та кількісного складу цінних і шкідливих продуктів піролізу, раціональні температурні режими проведення процесу, мінімізацію матеріальних і людських ресурсів та шкідливого впливу на довкілля.

З проведеного літературного огляду видно, що наразі недостатньо досліджено піролізу ПВГ за різних температур проведення процесу. Тому за мету поточної роботи було обрано дослідження якісного та кількісного розподілів цінних і шкідливих газоподіб-

них продуктів піролізу поліетилену високої густини та визначення раціональних температурних режимів проведення процесу з максимальним виходом цінних продуктів та мінімізацією шкідливого впливу на навколишнє середовище.

2. ТЕОРЕТИЧНА МЕТОДИКА

У даній роботі теоретичні дослідження піролізу ПВГ базуються на реактивному МД-моделюванні з використанням силового поля ReaxFF та програмних продуктів Materials Studio і LAMMPS.

Молекулярна динаміка ґрунтується на другому Ньютоновому законі у двох формулюваннях через пришвидшення та потенціальну енергію (силове поле) — на Кулоновому законі та на ван дер Ваальсовому взаємодіянні.

Силове поле ReaxFF є повністю реактивним гібридом між потенціалами порядку зв'язку та хемічними силовими полями, в якому враховуються динамічне утворення ковалентних зв'язків і поляризаційні ефекти, валентність атомів та електростатичний і дисперсійний внески [14]. Тому за допомогою ReaxFF можна точно моделювати як ковалентні, так і електростатичні взаємодіяння для різноманітних матеріалів на нанорівні.

Енергетичний внесок у потенціал ReaxFF можна узагальнити таким чином [14]:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{angle} + E_{tors} + E_{vdW} + E_{Coulomb} + E_{specific}, \quad (1)$$

де E_{bond} — неперервна функція міжатомової віддалі для опису енергії, пов'язаної з утворенням зв'язків між атомами; E_{over} — енергетичний «штраф», який запобігає надмірній координації атомів, що базується на правилах атомової валентності; E_{angle} , E_{tors} — енергії, що пов'язані з деформацією валентного й торсійного кутів; E_{vdW} , $E_{Coulomb}$ — дисперсійні й електростатичні енергетичні внески, розраховані між усіма атомами, незалежно від зв'язаності та порядку зв'язків; $E_{specific}$ представляє специфічні для системи складові, які враховуються у разі потреби, наприклад, зв'язування Гідрогену, корекції Карбону тощо.

Узагальнений алгоритм МД-моделювання процесу піролізу ПВГ включає такі основні етапи:

- побудову початкової аморфної молекулярної структури (моделю) ПВГ–O₂ за допомогою Materials Studio;
- оптимізацію геометрії молекулярного моделю ПВГ–O₂ та мінімізацію його енергії;
- врівноваження молекулярного моделю ПВГ–O₂ під ізохорно-ізотермічним канонічним ансамблем NVT за заданими температурою, кроком інтегрування за часом і тривалістю процесу;

— конвертацію файлів Materials Studio молекулярного моделю ПВГ-О₂ у data-файл LAMMPS;
 — продуктивні розрахунки процесу піролізу з використанням молекулярного моделю ПВГ-О₂ з приєднаним силовим полем ReaxFF у програмному забезпеченні LAMMPS під канонічним ансамблем *NVT* за різних температур, за заданими кроком інтегрування за часом і тривалістю моделювання.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Побудова молекулярного моделю в Materials Studio

Побудову початкового аморфного молекулярного моделю ПВГ-О₂ здійснено в програмному забезпеченні Materials Studio [9] з використанням модулів «Amorphous Cell Package» і «Forcite» та узгодженого силового поля CVFF [20]. На першому етапі було створено наномасштабну кубічну комірку з розмірами $L_{cell} \times L_{cell} \times L_{cell}$, де L_{cell} — лінійний розмір комірки (у [нм]), який визначається за наперед заданою густиною молекулярного моделю ПВГ-О₂ [12]:

$$L_{cell} = \sqrt[3]{\frac{10(100m_C + 202m_H) + 1002m_O}{N_A \rho_{cell}}}, \quad (2)$$

де $m_C = 12,011$ г/моль — атомовая маса Карбону, $m_H = 1,008$ г/моль — атомовая маса Гідрогену, $m_O = 15,999$ г/моль — атомовая маса Оксигену, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — стала Авогадро; $\rho_{cell} = 0,99$ г/см³ — наперед задана густина молекулярного моделю ПВГ-О₂.

Відповідно лінійний розмір кубічної комірки становить $L_{cell} = 3,07$ нм.

Затим було здійснено побудову лінійного молекулярного ланцюга поліетилену $n(-C_2H_4-)$ з приєднаним силовим полем CVFF, де $n = 100$ — ступінь полімеризації (рис. 1).

Створення випадкової аморфної молекулярної структури ПВГ-О₂ здійснювалося шляхом заповнення кубічної комірки

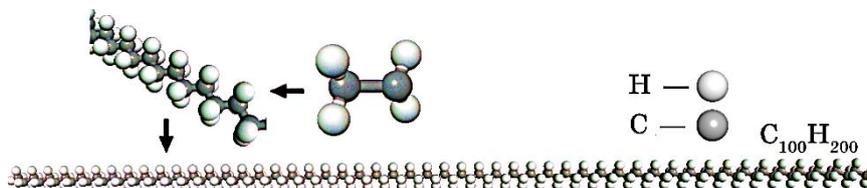


Рис. 1. Поліетиленовий ланцюг C₁₀₀H₂₀₂, створений в Materials Studio.¹

закритими ланцюгами поліетилену $C_{100}H_{202}$ та молекулами Оксигену O_2 за методом Монте-Карло [17] до досягнення заданої густини $\rho_{cell} = 0,99 \text{ г/см}^3$ (рис. 2).

У початкових аморфних молекулярних структурах віддалі між атомами у молекулах можуть не відповідати точним значенням. Тому на другому етапі алгоритма МД-моделювання було проведено геометричну оптимізацію аморфної молекулярної структури ПВГ- O_2 з метою встановлення точних значень віддалі між атомами у молекулах моделю [15].

Відомо, що початкові молекулярні моделі також характеризуються надто великими значеннями внутрішньої енергії. Водночас молекули моделю перебувають у дуже нестабільному стані. Тому наступним кроком реалізації алгоритма МД-моделювання була мінімізація енергії молекулярної структури ПВГ- O_2 методом спряженого градієнту. Водночас точність конвергенції потенціальної енергії молекулярної структури становила 10^{-5} ккал/моль, а сили — 10^{-3} ккал/(моль·нм).

Однак після виконання процедур геометричної оптимізації та мінімізації енергії аморфні молекулярні структури полімерів розташовуються в об'ємі кубічної комірки нерівномірно, а повна енергія системи ще значно відрізняється від значення для рівноважного стану. Тому, для того щоб молекулярна система перейшла у стан рівноваги, проводять процедуру врівноваження, що займає певний час і виконується перед продуктивним МД-моделюванням.

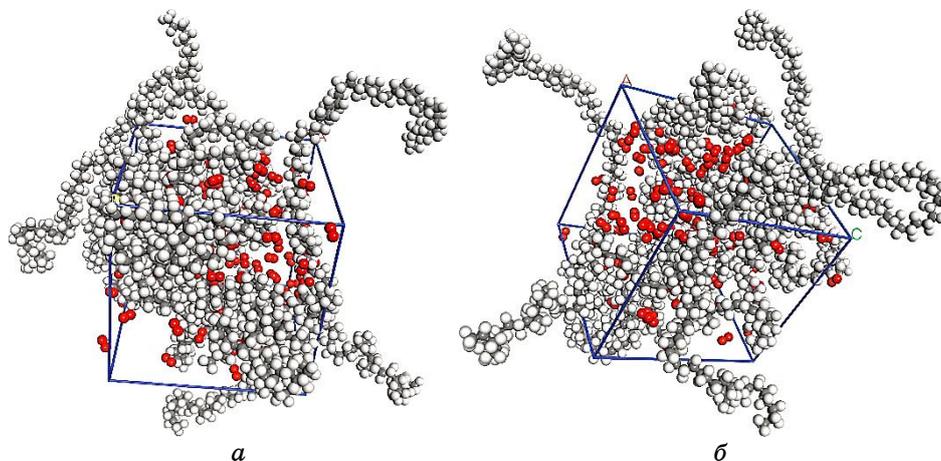


Рис. 2. Випадковий аморфний молекулярний модель ПВГ- O_2 , що складається з 10 молекул $C_{100}H_{202}$ і 100 молекул O_2 із заданою густиною у $0,99 \text{ г/см}^3$: *a, б* — види під різними кутами; ● — атом Карбону, ○ — атом Гідрогену, ● — атом Оксигену.²

Саме тому на третьому етапі алгоритма МД-моделювання було проведено врівноваження чи то відпал аморфної молекулярної структури ПВГ-О₂ в канонічному ансамблі *NVT* за температури у 300 К з кроком інтегрування за часом у 1 фс упродовж 5 нс. Водночас температура системи контролювалася за допомогою термостата Носе–Гувера [18] з постійною демпфування у 100 фс. Графіки змін кінетичної, потенціальної та повної енергій під час процесу врівноваження наведено на рис. 3.

З графіків (рис. 3) видно, що на початковому етапі (близько перших 300–400 пс) відбувається швидка релаксація молекулярної структури. Потенціальна енергія різко знижується від вищих значень до стабільного рівня. Кінетична енергія спочатку дещо зростає, а потім теж стабілізується. Після початкового перехідного періоду криві стають стабільними, що свідчить про досягнення системою рівноваги. Повна енергія молекулярної системи також коливається незначно, що вказує на те, що врівноваження відбулося успішно.

На четвертому етапі реалізації алгоритма МД-моделювання потрібно виконати конвертацію файлів даних моделювання. LAMMPS і Materials Studio підтримують різні типи файлів; тому для використання молекулярної структури ПВГ-О₂ у програмі LAMMPS, створеній та врівноваженій в Materials Studio, файли типу з розширенням **.car* і **.mdf* потрібно конвертувати у формат **.data* за допомогою модуля *msi2lmp* [16]. Оскільки конвертований за допомогою модуля *msi2lmp* файл містить дані про силове поле CVFF, а також дані про ковалентні зв'язки, кути та дегідрали, які не потрібні для реакційного потенціалу ReaxFF, то перед його використанням у програмі LAMMPS вказані дані потрібно видалити.

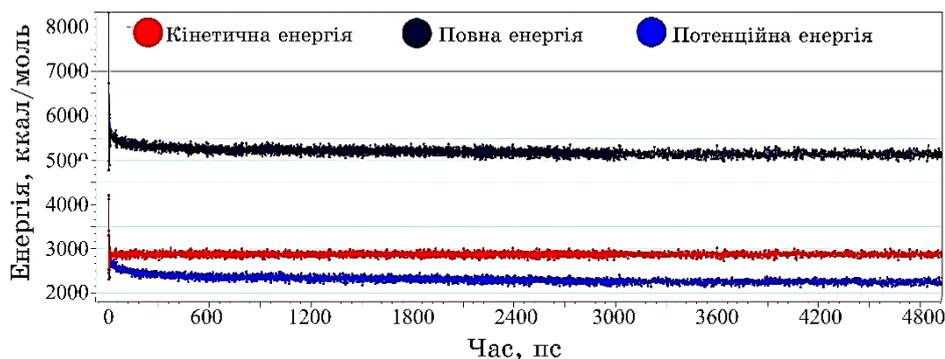


Рис. 3. Енергетичний стан молекулярного моделю ПВГ-О₂ під час врівноваження з використанням *NVT*-ансамблю за температури у 300 К.³

3.2. Моделювання піролізу ПВГ–O₂ в LAMMPS

На п'ятому етапі алгоритма МД-моделювання проведено продуктивні розрахунки процесу піролізу молекулярного моделю ПВГ–O₂ у програмному забезпеченні LAMMPS з використанням реакційного силового поля ReaxFF, що дає можливість відтворювати поведінку матеріалу на наномасштабному рівні.

У LAMMPS є декілька версій потенціалів ReaxFF, які відрізняються між собою за складом реагентів молекулярних систем. У поточних симуляціях використано версію силового поля ReaxFF CHO, яку було розроблено Ченовет та ін. [6]. Параметри потенціалу ReaxFF також описано у праці [19].

Продуктивне моделювання процесу піролізу молекулярного моделю ПВГ–O₂ проведено за різних значень температур (600°C, 800°C, 1000°C, 1400°C, 1800°C, 2000°C) з використанням канонічного *NVT*-ансамблю як і під час врівноваження, але з кроком інтегрування за часом у 0,5 фс і впродовж 250 пс. Водночас температура системи контролювалася за допомогою термостата Носе–Гувера [18] з постійною демпфування у 50 фс. Кожні 1000 кроків за часом значення порядків ковалентних зв'язків відбиралися 20 разів з інтервалом вибірки в 1 крок для обчислення середнього порядку ковалентних зв'язків, які використовуються для підрахунку осереднених значень кількості молекул кожного з продуктів піролізу в молекулярній системі [12].

Для моделювання процесу піролізу молекулярного моделю ПВГ–O₂ методами МД використано модифікований скрипт LAMMPS (*in.CHO.lmp*) [10], у якому застосовано потенціал ReaxFF CHO [7]. МД-моделювання процесу піролізу проведено на персональному комп'ютері Intel core i9 CPU 3.9 GHz 24 Cores. Тривалість моделювання для кожної температури з використанням 24 Cores становить біля 24–30 годин і воно здійснювалося в режимі *restart*. Водночас у скрипті *in.CHO.lmp* кожні 1000 кроків за часом було налаштовано виведення результатів продуктів піролізу у файл *species.out*.

Результати моделювання процесу піролізу молекулярного моделю ПВГ–O₂ за порівняно низьких температур (600°C, 800°C) впродовж малого масштабу часу (250 пс) не привели до розкладання ПВГ. Це пояснюється тим, що ПВГ може витримувати значне підвищення температури впродовж короткого періоду часу через його високу густину та термостійкість завдяки сильному міжмолекулярному взаємодіянню.

Верифікацію результатів моделювання процесу піролізу проведено за густини поліетилену у 0,92 г/см³ та температури у 1000°C за даними числового моделювання [12]. Для цього додатково було проведено відповідне моделювання. Результати порів-

няння осереднених значень продуктів піролізу (H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO) на інтервалі 60–200 пс з відповідними даними [12] показали, що відхилення поточних даних від даних [12] лежать у межах 4–12%, що може бути пов'язане з використанням різних обчислювальних ресурсів і з різною структурою поліетилену (аморфний або зшитий). Тобто одержані дані порівняння підтверджують вірогідність поточних результатів МД-моделювання.

3.3. Аналіза результатів моделювання ПВГ– O_2

На рисунку 4 наведено графіки зміни кількості молекул основних газоподібних продуктів (O_2 , H_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_2O , CH_4 , CO_2) у процесі піролізу молекулярної системи ПВГ– O_2 за температури у $1400^\circ C$. Однак під час МД-моделювання активної стадії процесу утворюється понад 100 продуктів піролізу ПВГ, з яких тільки 9 з відмічених вище було використано для аналізу. На початку процесу зміни концентрацій газів відбуваються пере-

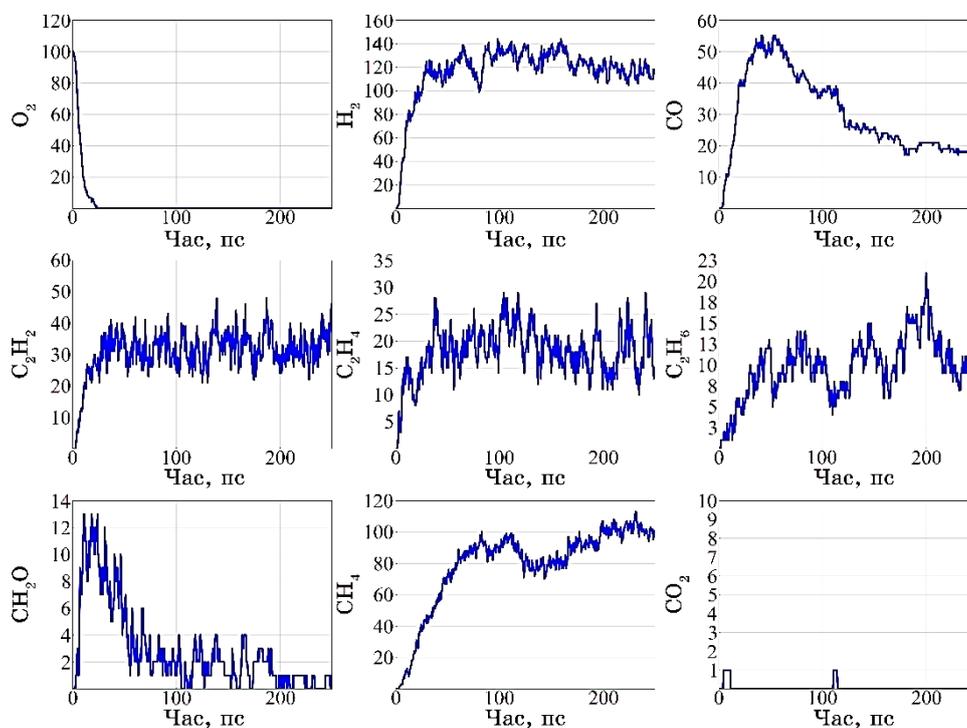


Рис. 4. Зміна кількості молекул газоподібних продуктів (O_2 , H_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_2O , CH_4 , CO_2) в процесі піролізу молекулярної системи ПВГ– O_2 за температури у $1400^\circ C$.⁴

важно за рахунок реагування з молекулярним киснем, що й запускає основні реакції розкладання. Як видно із графіків, спочатку концентрація кисню залишається на високому рівні, проте з певного моменту часу, який можна назвати початковим, вона починає різко зменшуватися. Цей час визначає момент, коли в молекулярній системі відбувається перехід від відносно пасивного стану до активної стадії розкладання, коли кисень починає активно реагувати і його концентрація стрімко зменшується практично до нуля.

Після того як концентрація кисню наближається до нуля, на перший план виходять зміни у концентраціях проміжних і кінцевих газоподібних продуктів. На графіках чітко простежується, що спочатку ці концентрації можуть зростати достатньо стрімко, іноді демонструючи різкі піки або короточасні спади, а потім вони стабілізуються та починають коливатися довкола певного сталого значення. Це вказує на досягнення своєрідної рівноваги або динамічного балансу в процесі піролізу.

Особливо помітно, що серед основних газоподібних продуктів реакції можна виділити водень (H_2), метан (CH_4), етилен (C_2H_4), ацетилен (C_2H_2) та монооксид Карбону (CO). Ці речовини утворюються у відносно великих кількостях (≥ 10 молекул), що свідчить про їхню вагому роль у хемічних перетвореннях. На деяких кривих (рис. 4) можна простежити достатньо різке зростання на початку процесу, а потім більш плавний перехід на поличку, коли їхня концентрація вже не змінюється настільки ж стрімко. Водночас діоксид Карбону (CO_2) практично не утворюється на інтервалі до 250 пс (рис. 4).

Важливо відмітити, що зафіксоване різке падіння концентрації кисню на графіках є ключовою ознакою початку інтенсивних хемічних реакцій. Варто підкреслити, що, коли концентрація кисню прямує до нуля, виникають умови для подальших перетворень і утворення таких газів, як водень, який з'являється в результаті розщеплення вуглеводневих зв'язків, та інші вуглеводні (метан, етан, етилен, ацетилен), які формуються внаслідок складних радикальних реакцій розпаду органічної матриці. Одночасно відбувається утворення монооксиду Карбону, що є продуктом неповного окиснення або часткового розкладу вуглецевих структур за наявності кисню.

На деяких етапах піролізу (рис. 4) концентрації проміжних газів можуть коливатися, оскільки вони беруть активну участь у подальших реакціях перетворення та можуть як швидко утворюватися, так і зникати. Далі, після досягнення певної температурної та реакційної рівноваги, відбувається вихід на стабільні полички, що свідчить про встановлення рівноважного стану, коли швидкість утворення цих газів приблизно дорівнює швидкості

їхнього подальшого перетворення або відведення з реакційної зони.

Графіки на рис. 4 демонструють типову картину процесу піролізу полімерів: швидке падіння концентрації кисню, динамічне зростання концентрацій газоподібних продуктів з наступною стабілізацією. Подібні дослідження допомагають глибше зрозуміти механізми термічної деструкції, а також визначити ключові продукти, які утворюються в результаті високотемпературного розкладання органічних матеріалів. Така інформація може бути вкрай важливою для проектування процесів утилізації, контролю безпеки або розробки нових матеріалів з поліпшеними термостійкими властивостями.

Отже, у підсумку, можна зазначити, що початок процесу інтенсивного розкладання припадає на момент різкого падіння концентрації кисню, після чого відбувається стрімке зростання та подальша стабілізація виходу газових продуктів.

На рисунку 5 проілюстровано осереднені значення кількості виділених молекул H_2 , CH_4 , C_2H_4 та CO під час піролізу ПВГ за чотирьох різних температур.

Наступним кроком дослідження є порівняння виходу основних газоподібних продуктів (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 та CO) за різних температур перебігу процесу піролізу (рис. 5). Це потрібно для розуміння, як саме температура впливає на кінетику утворення та стабілізації виходу кожного з вказаних продуктів. Така аналіза дасть змогу глибше зрозуміти механізми розкладання та визначити оптимальні умови, за яких формування певних газів можна або стимулювати, або зменшувати. Це важливо як для промислових процесів піролізу, так і для безпечної утилізації.

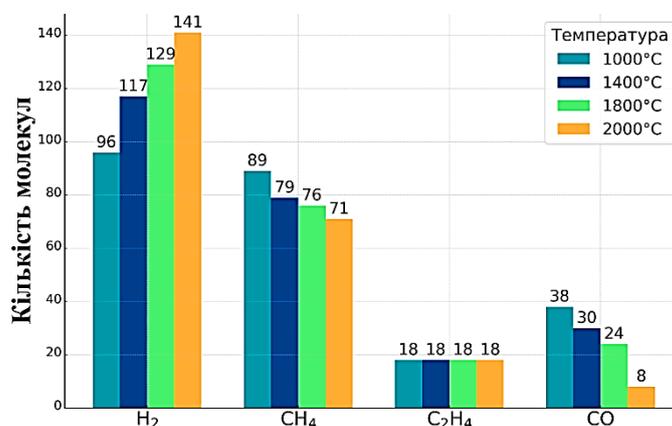


Рис. 5. Осереднені значення кількості молекул H_2 , CH_4 , C_2H_4 та CO за температур у 1000°C , 1400°C , 1800°C та 2000°C .⁵

Водень. Зростання кількості водню з підвищенням температури (рис. 5) пов'язане з тим, що за вищих температур органічні (або карбонові) зв'язки розриваються інтенсивніше, сприяючи більшому виділенню атомів Гідрогену. Чим вища температура, тим сильніший розпад і тим більше Гідрогену вивільнюється.

Метан. Пониження концентрації CH_4 зі збільшенням температури (рис. 5) можна пояснити тим, що за більш інтенсивного термічного навантаження метан або швидше розкладається на водень та карбонові радикали, або бере участь у вторинних реакціях з утворенням інших сполук (наприклад, CO). Тобто спочатку за нижчих температур метан активно утворюється, але за вищих може частково розкладатися, утворюючи інші сполуки (рис. 4).

Етилен часто є проміжною сполукою в реакціях термічного розкладання вуглеводневих матеріалів. Осереднені значення кількості молекул етилену практично не змінюються на інтервалі температур 1000–2000°C.

Монооксид Карбону. Спостерігається зменшення кількості молекул CO з ростом температури (рис. 5). Порівняно з 1000°C, за 1800°C концентрація молекул CO зменшується на 37%, а за 2000°C — на 79%.

Вплив рівня температури на процес піролізу ПВГ є таким:
— за температури у 1000°C відбувається достатньо інтенсивне виділення водню, метану, етилену та CO (рис. 5); підвищення температури до 1400°C, 1800°C і 2000°C приводить до зміни співвідношення між газоподібними продуктами, зокрема збільшується кількість молекул H_2 та водночас зменшується кількість виділених молекул CO та деяких інших вуглеводнів, наприклад, CH_4 . Однак підвищення температури зовсім не впливає на кількість молекул C_2H_4 , що виділяються в процесі піролізу;
— з точки зору практичної доцільності температура у 1000°C може вважатися достатньою для початку ефективного процесу піролізу ПВГ, оскільки подальше збільшення температури вимагає значного підвищення енергетичних витрат.

Таким чином, у підсумку температуру у 1000°C можна прийняти за оптимальну. Подальше збільшення температури до 1400°C, 1800°C та 2000°C змінює склад газів у бік зростання виходу H_2 та зменшення CO , що є позитивним результатом, оскільки приводить до зменшення шкідливих викидів.

4. ВИСНОВКИ

Дослідження процесу піролізу поліетилену високої густини за допомогою реактивного МД-моделювання з використанням силового поля ReaxFF дає змогу одержати більш глибоке розуміння механізмів розкладання й утворення газоподібних продуктів на

нанорівні порівняно з фізичним експериментом. Аналіза проведених числових експериментів показала, що критичним етапом є різке пониження концентрації кисню, яке запускає подальші реакції розкладання полімерної матриці.

У процесі піролізу визначено якісний і кількісний склади цінних газоподібних продуктів, таких як водень, метан, етилен, ацетилен тощо, та шкідливих — монооксиду та діоксиду Карбону, динаміка концентрацій яких характеризується різким початковим зростанням з подальшою стабілізацією виходу, що свідчить про встановлення динамічного рівноважного стану в молекулярній системі. Залежність виходу продуктів піролізу від температурного режиму показала, що за 1000°C вже спостерігається інтенсивний процес, проте подальше підвищення температури до 1400–2000°C сприяє збільшенню виходу водню та зменшенню виділення монооксиду Карбону, що має практичне значення для оптимізації енергетичних витрат та екологічної безпеки процесу.

Отже, застосування реакційного молекулярно-динамічного моделювання з використанням сучасного програмного забезпечення (Materials Studio і LAMMPS) надає можливість не лише детально вивчати хемічні перетворення на атомарному рівні під час піролізу, але й сприяти розробкам ефективних методик утилізації полімерних відходів. Одержані результати можуть стати підґрунтям для подальшої оптимізації технологічних параметрів піролізу, що є важливим як з екологічної, так і з економічної точок зору.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. BlueWeaveConsulting, *High Density Polyethylene Hdpe Market*; <https://www.blueweaveconsulting.com/report/high-density-polyethylene-hdpe-market>
2. S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, *Energ. Convers. Manage.*, **115**: 308 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
3. N. Jasminská, T. Brestovič, and M. Čarnogurská, *Acta Mech. Autom.*, **7**, No. 1: 20 (2013); <https://doi.org/10.2478/ama-2013-0004>
4. Y.-F. Huang, P.-T. Chiueh, W.-H. Kuan, and S.-L. Lo, *Energy*, **89**: 974 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.035>
5. Y. K. Choi, S.-J. Park, S. Park, S. Kim, N. R. Kern, J. Lee, and W. Im, *J. Chem. Theory Comput.*, **17**, No. 4: 2431 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00169>
6. Kimberly Chenoweth, Adri C. T. Van Duin, and William A. Goddard, *J. Phys. Chem. A*, **112**, No. 5: 1040 (2008); <https://doi.org/10.1021/jp709896w>
7. A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A*, **105**, No. 41: 9396 (2001); <https://doi.org/10.1021/jp004368u>
8. T. B. Y. Chen, A. C. Y. Yuen, B. Lin, L. Liu, A. L. P. Lo, Q. N. Chan,

- J. Zhang, S. C. P. Cheung, and G. H. Yeoh, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **153**: 104931 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104931>
9. *BIOVIA Materials Studio*; https://www.3ds.com/products/biovia/materials-studio_
 10. *LAMMPS Molecular Dynamics Simulator*; <https://www.lammps.org/#gsc.tab=0>
 11. I. V. Omelchuk and A. Y. Karvatskii, *Visnyk of Vinnytsia Polytechnical Institute*, **1**: 1 (2024) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-172-1-128-137>
 12. Jiamin Kong, Kai Zhou, Xiancheng Ren, Yidong Chen, Yuan Li, and Pengfei Meng, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **169**: Article ID 105847 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105847>
 13. Dikun Hong, Ping Li, Ting Si, and Xin Guo, *Energy*, **218**: Article ID 119553 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119553>
 14. Thomas P. Senftle, Sungwook Hong, Md. Mahbubul Islam, Sudhir B. Kylasa, Yuanxia Zheng, Yun Kyung Shin, Chad Junkermeier, Roman Engel-Herbert, Michael J. Janik, Hasan Metin Aktulga, Toon Verstraelen, Ananth Grama, and Adri C. T. van Duin, *npj Computational Materials*, **2**, Iss. 1: Article No. 15011 (2016); <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>
 15. *Experimental Data for O₂ (Oxygen Diatomic)* (2022); <https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp?casno=7782447&charge=0>
 16. *msi2lmp Program Convert Tool LAMMPS Module Github Website*; <https://github.com/lammps/lammps/blob/develop/tools/msi2lmp/README>
 17. R. L. C. Akkermans, N. A. Spensley, and S. H. Robertson, *Mol. Simulat.*, **39**, Nos. 14–15: 1153 (2013); <https://doi.org/10.1080/08927022.2013.843775>
 18. H. A. Posch, W. G. Hoover, and F. J. Vesely, *Phys. Rev. A*, **33**, No. 6: 4253 (1986); <https://doi.org/10.1103/physreva.33.4253>
 19. H. M. Aktulga, J. C. Fogarty, S. A. Pandit, and A. Y. Grama, *Parallel Comput.*, **38**, Iss. 4–5: 245 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.parco.2011.08.005>
 20. Jurgen Lange, Fernando Gomes de Souza Jr., Marcio Nele, Frederico Wanderley Tavares, Iuri Soter Viana Segtovich, Guilherme Carnerio Queiroz da Silva, and José Carlos Pinto, *Macromol. Theor. Simul.*, **25**, No. 1: 45 (2015); <https://doi.org/10.1002/mats.201500049>

National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Beresteiskyyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. C₁₀₀H₂₀₂ polyethylene chain modelled in Materials Studio.

² Fig. 2. Random amorphous molecular model HDPE–O₂ consisting of 10 molecules of C₁₀₀H₂₀₂ and 100 molecules of O₂ with a given density of 0.99 g/mole: *a*, *b*—views from different angles; ●—carbon atom, ○—hydrogen atom, ●—oxygen atom.

³ Fig. 3. Energy profile of the HDPE–O₂ model during equilibration using the NVT ensemble at a temperature of 300 K.

⁴ Fig. 4. Change in the number of molecules of gaseous products (O₂, H₂, CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₂O, CH₄, CO₂) during pyrolysis of the molecular system at 1400°C.

⁵ Fig. 5. Average values of the number of H₂, CH₄, C₂H₄ and CO molecules at temperatures of 1000°C, 1400°C, 1800°C and 2000°C.