

УДК 378.65.011.56

С. І. БУХКАЛО

ОСОБЛИВОСТІ МОДЕЛЕЙ УТИЛІЗАЦІЇ РІЗНОВИДІВ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ

В статті наведені можливості вирішення задач підвищення ефективності використання відходів різних галузей промисловості на комплексному підприємстві, яке може забезпечувати усі свої енергетичні потреби самостійно. Дослідження спрямовані на вивчення таких питань як організація збирання і транспортування відходів, їх класифікація-ідентифікація та методи контролю якості, маркування відповідно до загальноприйнятої класифікації полімерів; вибір науково-обґрунтованих методів переробки та утилізації полімерів; розробка необхідних технологічних схем, вибір добавок для модифікації та обладнання для переробки полімерних відходів; вибір підприємств для реалізації утилізації полімерів і виду енергетичних ресурсів для реалізації цих проектних рішень.

Ключові слова: комплексні енерготехнології, тара та пакування, екологічна безпека, науково-обґрунтовані методи, переробка та утилізація.

The materials are presented the possibilities of solving problems of improving the use of wastes of different industries on a complex enterprise that can provide all its energy needs alone. The problem of wastes utilization and recycling is present as complex research and analysis of energy- and resource saving processes for treatment of polymer wastes of various origin. The investigation are focused in researching such problems as organization of waste collection, transportation and sorting-identification of wastes according to adapted polymers classification; selection of scientific based methods of wastes to be utilized or recycled; the development of appropriated process flow sheets and choice of modifications additives and equipment for polymers waste recycling. The choice of appropriate plants with selected energy resources is very important for projects realization.

Keywords: integrated energy technologies, packaging, evidence-based methods, ecological safety, wastes conversion and recycling.

В статье приведены возможности решения некоторых задач с целью повышения эффективности использования ТБО и различных отраслей промышленности на комплексном предприятии, которое может обеспечивать все свои энергетические потребности самостоятельно. Исследования направлены на изучение таких вопросов, как организация сбора и транспортировки отходов, их классификация-идентификация и методы контроля качества; выбор научно-обоснованных методов переработки и утилизации полимеров; разработка необходимых технологических схем и оборудования для переработки полимерных отходов; выбор предприятий для реализации утилизации полимеров и вида энергетических ресурсов для реализации этих проектных решений.

Ключевые слова: комплексные энерготехнологии, тара и упаковка, экологическая безопасность, научно-обоснованные методы, переработка и утилизация.

Вступ.

Україна входить в число країн з найбільш високими абсолютними обсягами утворення та накопичення твердих побутових відходів, значну частку яких складає полімерна та змішана тара – пакування різного строку експлуатації. Реакції взаємодії кисню, наприклад, з ненасиченими сполуками полімерів, наявними, як в їх ланцюжку або тими, що утворюються в процесі їх експлуатації викликають інтерес не тільки вчених, а й у подальшому взаємозв'язку усі учасники лінії виробник-споживач продукції з полімерних матеріалів. Це обумовлено нерозривним зв'язком досліджуваних теоретичних питань хімії полімерів з рядом найважливіших задач хімічної технології в області виробництва і експлуатації виробів з полімерів. Зусилля дослідників стимулюються також постійно зростаючим попитом на полімери, масштабом і складністю прикладних задач експлуатації полімерних виробів. Теоретичні аспекти, наприклад, окислення ненасичених сполук зачіпають різноманітні питання механізму реакцій радикального приєднання і заміщення – кінетику і термодинаміку процесів окислення в конкретних умовах експлуатації. Проблема встановлення зв'язку зміни будови полімерів в процесі експлуатації виробів з них, нерозривно пов'язана з умовами експлуатації полімерів і їх реакційною здатністю, наприклад, в реакціях радикального приєднання. Очевидно, що перевірка існуючих концепцій реакційної здатності і створення нових теоретичних викладів щодо експлуатації полімерних виробів, можливі лише при наявності масиву кінетичних даних, які, наприклад, характеризують швид-

кість елементарного акту в реакціях окислення при екстремальних умовах експлуатації.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями.

У реакціях окислення ненасичених сполук цей масив складають константи швидкості приєднання різних радикалів і молекулярного кисню, з утворенням гідропероксидів і т.д. Кінетичні параметри реакцій цих радикалів і молекул пов'язаний з широким спектром активності цих частинок в умовах експлуатації, відмінності в термохімії приєднання, в будові полімеру дозволяють визначати не тільки їх реакційну здатність, але й прогнозувати терміни їх експлуатації, а також методи і способи їх утилізації на всіх етапах робочого циклу.

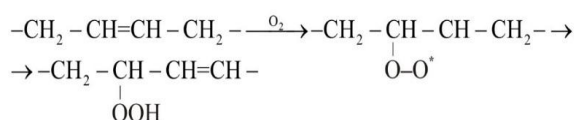
У присутності кисню, на наш погляд, можна чекати три типи реакцій взаємодії з ним полімерів: окислювання як процес молекулярних реакцій, що окремо протікають, окислювання по ланцюговому механізмі, термічний розпад полімеру й окислювання продуктів розпаду. Всі три типи реакцій спостерігаються в реальних умовах, однак, найчастіше взаємодія полімерів з киснем відбувається по ланцюговому механізмі. За аналогією із процесами взаємодії кисню з низькомолекулярними вуглеводнями ряд авторів [1–3] цей процес називають автоокисленням, він ініціюється світлом і тепловим впливом.

Процес автоокислення у період експлуатації полімерних виробів, наприклад поліетиленової плівки, характеризується трьома стадіями: періодом індукції, якій відповідає стадія зародження ланцюгів; періодом

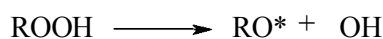
дом, прискорення, якому відповідають стадії росту ланцюгів; періодом сповільнення, що відповідає стадії обриву ланцюгів. Відповідно до зміни властивостей полімеру, підрозділяють ці процеси на агрегативні, пов'язані із процесами зшивки, і деструктивні, пов'язані з розпадом макромолекул на більше дрібні фрагменти [1–5].

Процеси зародження ланцюгів пов'язані з виникненням радикалів, на наш погляд, тут є наступні можливості при експлуатації полімерів [4, 5]:

1. Приєднання молекул кисню в місці подвійного зв'язку наступний розклад з утворенням гідроперекису (1):



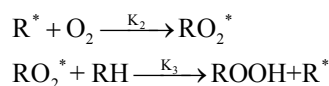
гідроперекис розщеплюючись, утворює:



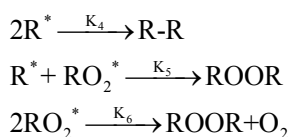
2. Фотоініціювання або поглинання кванта світла атомом водню у третинного вуглецевого атома, з наступним відщипленням атома водню:



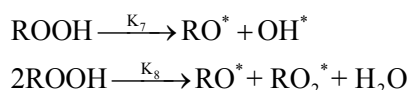
3. Термічне ініціювання, пов'язане з термічним розривом зв'язку C–C або C–H. Наявність ненасичених груп у молекулах поліетилену значно прискорює утворення первинних радикалів. Термічне ініціювання вимагає значного розігріву. Утворення радикалів R, або RO₂ відбувається з константою швидкості K₁, далі відбувається ріст ланцюга (2 та 3):



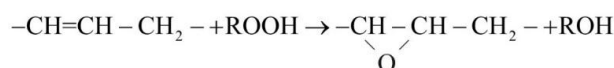
а обрив ланцюга відбувається по одній з наступних реакцій (4–6):



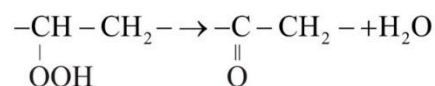
Приєднання кисню до радикала R відбувається надзвичайно швидко, майже з нульовою енергією активації. Радикал RO₂ значно менш активний, про це можна судити за часом напівперетворення цих радикалів для R – 10⁻⁸ с і для RO₂ – 10⁻² с. Тому при надлишку кисню [RO₂] >> [R] обрив ланцюга відбувається майже винятково по реакції (6). У результаті мономолекулярного або бімолекулярного розкладу гідроперекису відбувається вторинне утворення радикалів (7, 8):



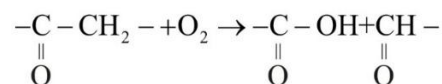
Ці вторинні радикали вступають у реакції росту ланцюга, що приводить до прискорення процесу. У реакціях граничних вуглеводнів імовірність атаки однакова йдучи всіх метиленових груп, тоді як в олефінах окисляються переважно метиленові групи, що перебувають в α-положенні до подвійного зв'язку [4, 5]. Гідроперекиси термічно нестійкі й при нагріванні можуть розкладатися не по ланцюговому, а по звичайному молекулярному механізму з утворенням стабільних кисневих з'єднань. Прикладом може служити взаємодія гідроперекису з подвійним зв'язком [1–4]:



Утворення карбонільних груп можливо в реакціях:



при подальшому окислюванні карбонільні з'єднання можуть переходити в карбоксильні:



Викладання основного матеріалу досліджень.

Всі ці реакції пов'язані з розривом ланцюгів і відносяться до деструктивних процесів, але поряд з ними відбуваються агрегативні процеси, у них приймають участь подвійні зв'язки паралельних ланцюгів, а також імовірні ланцюгові реакції одночасно у двох і більше точках макромолекули. У результаті процесу зшивки утворюються просторовозшиті структури. Можна припустити, що в процесах старіння при дії кисню й світла зшивка відбувається переважно шляхом утворення кисневих містків між розгалуженими ланцюгами. Ці містки можуть бути перекисними, ефірними й складноефірними. Розвиток всіх окисних процесів відбувається з поверхні, впровадження кисню вглиб матеріалу визначається швидкістю дифузії кисню в полімери (рис.1 та 2). Тому плівкові матеріали найбільшою мірою схильні до фотоокислювальної деструкції [4–8]. Наявність у поверхневому шарі поліетилену або інших поліолефінів речовин, що легко вступають у взаємодію з радикалами, перешкоджає розвитку ланцюгових реакцій.

Для досягнення основної мети – екологічної безпеки при утилізації полімерних відходів ТПВ необхідно вирішувати безліч завдань як науково-обґрунтованого напрямку, так і побутового, наприклад, для тари та пакування з поліетилену можна відзначити наступні напрямки:

- 1) дослідження механізму утворення кисневмісних функціональних груп у процесі експлуатації поліетилену (рис. 2, 1 – карбоксильних; 2 – складноефірних; 3 – гелфракції) у якості критерію оцінки якості;
- 2) виявлення залежності кінетики фотоокислення від терміну експлуатації і молекулярних властивостей

- вихідного поліетилену з метою вибору екстремальних точок терміну експлуатації;
 3) дослідження змін експлуатаційних характеристик поліетилену з виявленням кризових точок (рис. 2);
 4) дослідження механізму утворення і структури гельфракції в процесі експлуатації поліетиленової плівки, а також її впливу на можливість переробки у вторинний поліетилен (рис. 3 та 4);
 5) дослідження конкуруючих реакцій деструкції і структування на різних стадіях експлуатації плівки (рис. 3 та 4);
 6) вибір критеріїв класифікації-ідентифікації та оцін-

- ки властивостей полімерних відходів різного терміну і місця експлуатації (рис. 1);
 7) визначення способу утилізації для важко- або непереробних полімерних відходів з метою отримання цільових низькомолекулярних продуктів;
 8) вибір способу переробки вторинної полімерної сировини з урахуванням певних критеріальних характеристик оцінки властивостей відходів та розробленого асортименту продукції (рис. 3 та 4);
 9) вибір напрямів утилізації полімерних відходів що не підлягають повторній переробці;
 10) розробка способів роздільного збору та ідентифікації полімерних відходів та ін.

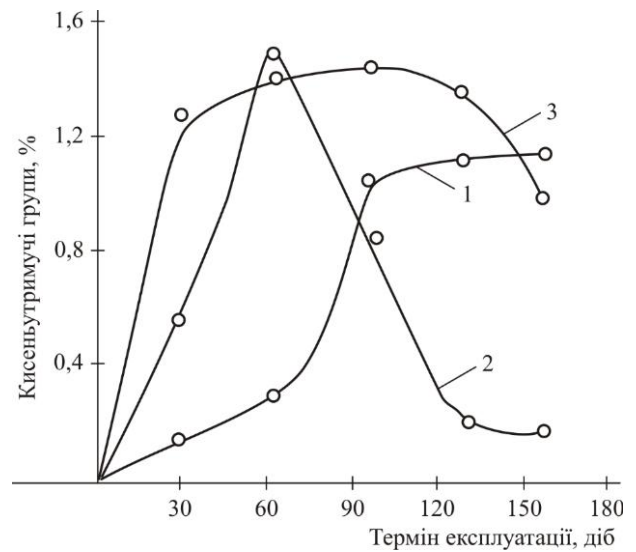
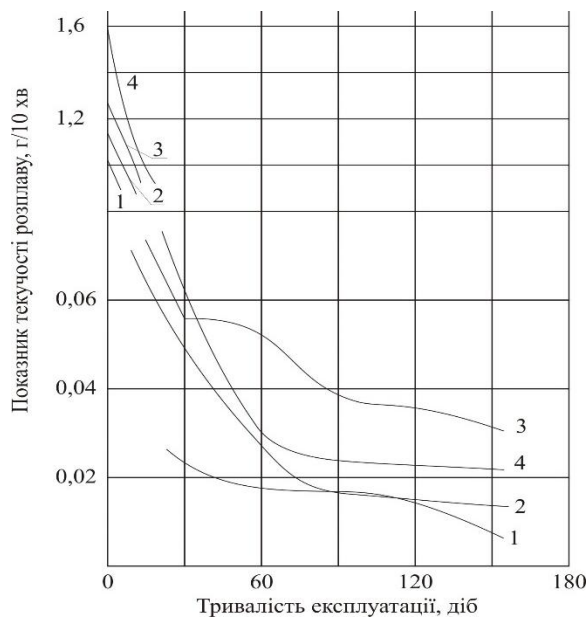


Рис. 1. Залежність ПТР від тривалісті експлуатації: температура, °С: 1, 2 – 190; 3, 4 – 210; навантаж., Н – груп від терміну експлуатації в натурних умовах 49,8; 1, 4 – плівка, 2, 3 – пресовані зразки

Рис. 2. Залежність утворення киснеутримуючих груп від терміну експлуатації в натурних умовах поліетиленової плівки

Вже після першого місяця експлуатації утворюється значна кількість гельфракції, висока швидкість утворення зшитою частини

підтверджується різким зниженням плинності розплаву (рис. 1).

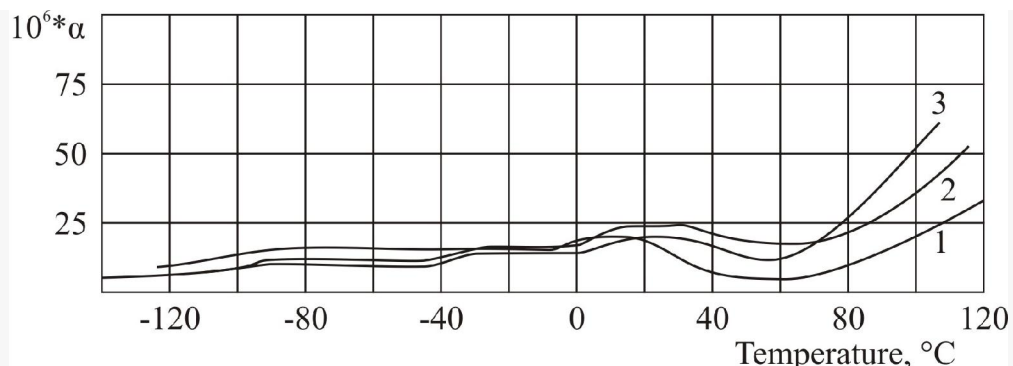


Рис. 3. $\alpha_T = f(T)$ залежність для вторинного поліетилену з різними кількостями гельфракції, %: 1 – 17; 2 – 34; 3 – 42

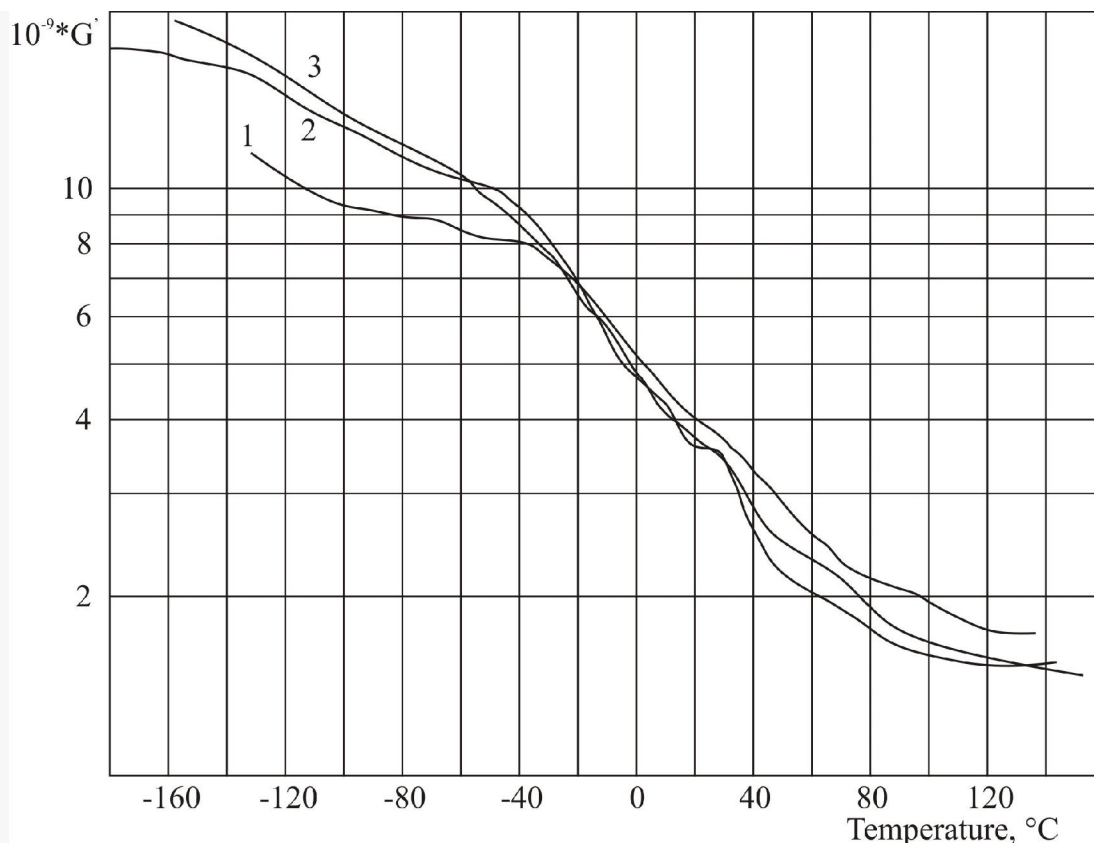


Рис. 4. $G' = f(T)$ залежність для вторинного поліетилену з різними кількостями геліфракції, %: 1 – 17; 2 – 34; 3 – 42

Порівняння даних по експлуатації поліетиленової плівки в літні та осінні місяці дозволяє зробити висновок, що в процесі експлуатації сонячна радіація має велике значення.

На наш погляд список відновлюваних та нетрадиційних джерел енергії треба і можна розширити за рахунок внесення до нього твердих побутових відходів (ТПВ) у якості матеріальних та енергетичних ре-

сурсів – тобто сировини [1]. До основних питань такої концепції можна віднести безліч проблем, основними за функціональною схемою (рис. 3) можуть бути: класифікація-ідентифікація; видобуток та підготовка; вибір та застосування за основним показником якості; урахування екологічних проблем переробки або кінцевої утилізації (рис. 4).

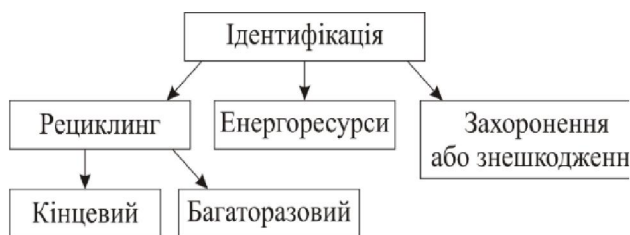


Рис. 3. Функціональна схема управління ТПВ

Переробки полімерних відходів як частини ТПВ у вторинну або зворотну матеріальну сировину й енергоресурси – складний багатадійний процес. З урахуванням усіх можливостей процесу управління та поводження з ТПВ необхідно враховувати наступні складові: перш за все, кількість циклів переробки, тобто якісні показники ТПВ; наявність можливостей технологій та методів подальшої переробки у енергетичні ресурси або вибір науково-обґрунтованих способів модифікації, а також обов'язкове визначення

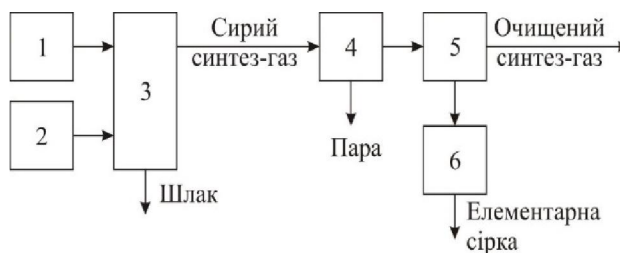


Рис. 4. Спрощена схема газифікації

кінцевої стадії утилізації полімерних відходів на комплексних підприємствах. Ці енергоутилізаційні виробничі комплекси, на базі існуючих підприємств (рис. 5) або нових, дозволяють не тільки утилізувати різні викиди підприємств або одержувати енергію з не підлягаючих переробці відходів, але створити й переробні підприємства для різних видів відходів, що підлягають переробці.

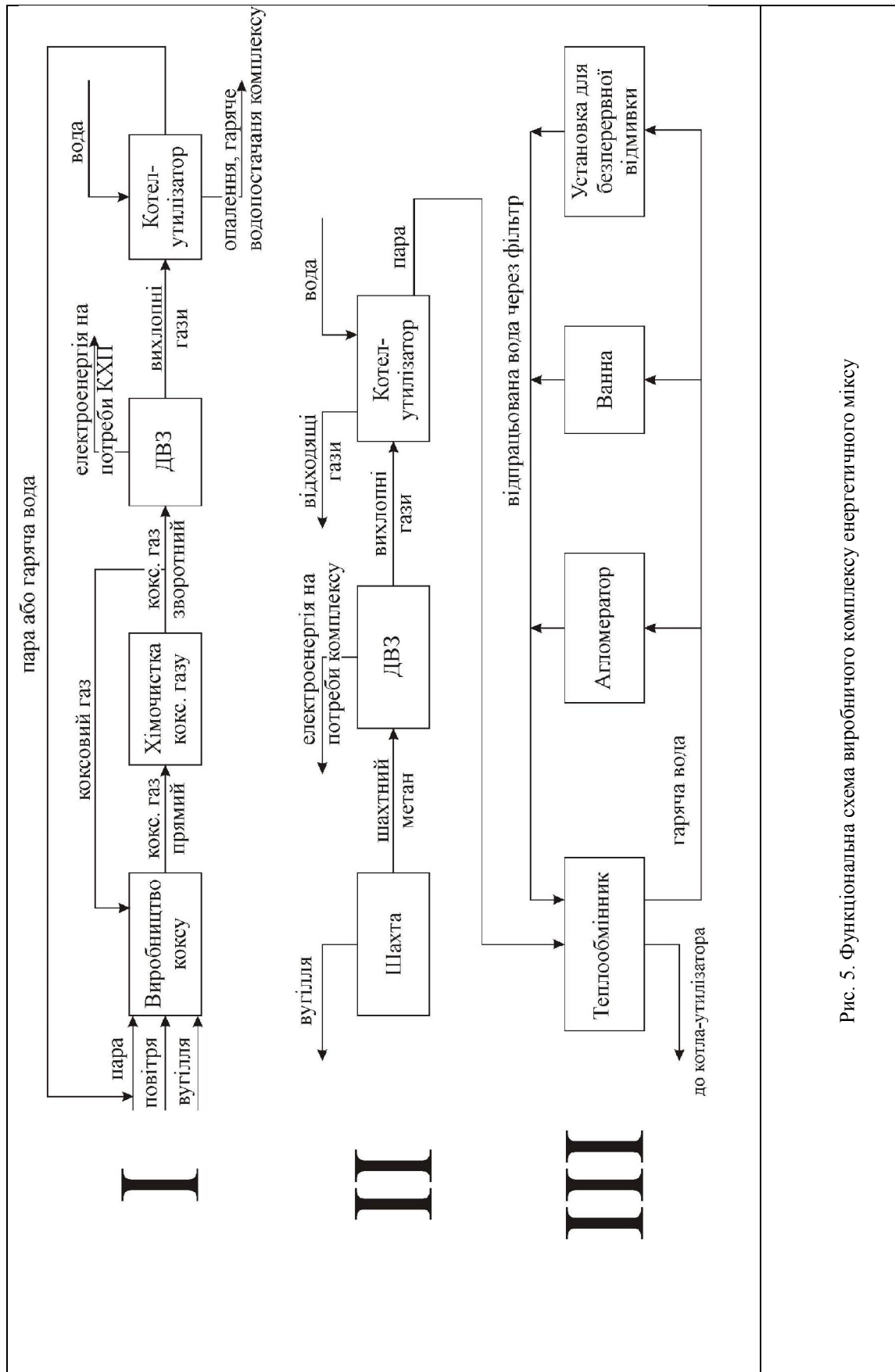


Рис. 5. Функціональна схема виробничого комплексу енергетичного міксу

Таким чином, для пошуку оптимальних варіантів безвідхідних технологій можлива наступна послідовність дій:

- виявлення принципових недоліків існуючих технологій з обліком всіх розглянутих принципів, визначення вихідних потоків системи, які мають потребу в очищенні або мають продукти для утилізації;
- визначення основних причин, що перешкоджають модернізації існуючих виробництв із метою створення безвідхідних технологічних процесів і комплексів;
- розробка нових методів одержання цільового продукту або вдосконалення одного з існуючих, задовольняючим принципам створення безвідхідних технологічних процесів і комплексів;
- розробка декількох варіантів безвідхідних технологій з обліком обраного нового методу;
- вибір пріоритетної технології з погляду основних економічних показників і мети – створення безвідхідних технологічних процесів і комплексів.

Висновки та перспективи подальшого розвитку даного напрямку.

Значний інтерес при подальшому дослідженні експлуатації поліетиленової плівки являє також зміна вмісту ненасичених груп, а також реакції взаємодії кисню з ненасиченими сполуками поліетилену. Це обумовлено нерозривним зв'язком досліджуваних проблем як з інтенсивним розвитком галузей теоретичної хімії, так і з рядом найважливіших задач хімічної технології, зокрема експлуатації виробів з полімерів. Теоретичні аспекти окислення ненасичених сполук зачіпають різноманітні питання механізму реакцій радикального приєднання і заміщення, кінетику і термодинаміку елементарного акту окислення. Фундаментальний характер має проблема встановлення зв'язку будови з реакційною здатністю в реакціях радикального приєднання. Очевидно, що перевірка існуючих концепцій реакційної здатності і створення нових теоретичних побудов можливі лише при наявності масиву кінетичних даних, що характеризують швидкість елементарного акту.

Перспективним для даних досліджень є напрямок апроксимації експериментальних залежностей для всього спектру кисневмісних груп. З метою інтенсифікації вирішення інноваційних проблем ресурсо-

та енергозбереження застосовані методи математичного моделювання для обробки експериментальних даних. Принципи відношення до полімерної частки ТПВ як до поновлюваних джерел ресурсів та енергії можна використовувати в кожному регіоні й таке інше.

Для досягнення поставленої мети далі розв'язуються такі наукові завдання:

- визначити і проаналізувати проблеми, які виникають при формуванні моделей управління екологічною безпекою, розробці оцінки стану досліджених систем управління для прийняття екологічно-небезпечного управлінського рішення;
- запропонувати засоби виділення суттєвих властивостей предметних областей та їх сутностей за умови розробки концепції комплексної екологічної системи як об'єкта управління;
- розробити і обґрунтувати моделі комплексної екологічної системи з визначенням сутностей предметних областей для її науково-обґрунтованої теоретичної бази;
- розробити алгоритми побудови оцінки стану комплексної системи і її складових систем на усіх етапах виробництва за умови реалізації концепції для розв'язання задач екологічної оцінки і еколого-гігієнічного нормування;
- запропонувати і дослідити механізм динаміки фізико-хімічних процесів міграції і трансформації у екологічних природних системах за умови концепції комплексних систем з метою прогнозування стану екосистем при їх взаємодії з економічною і соціальною складовими;
- визначити засади впровадження комплексного метода класифікації-ідентифікації ТПВ в систему екологічного нормування і екологічної оцінки ризику здоров'ю населення при вирішенні питань управління екологічною безпекою;
- реалізувати комплексний підхід при формуванні методики класифікації-ідентифікації ТПВ з еколого-гігієнічною оцінкою якості техногенно-навантажених територій.

Список літератури: 1. *Эмануэль Н.М.* Физико-химические аспекты строения полимеров – основа их многократного применения / Тез. докл. семинара «Научные основы переработки и применения вторичных полимерных материалов». – М.: 1980. – С. 15. 2. *Шляников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. – М.: Химия. 1985. – 256 с. 3. *Рэнби Б. Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – М.: Наука. 1978. – С. 65. 4. *Бухкало С.И.* Изменение свойств в процессе эксплуатации пленки и направления модификация вторичного полиэтилена: дис. канд. техн. наук : 25.01.88 / Бухкало Светлана Ивановна. – М., 1988. – 150 с. 5. *Бухкало С.И.* Загальна технологія харчової

промисловості у прикладах і задачах (інноваційні заходи) [текст] підручник. Київ «Центр учбової літератури»: 2014, 456 с. 6. *Бухкало С.И.* Ресурсосберегающие технологии использования полимерных отходов / Интегрированные технологии та енергозбереження // 2001. – № 2. – С. 106–112. 7. *Бухкало С.И.* К вопросу энергосбережения процесса агломерирования полимерной упаковки / Интегрированные технологии та енергозбереження // 2005. – № 2. – С. 29–33. 8. *Бухкало С.И.* Деякі аспекти екологічної безпеки полімерної тари та пакування харчової промисловості / Наукові праці ОНАХТ. – Одеса, 2014. – Вип. 45. Т. 3. – С. 76–79. 9. *Бухкало С.И.* Екологічні та економічні проблеми утилізації полімерної тари та пакування продуктів харчування /

Матеріали III міжн. н/практ. конф «Хімія біо- і нанотехнології, екологія та економіка в харчовій і косметичній промисловості». – Х.: НТУ «ХПІ». 2015. – с. 103–108. **10.** Бухкало С.І. Деякі властивості полімерних відходів у якості сировини для енерго- і ресурсозберігаючих процесів // Інтегровані технології та енергозбереження. – Х.: НТУ «ХПІ». 2014. – № 4. – с. 29–33. **11.** Бухкало С.І. Основні складові комплексних підприємств енергетичного міксу // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ». 2015. – № 7 (1116). – с. 3–21. **12.** Бухкало С.І., Ольховська О.І. Основні можливості комплексних проєктів енергетичного міксу // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ». 2015. – № 7 (1116). – с. 103–108.

Bibliography (transliterated): **1.** *Jemanujel' N.M.* Fiziko-himicheskie aspekty stroenija polimerov – osnova ih mnogokratnogo primeneniya / Tez. dokl. seminaru «Nauchnye osnovy pererabotki i primeneniya vtorichnyh polimernyh materialov». – М.: 1980. – S. 15. **2.** *Shljanikov Ju.A., Kirjushkin S.G., Mar'in A.P.* Antiokislitel'naja stabilizacija polimerov. – М.: Himija. 1985. – 256 p. **3.** *Rjenbi B. Rabek Ja.* Fotodestrukcija, fotookislenie, fotostabilizacija polimerov. – М.: Nauka. 1978. – P. 65. **4.** *Bukhhalo S.I.* Izmenenie svojstv v processe jekspluatacii plenki i napravlenija modifikacija vtorichnogo polijetilena: dis. kand. tehn. nauk : 25.01.88 / Bukhhalo Svetlana Ivanovna. – М., 1988. – 150 p. **5.** *Bukhhalo S.I.* Zagal'na tehnologija harchovoi promislivosti u prikladah i zadachah (innovacijni

zahodi) [tekst] pidruchnik. Kiiv «Centr uchbovoi literaturi»: 2014, 456 p. **6.** *Bukhhalo S.I.* Resursoberegajushhie tehnologii ispol'zovanija polimernyh othodov / Integrovani tehnologii ta energozberezhennja // 2001. – № 2. – P. 106–112. **7.** *Bukhhalo S.I.* K voprosu jenergosberezenija processa aglomerirovanija polimernoj upakovki / Integrovani tehnologii ta energozberezhennja // 2005. – № 2. – P. 29–33. **8.** *Bukhhalo S.I.* Dejaki aspekti ekologichnoi bezpeki polimernoї tari ta pakuvannja harchovoi promislivosti / Naukovi praci ONAHT. – Odesa, 2014. – Vip. 45. T. 3. – P. 76–79. **9.** *Bukhhalo S.I.* Ekologichni ta ekonomichni problemi utilizacii polimernoї tari ta pakuvannja produktiv harchuvannja / Materiali III mizhn. n/prakt. konf «Himija bio- i nanotehnologii, ekologija ta ekonomika v harchovij i kosmetichnij promislivosti». – H.: NTU «HPI» 2015. – P. 103–108. **10.** *Bukhhalo S.I.* Dejaki vlastivosti polimernih vidhodiv u yakosti sirovini dlja energo- i resursozberigajuchih procesiv // Integrovani tehnologii ta energozberezhennja. – H.: NTU «HPI». 2014. – № 4. – P. 29–33. **11.** *Bukhhalo S.I.* Osnovni skladovi kompleksnih pidpriemstv energetichnogo miksu // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2015. – № 7 (1116). – P. 3–21. **12.** *Bukhhalo S.I., Ol'hovs'ka O.I.* Osnovni mozhlivosti kompleksnih proektiv energetichnogo miksu // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2015. – № 7 (1116). – P. 103–108.

Поступила (received) 23.05.2016

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Особенности моделей утилизации разновидов полимерных отходов / С. И. Бухкало // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 19(1191). – С. 11–17. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2220-4784.

Особенности моделей утилизации разновидностей полимерных отходов / С. И. Бухкало // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 19(1191). – С. 11–17. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2220-4784.

Properties Models species recycling plastic waste / S. I. Bukhhalo // Bulletin of National Technical University «KhPI». Series: Innovation researches in students' scientific work. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2016. – № 19 (1191). – p. 11–17. Bibliog.: 12 titles. – ISSN 2220-4784.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Бухкало Світлана Іванівна – кандидат технічних наук, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», тел.: +380673010613; e-mail: bis.khr@gmail.com

Bukhhalo Svetlana Ivanovna – Phd, candidate of technical sciences, Professor, Department of Integrated technologies, processes and apparatus National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», tel. : +380673010613; e-mail: bis.khr@gmail.com

Бухкало Светлана Ивановна – кандидат технических наук, профессор кафедры интегрированных технологий, процессов и аппаратов, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», тел.: +380673010613; e-mail: bis.khr@gmail.com