

УДК 378.17:665.347

С. І. БУХКАЛО

СИНЕРГЕТИЧНІ ПРОЦЕСИ УТИЛІЗАЦІЇ-МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРНОЇ ЧАСТКИ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

В статті наведені можливості постановки та вирішення сучасних високоефективних науково-обґрунтованих задач теорії для процесів утилізації-модифікації поліолефінів як полімерної частки твердих побутових відходів. Дослідження спрямовані на вивчення таких питань, як виявлення механізмів ідентифікації синергетичних процесів, їх наукового обґрунтування та розробка синергетичних моделей утилізації-модифікації значної полімерної частки твердих побутових відходів. При цьому враховувалися фактори зміни фізико-хімічних, фізико-механічних, молекулярних та інших властивостей поліолефінів у процесі їх первинної експлуатації. Розроблені методи ідентифікації-класифікації сировини – полімерної частки твердих побутових відходів, а також методи контролю властивостей вторинних полімерів з метою вибору науково-обґрунтованих методів переробки та утилізації-модифікації вторинних полімерів; розробки необхідних технологічних схем для різновидів вторинних полімерів і устаткування для переробки полімерних відходів у виробі нового асортименту; вибору підприємств для реалізації утилізації полімерів і виду енергетичних ресурсів для втілення цих проектних рішень.

Ключові слова: комплексні енерготехнології, поліолефінова частка, моделі синергетичних процесів, екологічна безпека, науково-обґрунтовані методи, переробка та утилізація.

В статье приведены возможности разработки и решения современных высокоэффективных научно-обоснованных задач теории для процессов утилизации-модификации полиолефинов как полимерной части твердых бытовых отходов. Исследования направлены на изучение таких вопросов, как выявления механизмов идентификации синергетических процессов, их научного обоснования и разработки синергетических моделей утилизации-модификации значительной полимерной части твердых бытовых отходов. При этом учитывались факторы изменения физико-химических, физико-механических, молекулярных и других свойств полиолефинов в процессе их первичной эксплуатации с целью выбора научно-обоснованных методов переработки и утилизации полимеров; разработки необходимых технологических схем и оборудования для переработки полимерных отходов; выбора предприятий для реализации утилизации полимеров и видов энергетических ресурсов для внедрения этих проектных решений.

Ключевые слова: комплексные энерготехнологии, полимерная часть ТБО, модели синергетических процессов, таря и упаковка, экологическая безопасность, научно-обоснованные методы, переработка и утилизация.

The materials presented the possibilities development of solving modern highly effective science-based problems of improving the use of wastes of different industries on a complex enterprise that can provide all its energy needs alone. Some features of the possibilities of solving evidence-based problems of development of mechanisms for identifying synergistic processes, their scientific justification improving the use of wastes of different industries on a complex enterprise. The problem of wastes utilization and recycling is present as complex synergetic processes research and analysis of energy- and resource saving processes for treatment of polymer wastes of various origin. The research focused on the study of issues such as the development of models of waste-modifying polymer. The investigation are focused in researching such problems as 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, synergetic processes, polymer waste, packaging, evidence-based methods, ecological safety, wastes conversion and recycling.

Вступ.

Відомі авторам даної роботи дослідження з утилізації-модифікації полімерної частки твердих побутових відходів (ТПВ) на цей час, в основному, мають напрямок переробки якісних полімерних відходів, які не входять до складу ТПВ. Разом з тим, найбільш імовірними великотоннажними джерелами вторинної полімерної сировини є відходи зі зниженими до критичного мінімуму фізико-механічними, фізико-хімічними, реологічними, молекулярними, структурними та іншими характеристиками, тобто полімерні відходи, що втратили деякі свої якості з різних причин експлуатації: жорсткі умови, закінчення терміну споживання або сумішеві композиції з іншими полімерами та матеріалами.

Зрозуміло, що такі відходи вимагають застосування спеціальних науково-обґрунтованих методів переробки, конкретних в кожному випадку з

урахуванням зацікавленості суспільства в переробці полімерних відходів, як фактора поліпшення ресурсо- та енергозбереження, а також подальшого розвитку стану екологічної безпеки [1–6]. Необхідно також виробляти позицію суспільства й держави по зниженню техногенного навантаження на навколишнє середовище.

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

Дослідження спрямовані на вивчення таких питань, як розробка сучасних високоефективних моделей синергетичної утилізації-модифікації поліолефінової полімерної частини ТПВ з метою виробництва інноваційних вторинних полімерів [7–13]. При цьому враховувалися фактори вибору:

1) наукове обґрунтування методів ідентифікації-класифікації, переробки або утилізації полімерів;

2) розробки необхідних технологічних схем і устаткування для переробки полімерних відходів;

3) вибір підприємств для різновидів утилізації-модифікації і виду енергетичних ресурсів для реалізації цих проектних рішень.

Кожен із циклів переробки полімерної частки ТПВ вимагає науково-обґрунтованого інноваційного підходу, тому рішення задачі утилізації-модифікації ТПВ в загальному випадку ми розглядаємо як єдиний комплекс інноваційних проектів, що вимагає адекватних методів управління комплексним виробництвом [3, 6–12] з урахуванням властивостей сировини на кожному етапі.

Поліолефіни досить термостабільні матеріали, і їх повторна переробка шляхом екструзії або лиття під тиском не викликає утруднень, але має деякі особливості. Так, наприклад, при виборі співвідношення сировини вихідного й вторинного матеріалу для переробки треба враховувати дослідження з накопичення змін фізико-хімічних, фізико-механічних, молекулярних властивостей та характеристик у процесі реальної експлуатації [3, 4, 13]. Вироби з поліолефінів, що вийшли із вживання, у свою чергу, варто ідентифікувати-класифікувати та розділити на підгрупи за принципом можливості здійснення організованого збору та розробки сучасних процесів ресурсо- й енергозбереження.

Для розробки науково-обґрунтованої технології одержання вторинної сировини або проведення стадії утилізації-модифікації на її основі необхідно вивчити ті зміни в складі й будові, наприклад, поліетилену, які відбуваються в процесі первинної переробки й застосуванні за призначенням, особливо в результаті тривалої експлуатації плівки. Тільки на основі отриманих даних може бути запропонована технологія одержання вторинної сировини з відходів, що забезпечує підвищення експлуатаційних і технологічних властивостей матеріалу, а також розширення областей його застосування.

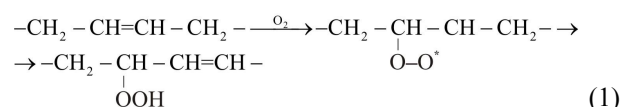
Перш за все треба розглянути структурно-хімічні зміни поліетилену при окислюванні у процесах експлуатації виробів з нього (основна мета дослідження), де можна чекати три типи реакцій взаємодії полімерів з киснем: окислювання як процес молекулярних реакцій, що окремо протікають, окислювання по ланцюговому механізму, термічний розпад полімеру й окислювання продуктів розпаду. Всі вказані 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 [78, 79] цей процес називають автоокисленням, він ініціюється світлом і тепловим впливом.

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів.

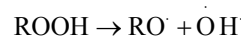
Дослідження з процесу автоокислення поліолефінів у процесі експлуатації [1, 2] характеризується трьома стадіями: періодом індукції,

який супроводжує стадія зародження ланцюгів; періодом прискорення, якому відповідають стадії росту ланцюгів; періодом сповільнення, що відповідає стадії обриву ланцюгів. Відповідно до зміни властивостей поліолефінів у період експлуатації, для них нами виділені агрегативні процеси, пов'язані із процесами зшивки, і деструктивні, пов'язані з розпадом макромолекул на більше дрібні фрагменти [3, 4]. Процеси зародження ланцюгів пов'язані з виникненням радикалів, тут є наступні можливості за стадіями:

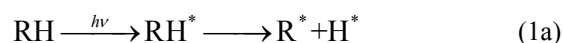
1. Приєднання молекул кисню в місці подвійного зв'язку та наступний розклад з утворенням гідроперекису:



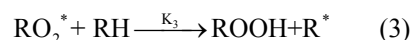
гідроперекис розщеплюючись, утворює:



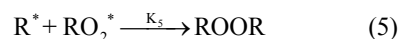
2. Фотоініціювання або поглинання кванта світла атомом водню у третинного вуглецевого атома, з наступним відщипленням атома водню:



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, а далі відбувається ріст ланцюга відповідно з константою швидкості K₂ та K₃:

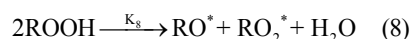
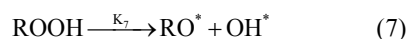


обрив ланцюга відбувається по одній з наступних реакцій відповідно з константою швидкості K₄, K₅ та K₆:



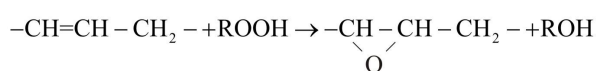
Приєднання кисню до радикала R відбувається надзвичайно швидко, майже з нульовою енергією активації. Радикал RO₂ значно менш активний, про це можна судити за часом напівперетворення цих радикалів для R^{*} – 10⁻⁸с і для RO₂^{*} – 10⁻²с [84]. Тому при надлишку кисню [RO₂^{*}] ≫ [R^{*}] обрив ланцюга відбувається майже винятково по реакції (6).

У результаті мономолекулярного або бімолекулярного розкладу гідроперекису далі відбувається вторинне утворення радикалів:

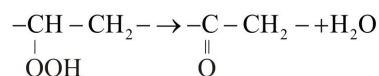


Ці вторинні радикали вступають у реакції росту ланцюга, що приводить до прискорення процесу.

При дослідженні враховано, що у реакціях граничних вуглеводнів імовірність атаки однаково проходить для всіх метиленових груп, тоді як в олефінах окисляються переважно метиленові групи, що перебувають в α -положенні до подвійного зв'язку [85, 86]. 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 [79, 87]:

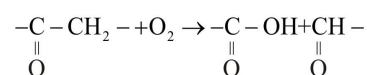


Утворення карбонільних груп можливо в реакціях:



при подальшому окислюванні карбонільні з'єднання

можуть переходити в карбоксильні:



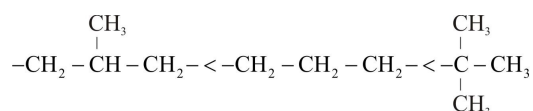
Всі ці реакції пов'язані з розривом ланцюгів і відносяться до деструктивних процесів, але поряд з ними відбуваються агрегативні процеси, у них приймають участь подвійні зв'язки паралельних ланцюгів, а також імовірні ланцюгові реакції одночасно у двох і більше точках макромолекули.

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. Тому плівкові матеріали за нашими дослідженнями найбільшою мірою схильні до фотоокислювальної деструкції [88]. Потрібно зазначити, що поліетилен у процесі експлуатації набуває нових властивостей (табл. 1, визначена нами кількість киснеутримуючих груп: 1 – складноефірні, 2 – карбоксильні, 3 – гідроксильні; 4 – кількість гел-фракції; δ_p – руйнівне напруження при розтяганні; ε – відносне подовження при розриві, які далі у процесах повторної переробки, наприклад поліетилену, надають неізотермічність його розплаву.

Таблиця 1. Порівняльна характеристика зміни властивостей поліетиленової плівки у процесі експлуатації

Місце експлуатації	Час експлуатації, діб	Визначена кількість, %				ММх10 ³	δ_p , МПа	ε , %
		1	2	3	4			
Харків	60	1,53	0,31	0,19	35,3	43	9,6	221
	120	0,19	1,15	0,44	34,8	18	9,4	182
Сочі	60	2,10	0,72	0,91	29,4	18,4	9,4	130
	120	–	1,28	1,21	40,8	14,2	9,3	212
Олайн	60	1,10	0,57	0,30	28,5	26,6	9,7	134
	120	0,04	0,90	0,61	39,4	18,1	9,5	151
Лівни	60	1,20	0,20	0,28	22,8	22,4	9,8	340
	120	0,03	1,10	1,26	29,7	18,3	9,5	300

Залежність кінетики фотоокислювання від строку експлуатації й молекулярних властивостей поліетилену можна описати наступними положеннями. Якщо вважати, що стійкість полімерів до термо- і фотоокислювальної деструкції близькі, то становлять інтерес дані Мадорського С. про те, що енергія активації деструкції лінійного поліетилену-поліметилітену – вища, ніж розгалуженого. Показано, що третинний атом водню легше всього реагує з радикалом. Тому відносна стійкість полімерів поліетиленового ряду може бути оцінена в такий спосіб [3, 4, 13, 14]:



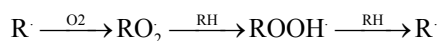
тобто найменш стійкий третинний водень.

Аналіз ряду наших досліджень (табл. 1) показав, що адсорбція кисню відбувається в неупорядкованих областях поверхневого шару, а дифузія кисню відбувається також через неупорядковані області [13, 14]. Це підтверджується порівнянням поглинання кисню зразками поліетилену з різним ступенем кристалічності.

Так, підвищення кристалічності з 90 до 98 % знижує поглинання кисню при температурі 100 °С за 1000 годин з 35 до 18 мл/г. Однак, при температурі 140 °С швидкість окислювання й ефективність стабілізуючої дії фенолів і ароматичних амінів не залежить від морфологічних особливостей зразків. На думку авторів, це пов'язане з тим, що поблизу цієї температури відбувається повне руйнування надмолекулярної організації – перехід до повністю аморфної структури поліетилену.

Теорію синергетичного механізму утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ розглядали з умов спільної дії сукупності факторів для обраних науково-обґрунтованих моделей виробництва вторинних полімерних матеріалів. Для досягнення загальних цілей процесів утилізації-модифікації, використовували принципи, що ціле (вторинний полімер) представляє за властивостями щось більше, ніж сума його частин. Синергетика – це інноваційний науковий напрямок технології полімерних матеріалів, він сприяє дослідженню зв'язків між елементами структури (підсистеми), що утворюються в відкритих системах, завдяки інтенсивному (потоківому) обміну властивостями сировини, обраними речовини з синергетичними можливостями та механізмами взаємодії з навколишнім середовищем в нерівноважних умовах. Загальний еволюційний процес як процес самоорганізації, незважаючи на його можливу стихійність, має певну спрямованість: проходить зростання цільових різновидів механізмів різноманітних форм, складності структур та властивостей. Тобто, одна з задач синергетики у даному випадку – з'ясування законів побудови організації, виникнення упорядкованості. Тут акцент робиться на принципах побудови організації, її виникнення, розвитку та самоускладнення. Суттєвою відмінністю стратегій технологічної діяльності синергетичної утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ є освоєння принципово нових типів об'єктів та процесів, що представляють досить складні макросистеми. В таких відкритих системах виникають кооперативні явища, що базуються на енергетичних, інформаційних, матеріальних потоках. Таким чином, синергетика передбачає наявність у собі усі значимих для дослідження процесів самоорганізації, теоретичних та методологічних висновків з системних досліджень.

Синергізм інгібіторів для окиснення поліолефінів у наших дослідженнях зв'язували з ланцюговими вільнорадикальними процесами окиснення жирів (можливі кінцеві продукти) схематично виражається послідовністю реакції [1]:



Для сповільнення процесу окиснення можливе застосування декількох механізмів. Наприклад ввести речовину, що буде швидко реагувати з R[·]-

радикалом. Це зменшує кількість ланцюгів та знижує швидкість окиснення. Також можна ввести речовину, що швидко реагує з пероксидними радикалами. Або ввести речовину, що руйнує гідрпероксид без утворення вільних радикалів. За описаними механізмами дії, інгібітори окиснення поділяють на групи. Є інгібітори комплексної дії, які здатні реагувати з речовинами, що окислюються, за різними напрямками. Їх дія комбінована за рахунок того, що одна і та ж функціональна група може реагувати як з R[·]-радикалом, так і з RO₂[·]-радикалами. Або різні групи молекули можуть реагувати за різними напрямками. Також за різними напрямками можуть реагувати вихідні молекули та продукти перетворення. В деяких системах що окислюються, є можливість багаторазового обриву ланцюгів макромолекул – за рахунок хімічних реакцій регенерації в актах обриву ланцюгів.

Якщо у складі речовин обраних за різновидами міркувань для стадії утилізації-модифікації, що за принципом своєї дії відносяться до різних груп, то часто можна спостерігати явище синергізму. При синергізмі такі речовини посилюють антиоксидантну силу один одного [21].

Для досягнення синергетичних ефектів використовують відомості про типи взаємодій компонентів. Одним із найбільш поширених способів досягнення синергетичних взаємодій в полімерних системах утилізації-модифікації є так званий «відновний синергізм» – окиснена форма відновлюється менш активним, а тому й більш стабільним так званим «антиоксидантом».

Цікавим способом досягнення синергетичних ефектів є випадок, коли в результаті взаємодії двох компонентів з'являється антиоксидант, сила якого перевищує антиоксидантну силу початкових компонентів. Незважаючи на те, що даний вид синергетичних взаємодій антиоксидантів надає значний вплив на загальну антиоксидантну активність системи, що окислюється, інформації про ефективні комбінування різних речовин полімерної частки ТПВ, практично, надано мало.

Дослідження синергізму є актуальним та доцільним з тих причин, що при наявності синергізму можливе: застосування речовин для модифікації за обраним алгоритмом (рис. 1) в менших оптимальних кількостях; збільшення строку експлуатації вторинних полімерів; зменшення собівартості нового асортименту продукції.

Синергізм для утворення вторинної полімерної сировини у процесі утилізації-модифікації можна розглядати як використання особливостей хімічних перетворень у полімері з урахуванням того, що основні сегментальні рухи, дифузійні процеси й хімічні взаємодії відбуваються в аморфній фазі полімеру. При дослідженні виявилось, що плівки з більше високим ступенем кристалічності окислялися з більш високою швидкістю, ніж з меншим ступенем кристалічності. Можна припустити, що причиною цього є сповільнення реакцій обриву ланцюга в кристалічних областях внаслідок малої сегментальної

рухливості впорядкованих ланцюгів. Можна відмітити також, що антиоксиданти розподіляються головним чином в аморфних областях. Вивчення впливу молекулярної маси й ступеня розгалуженості поліетилену на накопичення в зразках у процесі природного старіння карбонільних груп і оцінка властивостей зразків показала, що найбільше накопичення карбонільних груп відбувається для розгалуженого полімеру, що корелює з результатами, отриманими при фотоокислюванні полімеру. Однак механічні властивості розгалуженого поліетилену після старіння зберігаються на більш високому рівні, що можна пояснити особливостями мікроструктури матеріалу. При цьому істотного зниження молекулярної маси досліджених зразків не виявлено.

Тут слід зазначити розходження механізмів фото- і термоокислювальної деструкції. При термоокислювальній деструкції розходження в ступені кристалічності після 140 °С не істотні. Фотоокислювальна деструкція розвивається при значно більш низьких температурах і тут вплив будови полімеру позначається значніше. Варто

пам'ятати, що хоча дифузія розвивається помітніше в аморфній частині, рекомбінація вільних радикалів відбувається в ній легше внаслідок більшої сегментальної рухливості саме в аморфному шарі. Тому цілком можливо, що фотодеструкція лінійних висококристалічних зразків поліетилену розвивається швидше, ніж менш кристалічних розгалужених зразків, у яких сегменти є більш рухомі й реакції обриву кінетичних ланцюгів імовірніше. Ці дані погоджуються з [89], де відзначено, що термодеструкція поліметилпентену супроводжується різким зниженням ступеня кристалічності, що пояснюється авторами руйнуванням, у першу чергу, кристалічної частини.

На відміну від термоокислювальної деструкції, при фотоокислювальних процесах [2] молекулярна маса поліетилену мало змінюється. Спостерігається просторова зшивка й зміна характеру молекулярно-масового розподілу – замість унімодального розподілу з'являється бімодальне [2], тобто необхідними є дії за іншим алгоритмом (рис. 1 та 2).



Рис. 1. Алгоритм контролю порушень при утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ



Рис. 2. Загальний алгоритм процесів ідентифікації-класифікації або утилізації-модифікації ТПВ

Таблиця 2. Зміна кількості ненасичених груп та молекулярної маси в поліетиленовій плівці

Час експлуатації, дб	Вміст ненасичених груп на 100 атомів вуглецю					Молекулярна маса $\times 10^{-3}$
	Вінільна	Вініліденова	Трансвінілена	Підсумок	Метильна	
0	0,0142	0,0974	0,0113	0,1230	5,6720	46
30 літо	0,0192	0,0620	0,0125	0,0940	5,0910	44
62 літо	0,0583	0,0558	0,0290	0,1430	4,5210	43
128 літо	0,1385	0,0400	0,0300	0,2085	3,6980	18
30 осінь	0,0164	0,0769	0,0154	0,1087	4,9520	45
90 осінь	0,0111	0,0636	0,0145	0,0892	4,9630	43

Природно припустити, що при окисленні обрив ланцюга відбувається переважно при переході ланцюга з кристалічної в аморфну частину, що і надає синергетичні властивості вторинній полімерній сировині. Деформація виступаючої з кристалічною частини ланцюга велика і ділянка ланцюга в цій зоні подібна консольно-закріпленій балці. Обрив ланцюга може бути підтверджений помітним зниженням молекулярної маси розчинної частини поліетилену в процесі експлуатації (табл. 2). Нами визначено, що

кисень дифундує переважно в аморфні області [4, 8], де вільний об'єм більший, ніж у кристалічних областях. Аморфні області займають від 40 до 50% об'єму зразка, вони можуть бути розподілені у всій масі, пронизуючи плівку на всю товщину. У якості прикладу з розробки моделей синергетичних процесів утилізації-модифікації поліетиленової плівки тривалої експлуатації нами рекомендований метод хімічного спінування вторинного поліетилену, отриманого на основі об'єкта дослідження (табл. 3).

Таблиця 3. Вплив параметрів контролю властивостей хімічного спінування вторинного поліетилену (СВПЕ) на функції відгуку Y

Параметри	Функція відгуку Y
Y_1	$Y_1 = 2987,50 + 237,50x_1 + 362,50x_2 + 337,50x_3 + 12,50x_1x_2 + 37,50x_1x_3 - 187,50x_2x_3 + 12,50x_1x_2x_3$
Y_2	$Y_2 = 44,91 + 6,58x_1 + 7,27x_2 + 9,45x_3 - 0,28x_1x_2 + 1,82x_1x_3 - 5,12x_2x_3 - 5,22x_1x_2x_3$
Y_3	$Y_3 = 0,17 + 0,0004x_1 + 0,0007x_2 + 0,0009x_3 + 0,0001x_1x_2 + 0,00013x_1x_3 - 0,0004x_2x_3 - 0,0009x_1x_2x_3$
Y_4	$Y_4 = 0,280 - 0,083x_1 - 0,120x_2 - 0,130x_3 - 0,002x_1x_2 - 0,007x_1x_3 + 0,050x_2x_3 + 0,073x_1x_2x_3$

Дослідження проводили за допомогою методу повного факторного експерименту (табл. 3). Показники процесів спінування: кількість утворених комірок на 1 см^2 перетину зрізу СВПЕ, прийняте в якості вихідного параметра Y_1 (%); об'єм газової фази у процесі отримання СВПЕ – Y_2 (%); середній діаметр комірок – Y_3 (%), уявна густина СВПЕ – Y_4 (%) та інші. Факторами (табл. 3) були обрані параметри проведення процесу спінування: X_1 – кількість комплексу для активації, %; X_2 – температура спінування, °C; X_3 – час витримки при температурі спінування, хв. Вихідні дані: $X_{10}=3$; $X_{20}=170$; $X_{30}=15$; $\Delta X_1=1$; $\Delta X_2=10$; $\Delta X_3=5$.

Вторинний поліетилен (ОСТ 63–786–72), для синергетичних процесів спінування отриманий з поліетиленової плівки тривалої експлуатації додатково контролювали за кількістю геліфракції, карбонільних, карбоксильних і складноэфірних груп. До складу комплексу з активації процесу спінування ППТ входить азодикарбонамід, оксид цинку, стеаринова кислота та стеарат кальцію. Розмір комірок спіненіх полімерів досить суттєво впливає на їх властивості: зі зменшенням розміру бульбашок газової фази (тобто з збільшення їх кількості в одиниці об'єму) міцність помітно підвищується і зростає величина граничної деформації при розриві.

Характерною ознакою комплексних підприємств енергетичного міксу може бути інтегрований показник енергоефективності, що означає ефективне (раціональне) використання усіх енергетичних ресурсів – з урахуванням твердих побутових відходів (ТПВ) у якості вторинних енергетичних ресурсів. Таким чином, можна переходити до використання меншої кількості первинних енергетичних ресурсів для того ж рівня енергетичного забезпечення будівель або технологічних процесів на виробництві. Ця галузь знань перебуває на стику технології та інженерії. На відміну від енергозбереження (заощадження, збереження енергії), головним чином спрямованого на зменшення енергоспоживання, енергоефективність (корисність енергоспоживання) – корисне (ефективне) витрачання енергії.

Об'єктом дослідження є концепції синергетичних процесів на основі аналізу пріоритетів утилізації ТПВ конкретно в кожному регіоні України, вивчення основних напрямків утворення ТПВ та процесу поділу на складові, з метою вибору науково-обґрунтованих методів їх використання як вторинної сировини.

Предмет дослідження – технології, методи і способи, що застосовуються різними компаніями з утилізації ТПВ; розробка методів контролю

властивостей та ідентифікації ТПВ з метою забезпечення якості отриманої з них вторинної сировини; вибір і розробка технологічних схем і технічних механізмів реалізації комплексних проектів утилізації ТПВ для розширення процесів ресурсозбереження та енергоефективності.

Розроблена синергетична модель з метою вивчення впливу концентрації технологічних добавок на можливості і параметри переробки відходів у вторинний матеріал. У число факторів, що впливають були включені температура екструзії T (X_1), навантаження G (X_2) і концентрація стеарату барію C (X_3). З результатів попередніх експериментів визначено, що модифікацію вторинного поліетилену технологічними добавками в процесі екструзії необхідно проводити в температурному інтервалі

190–210 °С при навантаженні 49,8–74,7 Н, концентрації стеарату барію (СБ) 0,3–1,5%.

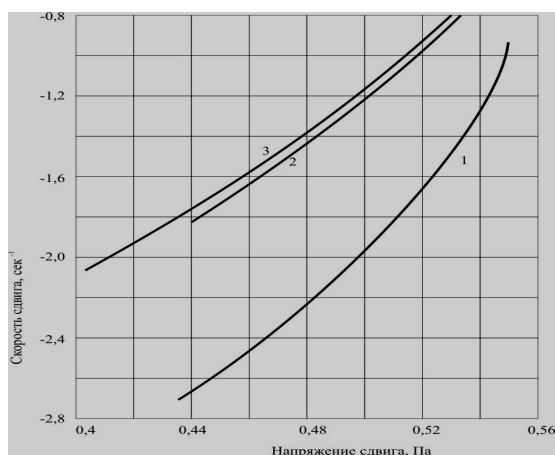
Проведені експерименти і виведено рівняння регресії для процесу модифікації вторинного поліетилену стеаратом барію при екструзії вказує на його велику чутливість до концентрації стеарату барію, тиску при переробці в екструдері і в меншій мірі від температури переробки, для даних умов досвіду. Введення «мастил» дозволяє усунути нерівномірність і деформацію струменя розплаву при переробці вторинного поліетилену в вироби. Загальне підвищення технологічних властивостей при введенні модифікаторів призводить до збільшення продуктивності в процесі гранулювання, а також до підвищення якості виробів, отримали розкодоване рівняння регресії Y_5 (табл. 4).

Таблиця 4. Вплив параметрів контролю властивостей вторинного поліетилену на функції відгуку Y

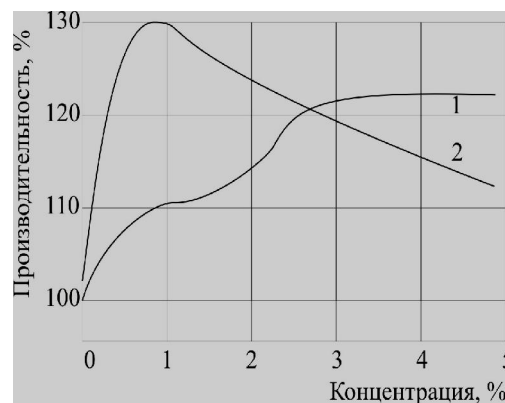
Параметри	Функція відгуку Y
Y_5	$Y_5 = 17,40 - 0,09T - 0,38G + 6,07C + 0,002T \cdot G - 0,03T \cdot C - 0,16G \cdot C + 0,0008T \cdot G \cdot C$
Y_6	$Y_6 = -15,21 - 0,23T - 0,58\tau - 173,85C + 0,003T \cdot \tau + 0,91T \cdot C + 2,32\tau \cdot C - 0,012T \cdot \tau \cdot C$

Синергетичні процеси утилізації-модифікації композиції вторинного поліетилену (ВПЕ) зі СБ досліджені за реологічними кривими (рис. 1а). Характерною ознакою визначена практично прямопропорційна залежність напруги від швидкості зсуву, що свідчить про можливість полегшення

переробки матеріалу і дозволяє її проводити в більш широкому інтервалі технологічних параметрів. Загальне підвищення технологічних властивостей при введенні модифікатору призводить до збільшення продуктивності в процесі гранулювання (рис. 1б), а також до підвищення якості виробів.



а



б

Рис. 1. Криві течії композицій (а): 1 – ВПЕ; 2 – ВПЕ + 1 % СБ; 3 – ВПЕ + 2 % СБ; продуктивність процесу гранулювання композицій (б): 1 – ВПЕ + СБ; 2 – ВПЕ + поліетилгідросилоксан

При розробці процесу модифікації властивостей вторинного поліетилену перекисом дикумила методом лиття під тиском досліджувалася міцність при розриві зразків, прийнята в якості вихідного параметра Y_6 (%). Факторами обрано такі показники: X_1 – температура лиття під тиском в останній зоні, °С; X_2 – тривалість циклу лиття, с; X_3 – кількість перекису дикумила,%. Вихідні дані для проведеного експерименту обрано такі: $X_{10} = 190$;

$X_{20} = 75$; $X_{30} = 0,25$; $\Delta X_1 = 20$; $\Delta X_2 = 10$; $\Delta X_3 = 0,15$ отримали розкодоване рівняння регресії (табл. 4).

Аналіз технологій синергетичних процесів і їх застосування представляє не лише наукову, а й практичну проблему, безпосередньо пов'язану з національними інтересами нашої країни, що в свою чергу визначає важливість та актуальність обраної теми дослідження. Але найголовніше – Україні необхідно мати свій власний стратегічний план.

Проведені дослідження, їх аналіз та використання отриманих результатів, наприклад, впливу процесів окиснення при експлуатації виробів з полімерів надають можливості застосування декількох синергетичних механізмів. Наприклад ввести речовину, що буде швидко реагувати з R'-радикалом, зменшує кількість ланцюгів та знижує швидкість окиснення. Також можна ввести речовину, що швидко реагує з пероксидними радикалами. Або ввести речовину, що руйнує гідрпероксид без утворення вільних радикалів. За описаними механізмами дії, такі речовини-інгібітори окиснення поділяють на групи:

1) це інгібітори, що обривають ланцюги по реакції з пероксидними радикалами, наприклад, феноли, ароматичні аміни, нафтоли, амінофеноли;

2) це інгібітори, що обривають ланцюги по реакції з алкільними радикалами;

3) це інгібітори, що руйнують гідрпероксид без генерування вільних радикалів, наприклад, сульфіді, дисульфіді, тіофосфати, арсеніти, ефіри фосфорної кислоти. Такі речовини-інгібітори не можуть зупинити процес окиснення, але можуть, знижуючи швидкість виродженого розгалуження ланцюгів, знизити швидкість окиснення.

Найбільш корисними є речовини-інгібітори комплексної дії, що окислюються, за різними напрямками. Їх дія комбінована за рахунок того, що одна і та ж функціональна група може реагувати як з R'-радикалом, так і з RO₂'-радикалами. Або різні групи молекули можуть реагувати за різними напрямками. Також за різними напрямками можуть реагувати вихідні молекули та продукти перетворення інгібітору. Якщо у складі антиоксиданту є речовини-інгібітори, що за принципом своєї дії відносяться до різних груп, то часто можна спостерігати явище синергізму – посилення антиоксидантної сили один одного.

Для досягнення синергетичних ефектів використовували відомості про типи взаємодій компонентів. Одним із найбільш поширених способів досягнення синергетичних взаємодій в полімерних системах є так званий «відновний синергізм» – окиснена форма полімеру відновлюється менш активним, а тому й більш стабільним речовинами. Інший спосіб досягнення синергетичних взаємодій – поєднання речовин, що обривають ланцюги окиснення. Такі речовини-інгібітори здатні інгібувати вільні радикали, що приводить до збільшення антиокислювальної активності системи.

Цікавим способом досягнення синергетичних ефектів є випадок, коли в результаті взаємодії двох компонентів з'являється вторинний полімер, властивості якого подібні первинному полімеру або є новими для нього. Незважаючи на те, що даний вид синергетичних взаємодій надає значний вплив на загальну антиоксидантну активність системи, що окислюється, у літературі інформації про ефективні комбінування різних речовин надано мало. Ефективне комбінування різних типів утилізацій-

модифікації можливе за умови розуміння механізму їх дії та умов використання у різних системах.

Внаслідок наявності великого числа факторів для системи у процесі окиснення, що впливають на ініціювання окиснення, не існує речовин-інгібіторів, універсальних для всіх окиснювальних систем.

Дослідження синергізму є актуальним та доцільним з тих причин, що при наявності синергізму, наприклад, можливе: застосування антиоксидантів в менших кількостях; підвищення фізико-механічних властивостей при утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ; збільшення строку експлуатації виробів з вторинних полімерів, розробка принципово нового асортименту виробів та зменшення їх собівартості.

Виявлено, що розвитку процесів старіння запобігають з'єднання, що реагують із активними центрами старіння й з порівняно стабільними проміжними продуктами, здатними генерувати при умовах, що змінилися, активні центри. Відзначається новий принцип стабілізації полімерів, заснований на тому, що речовини, які додаються до полімеру, тільки в процесі фотодеструкції утворюють інгібітори старіння – активні фрагменти власної деструкції.

Таким чином, можна зробити висновок, що менеджери комплексних інноваційних проектів поряд зі спеціалістами інших професій повинні використовувати різні способи і методи при прийнятті управлінських рішень, які дозволяють досягти поставленої мети. Класифіковані види й методи переробки великотоннажних відходів, наприклад поліолефінів. Встановлена необхідність дослідження основних структурно-хімічних змін поліолефінів при окисненні. Розроблені методи вивчення фізико-хімічних властивостей у процесі експлуатації виробів з поліетилену та виявлені закономірності зміни експлуатаційних його характеристик. Так, наприклад, запропоновані й досліджені, методи синергетичної утилізації-модифікації фізико-механічних і механічних властивостей вторинного поліетилену отриманого з поліетиленових відходів різного строку експлуатації. Це зв'язано також з умовами підвищення економічної ефективності використання твердих побутових відходів (ТПВ) та відходів різних галузей промисловості на комплексному підприємстві, яке може забезпечувати усі свої енергетичні потреби самостійно. Відображена еволюція термінів синергізм, синергічний ефект, синергетична система як алгоритм технології. Проведено аналіз літературних джерел, в яких представлені результати вивчення ефектів синергізму в технології переробки полімерів. Розглянуто наукове обґрунтування сучасних підходів до оцінки ефектів синергізму: ідентифікація зміни властивостей у процесі експлуатації виробів з полімерних матеріалів, проведено аналіз за розробленими нами методиками показників оцінки їх властивостей, розроблені механізми формування синергетичних систем, що дозволяє вирішувати комплексні інноваційні проблеми для полімерної частки ТПВ.

Оптимізовані практичні завдання складання рецептур для стадій утилізації-модифікації з урахуванням інноваційних синергетичних властивостей нових вторинних полімерних матеріалів і вибору параметрів технологічних процесів їх переробки.

Висновки та перспективи подальшого розвитку даного напрямку.

Традиційна технологія поводження з полімерними відходами у вигляді тари та пакування, як частини ТПВ вже на стадії їх збирання не залишає можливості для їх екологічно безпечної переробки у вторинні матеріали, перш за все вона не відповідає навіть санітарно-гігієнічним нормам, а про переробку у якісні товари мова зовсім не йде. Основою екологічної безпеки у технологіях поводження з полімерними відходами такого типу є створення нової ефективної науково-обґрунтованої, маловідходної або безвідходної технології утилізації, котра дозволяє одержувати цільові продукти для хімічної промисловості та енергоносії, а з системи мають виводитися тільки продукти, що складають біосферу.

Створення таких технологій дозволяє вирішувати два взаємозалежні завдання: 1) екологічна безпека утилізації частини ТПВ з урахуванням ресурсо- і енергозбереження, і 2) економічна доцільність, з

урахуванням соціальної ефективності, що дозволяє інтенсивно розвивати галузі промисловості.

Викладені напрямки наукового обґрунтування комплексного екологічнобезпечного сталого розвитку хімічної та харчової технології, а також з використання полімерної частки твердих побутових відходів (ТПВ) [1–14]. Результати досягнень реалізовані в ієрархії ідентифікації-класифікації – визначення зміни властивостей, хімічного складу та побудови поліолефінів у процесах їх експлуатації при натурних умовах для різновидів поліолефінів. Виконані фундаментальні та прикладні дослідження з науково-обґрунтованими оригінальними результатами:

Визначені синергетичні моделі процесів утилізації-модифікації вторинних поліолефінів (ВПО) з метою отримання вторинних полімерних нового призначення. Розробка та реалізація нових методів контролю ієрархії ідентифікації-класифікації полімерної частки ТПВ та її властивостей. Результати досягнень частково реалізовані в технологіях сучасних високоефективних методів переробки полімерної частки ТПВ у виробі в модульних установках промисловості ВПО.

Список літератури

1. Бухкало С.І. Технології ресурсо- та енергозбереження для полімерної тари та пакування / Ресурсо- та енергоощадні технології виробництва і пакування харчової продукції – основні засади її конкурентноздатності. Матеріали V міжн. спеціалізованої науково-практичної конференції. 14 вересня 2016 р., – Київ. – К. НУХТ, 2016. – с. 21–23.
2. Бухкало С.І. Регулирование эффективности ресурсо- и энергосбережения на комплексных предприятиях по переработке отходов / Бухкало С.И., Гардер С.Е., Ольховская О.И. и др. // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2011. – № 21. – с. 72–80.
3. Бухкало С.І. Моделі енергетичного міксу для утилізації полімерної частки ТПВ // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2016. – № 19 (1191). – с. 23–32.
4. Бухкало С.И. Ресурсосберегающие технологии использования полимерных отходов. Интегрированные технологии та енергозбереження. Х.: НТУ «ХП», 2001, № 2, с. 106–112.
5. Бухкало С.И. К вопросу энергосбережения процесса агломерирования полимерной упаковки. Интегрированные технологии та енергозбереження. Х.: НТУ «ХП», 2005, № 2, с. 29–33.
6. Бухкало С.И. Деякі властивості полімерних відходів у якості сировини для енерго- і ресурсозберігаючих процесів // Інтегровані технології та енергозбереження. – Х.: НТУ «ХП». 2014. – № 4. – с. 29–33.
7. Бухкало С.І. Структура потоків комплексного підприємства / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXV міжн. н/практ. конф. MicroCAD-2017, 17-19 травня 2017. // За ред. проф. Сокола С.І. Ч.ІІІ, – Х.: НТУ «ХП», с. 14.
8. Бухкало С.І. Комплексна екологічно-інформаційна безпека проектів підприємства / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXV міжн. н/практ. конф. MicroCAD-2017, 17-19 травня 2017 // Ред. проф. Сокола С.І. Ч.ІІІ, – Х.: НТУ «ХП», с. 15.
9. Бухкало С.И. Математическое моделирование процессов ресурсо- и энергосбережения для полиэтиленовых отходов / Бухкало С.И., Кукленко Д.В., Борхович А.А. и др. // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2010. – № 32. – с. 117–122.
10. Бухкало С.І. Деякі властивості полімерних відходів у якості сировини для енерго- і ресурсозберігаючих процесів // Інтегровані технології та енергозбереження. – Х.: НТУ «ХП». 2014. – № 4. – с. 29–33.
11. Бухкало С.І. Моделі енергетичного міксу для утилізації полімерної частки ТПВ // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2016. – № 19 (1191). – с. 23–32.
12. Бухкало С.И. Об утилизации полимерных отходов как комплексе инновационных проектов / Бухкало С.И., Сериков А.В., Ольховская О.И. и др. // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2012. – № 10. – с. 160–166.
13. Бухкало С.І. Деякі моделі процесів хімічного спінювання вторинного поліетилену // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2017. – № 18 (1240). – с. 35–45.
14. Бухкало С.І. Загальна технологія харчової промисловості: тестові завдання (підручник з грифом МОНУ), Київ: Центр учбової літератури, 2014. – 412 с.

Bibliography (transliterated)

1. *Buhkalo S.I.* Tehnologii resurso- ta energozbrehzhennja dlja polimernoї tari ta pakuvannja / Resurso- ta energooshhadni tehnologii virobnictva i pakuvannja harchovoї produkciї – osnovni zasadi її konkurentnozdatnosti. Materiali V mizhn. specializovanoї naukovo-praktichnoї konferenciї. 14 veresnja 2016 r., – Kiїв. – K. NUHT, 2016. – p. 21-23.
2. *Buhkalo S.I.* Regulirovanie jeffektivnosti resurso- i jenergosberezhenija na kompleksnyh predpriyatijah po pererabotke othodov / Buhkalo S.I., Garder S.E., Ol'hovskaja O.I. i dr. // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2011. – № 21. – p. 72–80.
3. *Buhkalo S.I.* Modeli energetichnogo miksu dlja utilizaciї polimernoї chastki TPV // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2016. – № 19 (1191). – p. 23–32.
4. *Buhkalo S.I.* Resursoberegajushhie tehnologii ispol'zovanija polimernyh othodov. Integrovani te-hnologii ta energozberezhenija. H.: NTU «HPI», 2001, № 2, p. 106–112.
5. *Buhkalo S.I.* K vo-prosu jenergosberezhenija processa aglomerirovanija polimernoj upakovki. Integrovani tehnologii ta ene-rgozberezhenija. H.: NTU «HPI», 2005, № 2, p. 29–33.
6. *Buhkalo S.I.* Dejaki vlastivosti polimernih vidhodiv u jakosti sirovini dlja energo- i resursozberigajuchih procesiv // Integrovani tehnologii ta energozberezhenija. – H.: NTU «HPI». 2014. – № 4. – p. 29–33.
7. *Buhkalo S.I.* Struktura potokiv kompleksnogo pidpriemstva / Informacijni tehnologii: nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: tezi dopovidej HHV mizhn. n/prakt. konf. MicroCAD-2017, 17-19 travnja 2017. // Za red. prof. Sokola Є.I. Ch.III, – H.: NTU «HPI», p. 14.
8. *Buhkalo S.I.* Kompleksna ekologichno-informacijna bezpeka proektiv pidpriemstva / Informacijni tehnologii: nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: tezi dopovidej HHV mizhn. n/prakt. konf. MicroCAD-2017, 17-19 travnja 2017 // Red. prof. Sokola Є.I. Ch.III, – H.: NTU «HPI», p. 15.
9. *Buhkalo S.I.* Matematicheskoe modelirovanie processov resurso- i jenergosberezhenija dlja polijetilenovyh othodov / Buhkalo S.I., Kuklenko D.V., Borhovich A.A. i dr. // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2010. – № 32. – p. 117–122.
10. *Buhkalo S.I.* Dejaki vlastivosti polimernih vidhodiv u jakosti sirovini dlja energo- i resursozberigajuchih procesiv // Integrovani tehnologii ta energozberezhenija. – H.: NTU «HPI». 2014. – № 4. – p. 29–33.
11. *Buhkalo S.I.* Modeli energetichnogo miksu dlja utilizaciї polimernoї chastki TPV // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2016. – № 19 (1191). – p. 23–32.
12. *Buhkalo S.I.* Ob utilizacii polimernyh othodov kak komplekse innovacionnyh proektov / Buhkalo S.I., Serikov A.V., Ol'hovskaja O.I. i dr. // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2012. – № 10. – p. 160–166.
13. *Buhkalo S.I.* Dejaki modeli procesiv himichnogo spinjuvanija vtorinnogo polietilenu // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2017. – № 18 (1240). – p. 35–45.
14. *Buhkalo S.I.* Zagal'na tehnologija harchovoї promislivosti: testovi zavdannja (pidruchnik z grifom MONU), Kiїв: Centr uchbovoї literaturi, 2014. – 456 p.

Поступила (received) 23.10.2017

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Синергетичні процеси утилізації-модифікації полімерної частки твердих побутових відходів / С. І. Бухкало // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 41(1263). – С. 17–27. – Бібліогр.: 14 назв. – ISSN 2220-4784.

Синергетические процессы утилизации-модификации полимерной части твердых бытовых отходов / С. И. Бухкало // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 41(1263). – С. 17–27. – Бібліогр.: 14 назв. – ISSN 2220-4784.

Synergetic processes of utilization-modification polymeric part municipal solid waste / S. I. Buhkalo // Bulletin of National Technical University «KhPI». Series: Innovation researches in students' scientific work. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2017. – № 41(1263). – p. 17–27. Bibliog.: 14 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

Buhkalo 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