

УДК 678.65.011.56

С. І. БУХКАЛО

ЕКОЛОГІЧНОБЕЗПЕЧНІ МОДЕЛІ КОМПЛЕКСНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ-МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ ЯК ЧАСТИНИ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

В статті наведені можливості вирішення науково-обґрунтованих 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 розробка моделей комплексної утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ з урахуванням організації 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 evidence-based 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 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 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 научно-обоснованных 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 разработка моделей утилизации-модификации полимерной части ТБО. При этом учитывались факторы организации 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.

У світі й в Україні утилізують шляхом переробки-рециклінгу незначну частину полімерних відходів (близько 20–30 %), які є відновлювальною частиною твердих побутових відходів (ТПВ). Разом з тим, мало хто утилізує шляхом переробки-рециклінгу частково відновлювальні полімерні відходи (близько 40–50 %) здатні до шестиразової переробки в нові вироби за загальною екологічнобезпечною схемою хіміко-технологічних систем (ХТС), що несе із собою можливості реалізації ресурсо- і енергозбереження [1–5]. В основному, відновлювальній переробці піддають якісні полімерні відходи термопластів, які не встигнули перейти в розряд і сполуки ТПВ. Разом з тим, найбільш імовірними великотоннажними джерелами вторинної полімерної сировини для виробництва полімерних виробів є частково відновлювальні відходи середньої якості, що втратили свої якості за різними причинами: жорсткі умови переробки або експлуатації; відсутність стадії ідентифікації-класифікації; утворення суміші з іншими полімерами або матеріалами, і ін. Зрозуміло, що такі відходи вимагають застосування спеціальних науково-обґрунтованих методів переробки, конкретних у кожному випадку з урахуванням зацікавленості суспільства в переробці полімерних відходів, як фактора поліпшення екологічної безпеки [4–6]. Насамперед, слід зазначити, що дослідження багатьох авторів показують нарощування світових темпів випуску полімерних виробів при практичній

відсутності українського ринку виробництва полімерної сировини. Така ситуація обумовлює специфічну структуру витрат на виробництві полімерних виробів України, %: 77,6 – матеріальні витрати; 7,8 – оплата праці; 7,3 – інші операційні витрати; 4,6 – амортизація; 2,7 – відрахування на соціальні заходи.

Але, навіть у країнах Євросоюзу серед способів утилізації полімерних відходів переважає спалювання незважаючи на існуючі екологічні податки, правовий і науковий супровід переробки різних видів полімерних зношених виробів. Однієї із цілей введення екологічних податків для виробників полімерного пакування, наприклад, є створення механізму заохочення за використання полімерів, що були у вживанні, в якості вторинної сировини або штрафування за невиконання цієї умови.

Завдання й цілі даного дослідження процесів утилізації-модифікації як хіміко-технологічної системи (ХТС) – сукупності технологічних потоків (ТП) – полягали у виборі екологічнобезпечних науково-обґрунтованих взаємоз'язаних процесів та апаратів комплексної переробки й кінцевої утилізації полімерних відходів різного походження й строку експлуатації разом з іншими видами відходів. Це дозволить знизити, насамперед, загальну кількість відходів для поховання на смітниках забруднюючих навколишнє середовище шкідливими викидами [3–9].

© С. І. Бухкало 2016

Об'єкт дослідження ХТС – переробка полімерної частки твердих побутових відходів (ТПВ) – можна визначити за схемою технологічної структури стадій виробництва і заданих параметрів у взаємодії з навколишнім середовищем (рис. 1) [3, 10]:

ПІДГОТОВЧІ → ОСНОВНІ → ЗАКЛЮЧНІ

Рис. 1. ХТС як об'єкт дослідження.

До підготовчих стадій входять операції ідентифікації-класифікації сировини та енергетичних ресурсів ХТС за вхідними змінними та інформаційними сигналами; основні стадії виробництва – це структура і параметри ХТС з урахуванням вибору стадії утилізації-модифікації; заключні стадії виробництва визначаються вихідними змінними та інформаційними сигналами, як результатами функціонування ХТС. Формально технологічну структуру комплексної ХТС (G_k) утилізації полімерної частки ТПВ можна означити числом елементів визначеного конструкційного або технологічного типу (n_e), у яких проходять хіміко-технологічні процеси (g_e) за визначеними закономірностями взаємозв'язків між окремими елементами (P) та числом технологічних потоків (n_p):

$$G_k = G_k \{n_e(g_e), P, n_p\} \quad (1)$$

Такий підхід дозволить використовувати ресурсний потенціал цих видів відходів, а також створить передумови для дотримання нормативно-правових, санітарно-екологічних, економічних і організаційних аспектів проблеми керування відходами в цілому.

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

Аналіз можливостей переробки твердих побутових відходів (ТПВ) на цей час проводять спеціалісти України різні за фахом з точки зору наступних питань: технологічних, соціальних, санітарно-екологічних, економічних, організаційних, екологічнобезпечних та ін. Це зв'язано з гострим дефіцитом і, практично, 100 % імпортом полімерної сировини з однієї сторони та негативними соціально-економічними та екологічними наслідками, з іншої сторони, які потребують введення на усій території України жорстких норм поводження з полімерними матеріалами. Поводження з ТПВ вимагає негайної організації їх ідентифікації-класифікації, з метою виділення корисних придатних до вторинної переробки матеріалів (технології рециклінгу). На стадії утворення відходів, перш за все, це має відношення до полімерних відходів різноманітного походження, а також потребує аналізу ця проблема з точки зору ресурсо- і енергозбереження при

організації переробки або утилізації полімерних відходів різного походження.

Традиційна технологія поводження з ТПВ вже на стадії їх збирання не залишає можливості для їх якісної переробки у вторинні матеріали – ця технологія, перш за все не відповідає навіть санітарно-гігієнічним нормам, а про переробку у якісні товари мова зовсім не йде. Основою ресурсо- і енергозбереження з погляду охорони навколишнього середовища від техногенної катастрофи є створення нової ефективної технології, маловідходної або безвідходної, котра дозволяє одержувати цільові продукти без будь якого її забруднення, а з системи мають виводитися тільки продукти, що складають біосферу [5–9].

Така схема переробки полімерних відходів повинна мати початок ще на стадіях утворення виробів: конструкторські роботи; переробка у виробі різноманітними методами; сумісна оцінка економічної та екологічної складових доцільності переробки полімерних відходів у вторинну або зворотну сировину з урахуванням усіх можливостей процесу управління поводження з ТПВ, перш за все, кількості циклів переробки; можливості методів переробки або науково-обґрунтованих способів модифікації; кінцева стадія утилізації полімерних відходів та ін. Організація виробництва повинна бути спрямована не тільки на утилізацію всіх побічних продуктів, але й на використання всього виділюваного тепла, як усередині даної системи, так і частково в сусідніх взаємозалежних екологічних підсистемах.

Отже, основні завдання в області екологічнобезпечного ресурсо- і енергозбереження для технології переробки і утилізації полімерних відходів можна сформулювати в такий спосіб:

- створення підприємств комплексної переробки сировини, які використовують фактично повністю відходи й викиди свого виробництва, а також виробництв інших галузей промисловості та ТПВ регіону;
- розробка інноваційних маловідходних або безвідходних технологій;
- визначення переліку й кількості продуктів, які можуть бути засвоєні природними біологічними системами без загрози їм;
- створення малоенергоємних виробництв із мінімальним споживанням свіжої води у циклі водопостачання;
- модернізація й удосконалення теплообмінного встаткування в процесі проектування нових технологій;
- розробка та впровадження нового обладнання для кінцевої стадії утилізації-газифікації невідновлювальної полімерної частки ТПВ;
- підвищення рівня регенерації тепла потоків і на цій базі широке використання енерготехнологічних схем і ін.

Теоретичні науково-обґрунтовані аспекти, наприклад, окислення полімера і утворення 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 зміною за рахунок утворення функціональних груп.

Викладання основного матеріалу досліджень.

Проведені нами дослідження якісної й кількісної сполуки киснеутримуючих і ненасичених груп, а також молекулярної рухливості вторинного поліетилену, отриманого із плівки різної тривалості експлуатації [2–5], показують, що основними напрямками модифікації з метою підвищення технологічних і міцнісних властивостей цього вторинного матеріалу повинні бути екологічнобезпечні методи утилізації-модифікації, що враховують ступінь його окиснення, наприклад:

1) Просторова зшивка полімерного матеріалу після експлуатації у процесі переробки та формування виробу;

2) Створення композицій для переробки шляхом сполучення з іншими термопластами й еластомерами;

3) Уведення стабілізаторів, змашень і інших добавок у невеликих кількостях з метою збільшення об'ємів вторинної переробки-рециклінгу та інтенсифікації цих процесів;

4) Створення композицій для спінування й одержання пінополімерів різного призначення та властивостей;

5) Уведення в матеріал, що переробляється, добавок з метою руйнування гел'фракції – умовно нерозчинної фракції полімеру;

6) Створення наповнених полімерних композицій з метою підвищення експлуатаційних властивостей виробів та забезпечення підвищеної екологічної безпеки навколишнього середовища і ін.

Приведені нами приклади дослідження якісного і кількісного складу кисневмісних і ненасичених груп, а також молекулярної рухливості вторинного поліетилену, отриманого з плівки різної тривалості експлуатації [2–8], показують, що основними напрямками модифікації з метою підвищення технологічних і міцнісних властивостей матеріалу повинні бути методи, що враховують ступінь його окислення за прикладами переробки-рециклінгу екологічнобезпечної комплексної технології утилізації полімерної частки ТПВ. При експлуатації поліетиленової плівки протягом трьох місяців погіршуються її технологічні якості. Після чотирьох місяців експлуатації спостерігається, руйнування матеріалу, яке супроводжується різким падінням міцності, зменшенням молекулярної маси і руйнуванням деякої частини гел'фракції за рахунок більш глибоких процесів окислення. Для визначення ефективності зшивання і впливу технологічних факторів на фізико-механічні властивості модифікованого матеріалу нами досліджено введення перекису дикумила (ПДК) при різних методах переробки. Модифікація композицій здійснювалася шляхом вальцювання, екструзії і лиття під тиском. Ці методи переробки відрізняються як температурними умовами, що визначають стан, що переробляється, так величиною і характером зсувних напружень.

З огляду на порівняно високу хімічну активність вторинного поліетилену, в процесі введення ПДК можна очікувати інтенсивного протікання процесів зшивання і термоокислювальної деструкції.

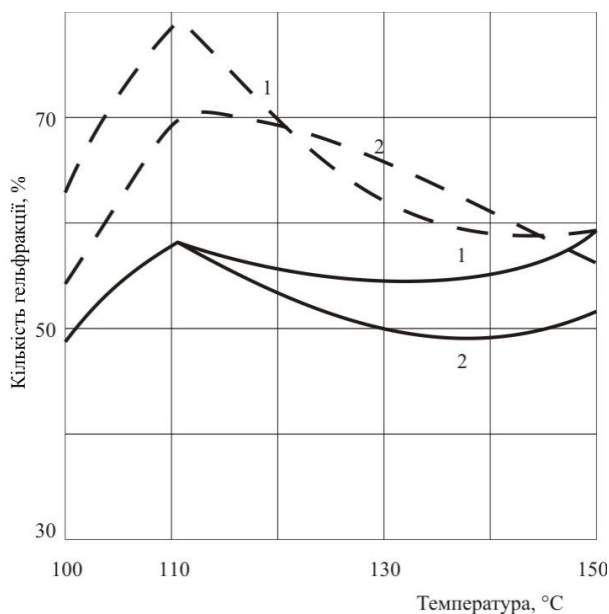


Рис. 2. Залежність утворення кількості гел'фракції при процесах переробки-модифікації вторинного поліетилену: від концентрації ПДК (1 – 2 %, 2 – 3% ПДК), тривалості вальцювання (1 – 10, 2 – 30 хв) і температури

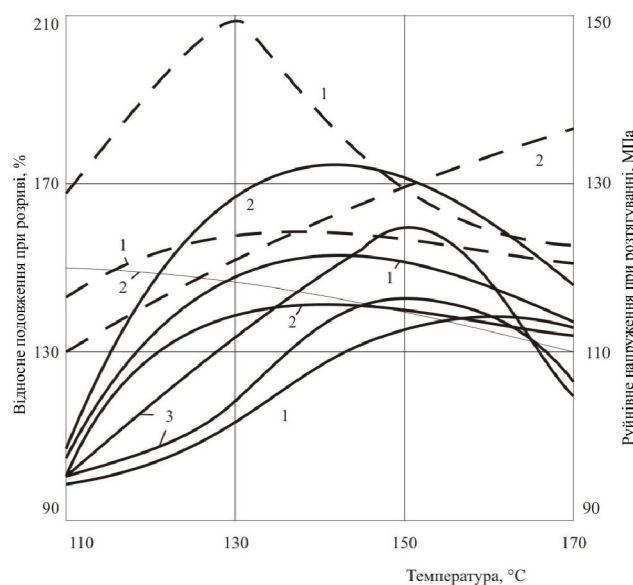


Рис. 3. Залежність руйнівного напруження при розтягуванні (—) та відносного подовження при розриві (- -) від кількості ПДК (1, 1' – 2, 2' – 3, 3 – 5 %), температури і тривалості вальцювання (1, 2, 3 – 10, 1', 2' – 30 хв)

Наявність і глибину протікання зазначених процесів досліджували шляхом визначення кількості геліфракції (рис. 2 та 3), температури та областей механічного склування, молекулярної маси розчинної частини, термомеханічного аналізу сировини та продукту, дериватографічних досліджень, а також вивченням щільності модифікованих зразків [4, 5].

З погляду енерго- і ресурсозбереження необхідно розглядати полімерні матеріали як сировина для багаторазової переробки (рис. 4) та приведені залежності дійсного компоненту модуля зсуву $G' = f(C)$ композицій вторинного поліетилену й температури механічного склування.

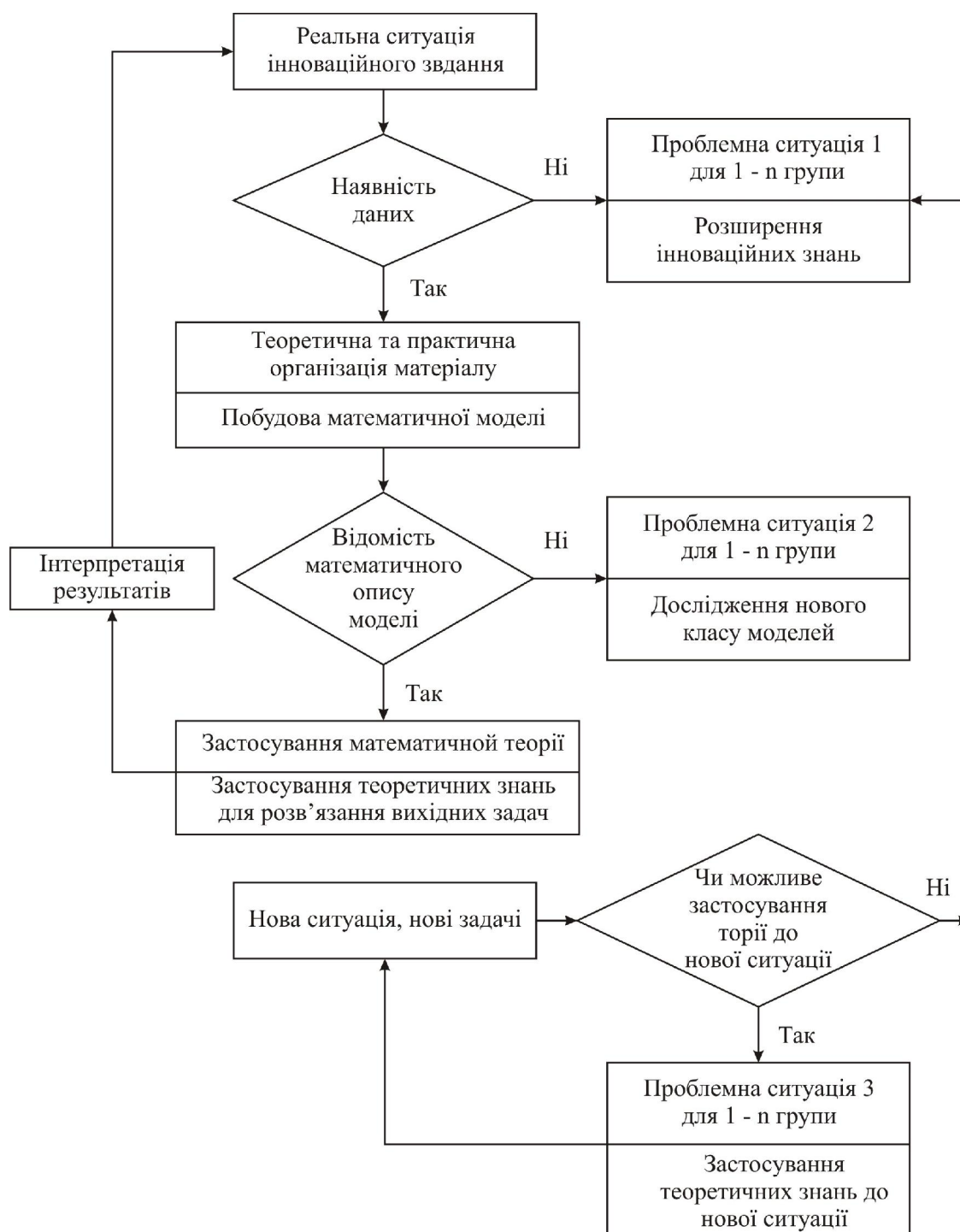


Рис. 4. Алгоритм управління екологічнобезпечними промисловими об'єктами утилізації ТПВ

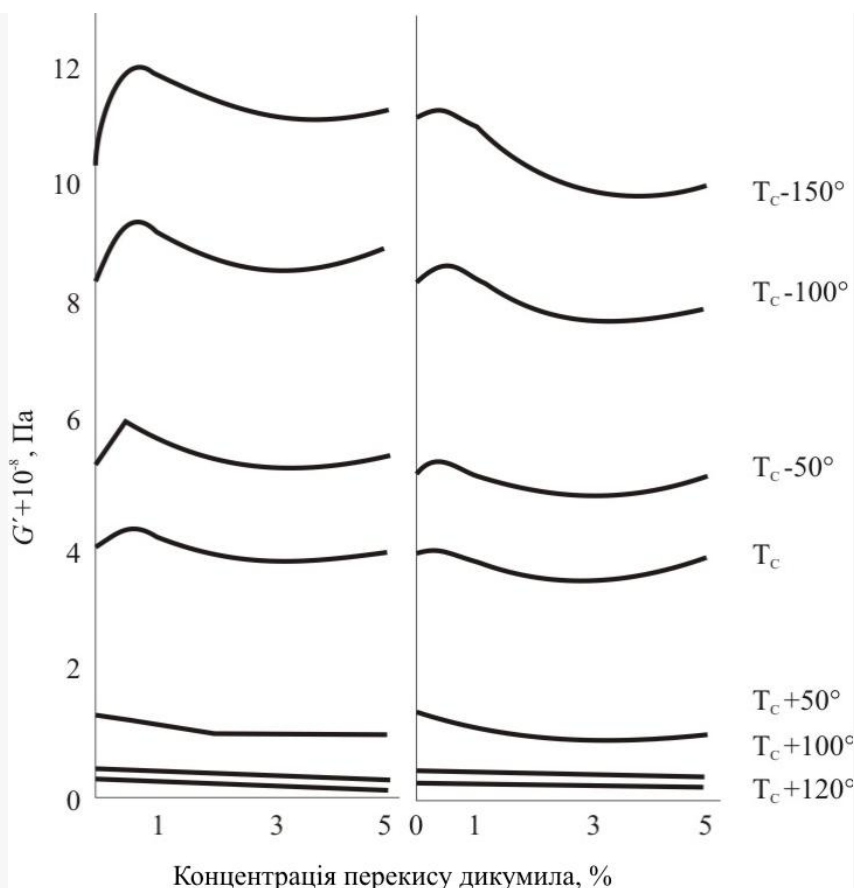


Рис. 5. Приведені залежності дійсного компонента модуля зсуву $G' = f(C)$ композицій вторинного поліетилену; T_c – температура механічного склування

Перекис дикуміла має більш сальний вплив на величину G' композиції при температурах нижче температури склування (T_c), тобто, коли рухливість сегментів ланцюгів поліетилену вже заморожена (рис. 5). Спостерігається все зростаюча зі зниженням температури екстремальна зміна величини G' зі зростанням концентрації перекису дикуміла. Це дозволяє зробити висновок, що модифікація поліетилену перекисом дикуміла більшою мірою впливає на міцність і динамічні властивості його аморфної частини.

Можна визначити, що в інтервалі концентрацій 0,5–2% перекис дикуміла (рис. 5) є структурно-активним модифікатором, бо тут не спостерігається адитивності вкладу модифікатора в величину G' композиції, що відповідає створенню досконалої тетрафункціональної сітки.

Аналіз термомеханічних кривих (рис. 6) показує, що для модифікованих перекисом дикуміла зразків, отриманих за 4, 5 і 6 режимами екструзії, відбувається зростання температури початку деформації і температури плинності з розширенням інтервалу еластичності.

Збільшення швидкості зсуву при екструзії і зменшення коефіцієнта опору головки приводить до розширення інтервалу еластичності при майже незмінній температурі початку деформації.

Зі збільшенням навантажень для композицій з концентрацією перекису 0,5; 1,0 і 2,0% при всіх режимах екструзії відбувається значне зниження температури початку деформації.

Для композиції з вмістом перекису 0,2% зі збільшенням навантаження відбувається збільшення температури початку деформації в зв'язку з тим, що відбувається просторова зшивання полімеру. Це ще раз підтверджує висновок, що вміст 0,2% перекису при обраних режимах переробки композиції є оптимальним, що означає у даному випадку екологічнобезпечним, він сприяє збільшенню міцності і еластичності матеріалу, отриманого методом екструзії.

У даному випадку проведені нами дослідження є ще одним прикладом екологічнобезпечних процесів переробки-модифікації перекисними сполуками полімерної частки ТПВ у вторинний поліетилен – при таких процесах проходить руйнування вже

наявних в ньому, схильних до окислення груп які, утворюють при цьому більш стійкі зв'язки, що дозволяє підвищити строк експлуатації виробів. Це підтверджується тим, що стійкість до фотостаріння

модифікованого перекисних сполуками вторинного поліетилену зростає в порівнянні з немодифікованим матеріалом (рис. 7).

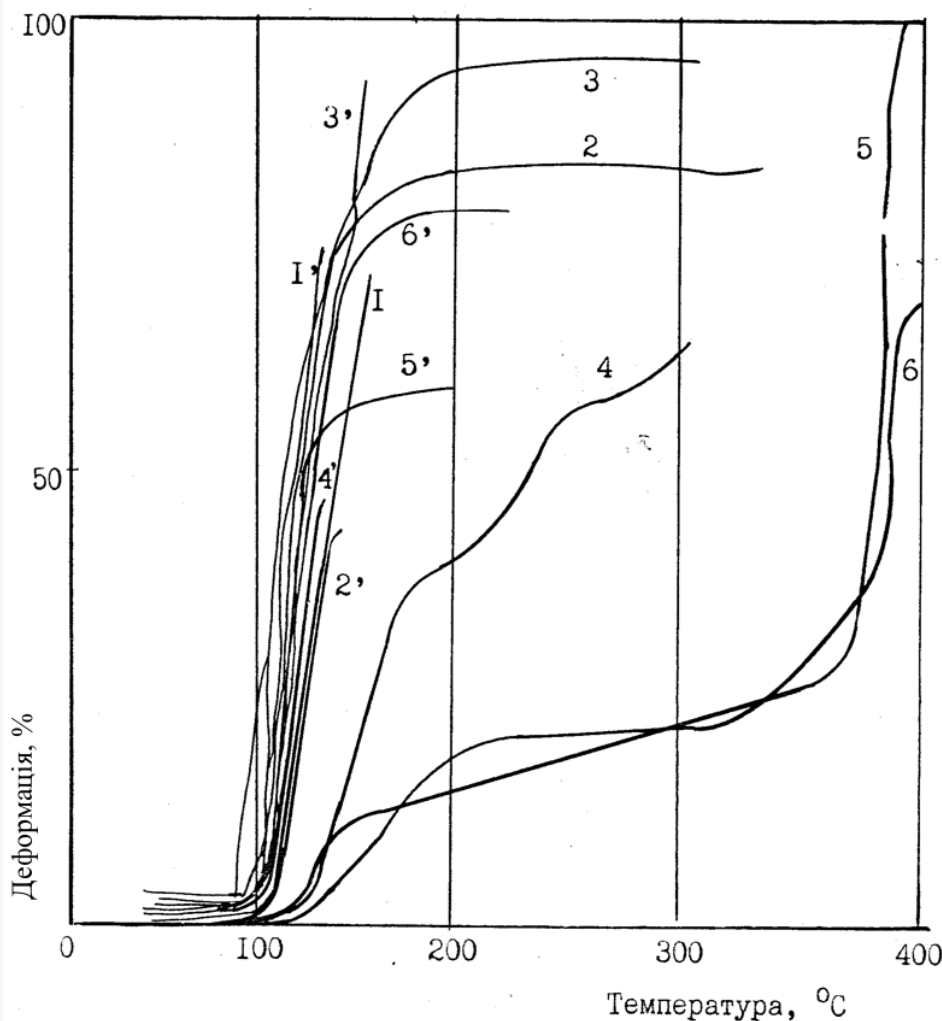


Рис. 6. Дослідження режимів переробки-модифікації композицій вторинного поліетилену з перекисом дикумила за термомеханічними кривими, відповідно:

температура екструзії, °C, для 1, 1', 4, 4', 5, 5', 6, 6' – 170; 2, 2' и 3, 3' – 180;

кількість перекису дикумила, %, 1, 1' – 0; 2, 2' и 3, 3' – 0,2; 4, 4' – 0,5; 5, 5' – 1,0; 6, 6' – 2,0;

навантаження, МПа, 1–6 – 0,1; 1'–6' – 0,675

Доцільність проведення процесів переробки-модифікації композицій вторинного поліетилену з перекисом дикумила підтверджена дослідженнями з впливу світлостаріння на властивості отриманих композицій.

Порівняльні характеристики показують, що процент зниження фізико-механічних властивостей у часі світлостаріння модифікованого вторинного поліетилену нижче ніж немодифікованого (рис. 7).

Процеси переробки-модифікації таких композицій методом лиття під тиском характеризуються більш високими швидкостями зсуву та зсувними напруженнями на відміну від екструзії, що може пояснити збільшення показника текучості розплаву.

Значний інтерес для виявлення механізму зшивання вторинного поліетилену перекисом представляє зміна вмісту ненасичених і метильних груп та ін.

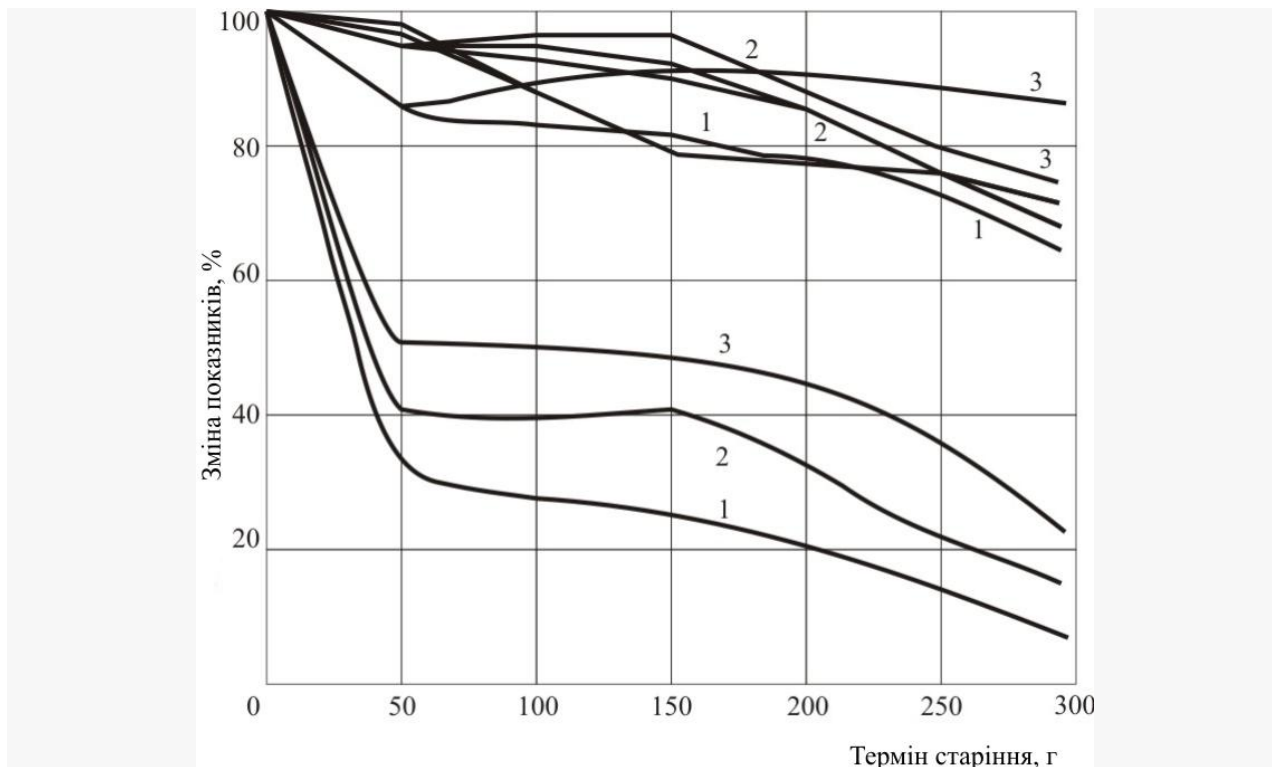


Рис. 6. Залежність фізико-механічних властивостей композицій вторинного поліетилену з перекисом дикумила, відповідно: кількість перекису дикумила, %, 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 1, 2, 3 – руйнівне напруження при розтягуванні, МПа; 1', 2', 3' – відносне подовження при розриві, %; 1'', 2'', 3'' – кількість геліфракції, %

Таким чином, завдяки виявленому характеру утворення просторового зшивання і, з огляду на ступінь окислення полімерного матеріалу, нами запропоновані методи модифікації, за зміною кількості ненасичених груп (1 – вініліденових, 2 – вінільних, 3 – трансвініленових) при модифікації

вторинного поліетилену перекисом дикумила (ПДК) методом вальцювання (10 хв.) [2 – 5]. Для даних з кількості вініліденових груп (Group1) при 10 хв. вальцювання найбільше підходить модель у вигляді двох парабол, відповідні точки показані на рис. 7.

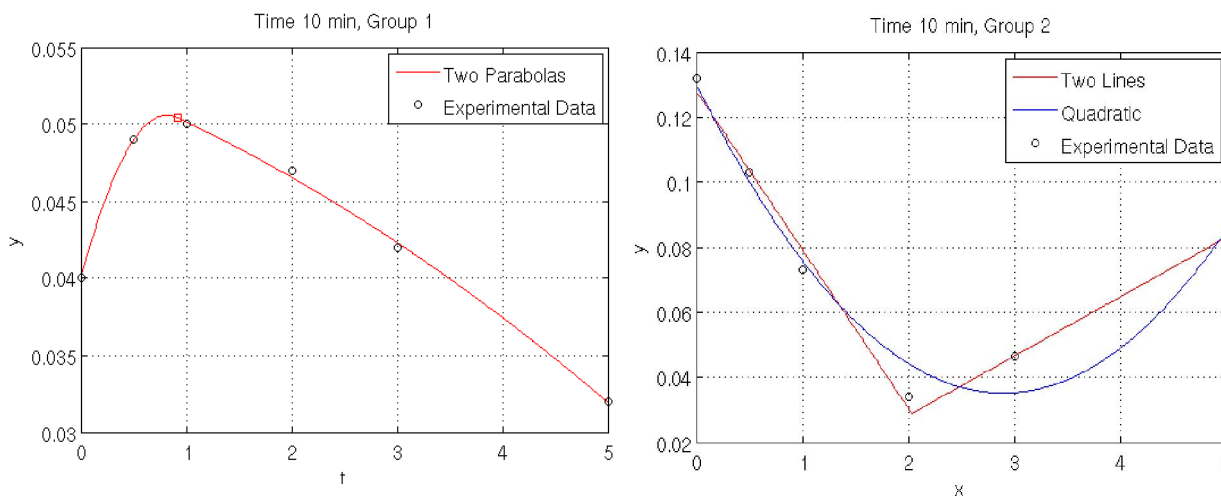


Рис. 7. Залежність кількості вініліденових та вінільних груп для розрахункових моделей процесу переробки-модифікації

Найкраща модель за розрахунками методом МНК:

$$y = \begin{cases} 0,04 + 0,02594t - 0,01588t^2; & t \in [0, 0,9185]; \\ 0,05313 - 2,645 \times 10^{-3}t - 3,182 \times 10^{-4}t^2; & t \in [0,9185; 5]. \end{cases} \quad (2)$$

Найшвидше функція змінюється у початковій точці – швидкість змінювання дорівнює $2,594 \times 10^{-2}$, точка перемикання 0,9185. Вибіркова дисперсія моделі $5,827 \times 10^{-2}$.

Для даних зі зміни вінільних груп (Group2) за час вальцювання композиції вторинного ПЕ з ПДК протягом 10 хв. найкраще підходять ламана з двох відрізків прямих та квадратична парабола (рис. 7).

Модель 1. Найкраща ламана:

$$y = \begin{cases} -0,0488t + 0,1282; & t \in [0, 2,035]; \\ 0,01825t - 0,00825; & t \in [2,035; 5]. \end{cases} \quad (3)$$

Довірні інтервали для параметрів цієї моделі – у таблиці 1.

Таблиця 1. Параметри моделі (2) та довірні інтервали для неї

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	-0,0488	-0,065713	-0,031887
b_2	0,1282	0,1088237	0,1475763
b_3	0,01825	0,000562	0,035938
b_4	2,0350485	1,3577662	2,7123307

Таблиця 2. Параметри моделі (3) та довірні інтервали для неї

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	$1,303653 \times 10^{-1}$	$1,071538 \times 10^{-1}$	$1,535767 \times 10^{-1}$
b_2	$-6,57425 \times 10^{-2}$	$-9,070561 \times 10^{-2}$	$-4,077938 \times 10^{-2}$
b_3	$1,134642 \times 10^{-2}$	$6,550915 \times 10^{-3}$	$1,614193 \times 10^{-2}$

Найбільша швидкість – у початковий момент часу, вона дорівнює 0,0488. Вибіркова дисперсія моделі $3,38 \times 10^{-5}$.

Модель 2. Найкраща парабола:

$$y = 0,1304 - 0,06574t + 0,011346t^2. \quad (4)$$

Параметри моделі та довірні інтервали для них – у таблиці 2.

Максимальна швидкість змінювання функції – у початковій точці, вона дорівнює 0,0657425.

Вибіркова дисперсія квадратичної моделі дорівнює $8,52642 \times 10^{-5}$, що гірше за модель 1.

Для даних з трансвініленових груп (Group3) за час вальцювання композиції вторинного ПЕ з ПДК протягом 10 хв. застосовуємо лише одну квадратично-лінійну модель за теоретичними міркуваннями (рис. 8).

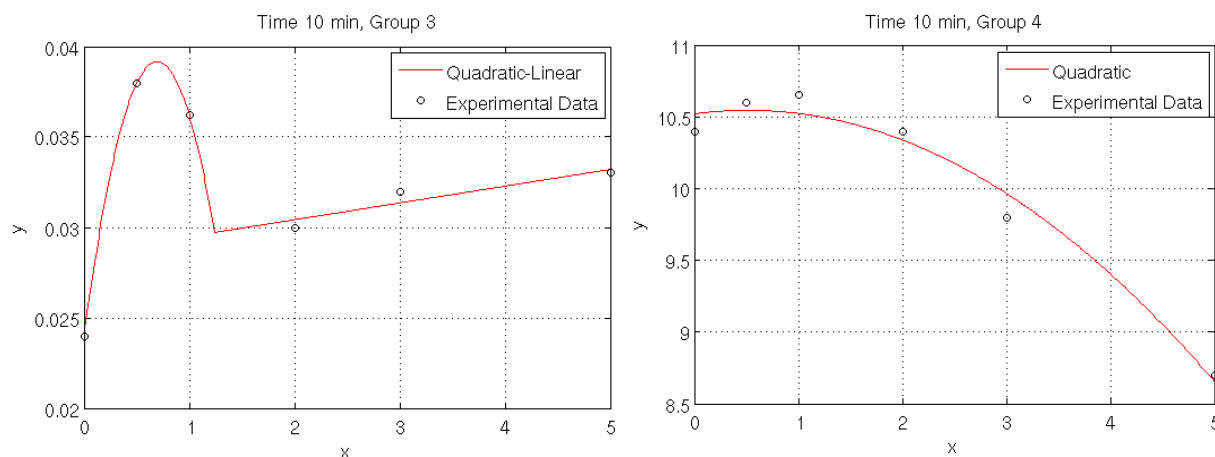


Рис. 8. Залежність кількості трансвініленових та метильних груп для розрахункових моделей процесу переробки-модифікації

Таблиця 3. Параметри моделі (80, 68) та довірні інтервали для них

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	0,024	0,0138	0,0342
b_2	0,0438	-0,00815	0,0957
b_3	-0,0316	-0,0815	0,0183
b_4	1,24	0,526	1,954
b_5	$9,286 \times 10^{-4}$	-0,00379	0,00564

За МНК отримана найкраща модель:

$$y = \begin{cases} 0,024 + 0,0438x - 0,0316x^2; & x \in [0; 1,24]; \\ 0,02857 + 9,286 \times 10^{-4}x; & x \in [1,24; 5]. \end{cases} \quad (5)$$

Значення параметрів моделі (5) та довірні інтервали для них з довірною ймовірністю 95% – у табл. 3.

Максимальна швидкість змінювання функції – у початковій точці, вона дорівнює 0,0438. Вибіркова

дисперсія квадратично-лінійної моделі дорівнює $6,429 \times 10^{-7}$.

Для даних у групі 4 за 10 хв. вальцювання композиції найкраще підходить квадратична модель (16) на рис. 8.

Найкраща парабола за методом МНК:

$$y = 10,52 + 0,09726t - 0,09404t^2. \quad (6)$$

Параметри моделі та довірні інтервали для них – у таблиці 4.

Таблиця 1. Параметри моделі (6) та довірні інтервали для неї

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	10,52045	10,14578	10,89511
b_2	$9,725796 \times 10^{-2}$	$-3,056811 \times 10^{-1}$	$5,00197 \times 10^{-1}$
b_3	$-9,404198 \times 10^{-2}$	$-1,714481 \times 10^{-1}$	$-1,663589 \times 10^{-2}$

Максимальна швидкість змінювання функції – у кінцевій точці, вона дорівнює 0,8432. Вибіркова дисперсія квадратичної моделі дорівнює $2,221508 \times 10^{-2}$.

З метою оптимізації процесу модифікації за рахунок використання ненасичених та метильних

груп, зміну кількості ненасичених груп (1 – вініліденових, 2 – вінільних, 3 – трансвініленових) досліджували за експериментальними даними модифікації вторинного поліетилену пероксидом дикумила (ПДК) методом вальцювання (30 хв.) при температурі 130 °С.

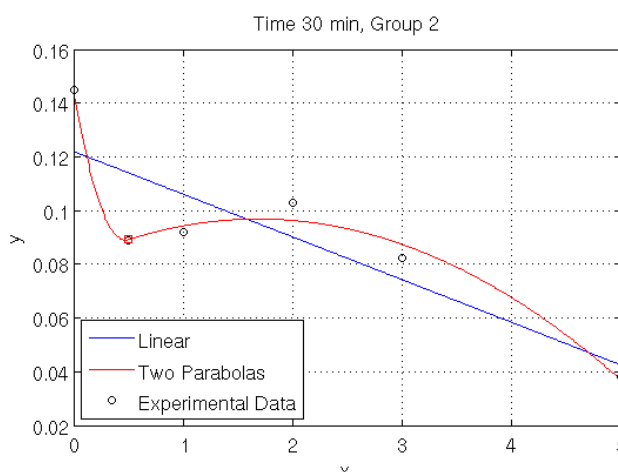
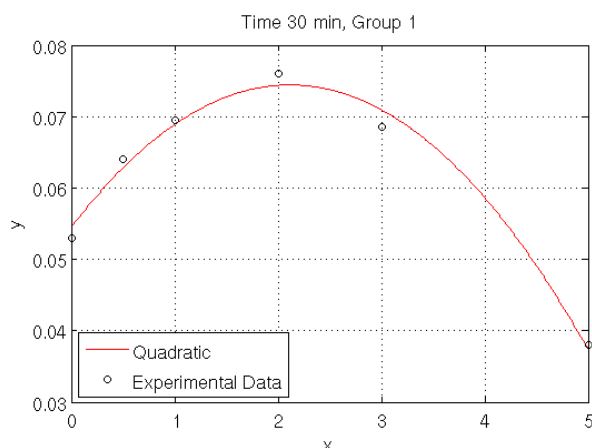


Рис. 9. Залежність кількості вініліденових та вінільних груп для розрахункових моделей процесу переробки-модифікації

Для даних вініліденових груп (1) при модифікації пероксидом дикумила за 30 хв. вальцювання найкращою моделлю є квадратична (7) рис. 9.

Найкраща парабола:

$$y = 0,05452 + 0,01883t - 4,4505 \times 10^{-3}t^2. \quad (7)$$

Параметри моделі та довірні інтервали для них – у таблиці 5.

Максимальна швидкість змінювання функції – у кінцевій точці, вона дорівнює 0,025675. Вибіркова дисперсія квадратичної моделі дорівнює $4,356391 \times 10^{-6}$.

Далі для вінільних груп 2 за 30 хв. вальцювання показані на рис. 9. Для цих даних підбираємо лінійну модель (8) та дві параболи (9).

Модель 1. Найкраща пряма:

$$y = 0,122 - 1,588 \times 10^{-2}t. \quad (8)$$

Параметри моделі та довірні інтервали для них – у таблиці 6.

Таблиця 5. Параметри моделі (7) та довірні інтервали для неї

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	$5,452336 \times 10^{-2}$	$4,927671 \times 10^{-2}$	$5,977001 \times 10^{-2}$
b_2	$1,882961 \times 10^{-2}$	$1,318701 \times 10^{-2}$	$2,447220 \times 10^{-2}$
b_3	$-4,450463 \times 10^{-3}$	$-5,534426 \times 10^{-3}$	$-3,366499 \times 10^{-3}$

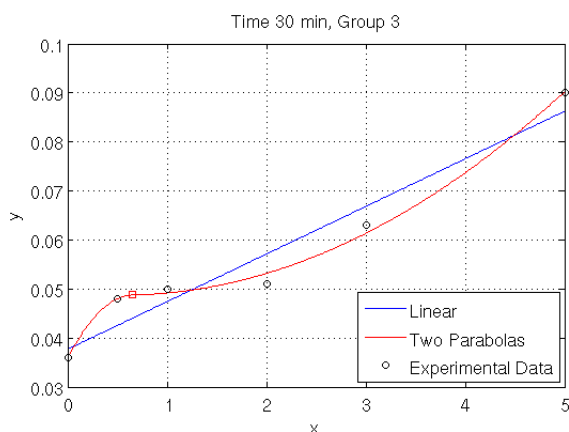
Таблиця 6. Параметри моделі (8) та довірні інтервали для неї

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	$1,220087 \times 10^{-1}$	$8,771844 \times 10^{-2}$	$1,562990 \times 10^{-1}$
b_2	$-1,588281 \times 10^{-2}$	$-2,928966 \times 10^{-2}$	$-2,475957 \times 10^{-2}$

Швидкість змінювання функції у цій моделі є сталою, вона дорівнює $1,588281 \times 10^{-2}$. Вибіркова дисперсія лінійної моделі дорівнює $4,012492 \times 10^{-4}$.

Модель 2. Найкраща двохпараболічна модель:

$$y = \begin{cases} 0,145 - 0,2364t + 0,2494t^2; & t \in [0, 0,4998]; \\ -0,01588 - 0,02929t - 2,476 \times 10^{-3}t^2; & t \in [0,4998, 5]. \end{cases} \quad (9)$$



Найшвидше функція змінюється у початковій точці, точка перемикання $0,4998$ швидкість змінювання дорівнює $0,2364$. Вибіркова дисперсія моделі $7,636 \times 10^{-5}$. Це значно краще, ніж для лінійної моделі.

Для даних у групі 3 за 30 хв. вальцювання – те ж саме: лінійна (10) та двохпараболічна (11) моделі на рис. 10.

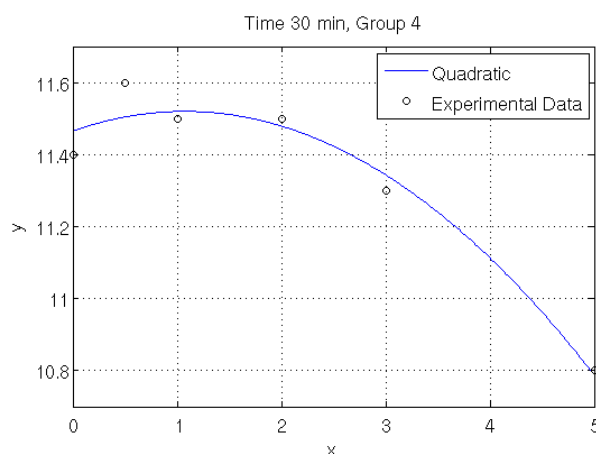


Рис. 10. Залежність кількості трансвініленових та метильних груп для розрахункових моделей процесу переробки-модифікації

Таблиця 7. Параметри моделі та довірні інтервали для неї

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	$3,771429 \times 10^{-2}$	$2,892582 \times 10^{-2}$	$4,650275 \times 10^{-2}$
b_2	$9,714286 \times 10^{-3}$	$6,278162 \times 10^{-3}$	$1,315041 \times 10^{-2}$

Таблиця 8. Параметри моделі та довірні інтервали для неї

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	11,46537	11,28016	11,65058
b_2	$1,017942 \times 10^{-1}$	$-9,739571 \times 10^{-2}$	$3,009841 \times 10^{-1}$
b_3	$-4,746107 \times 10^{-2}$	$-8,572618 \times 10^{-2}$	$-9,195955 \times 10^{-3}$

Модель 1. Найкраща пряма:

$$y = 3,771 \times 10^{-2} + 9,714 \times 10^{-3}t. \quad (10)$$

Параметри моделі та довірні інтервали для них – у таблиці 7.

Стала швидкість змінювання функції у цій моделі дорівнює $9,714286 \times 10^{-3}$. Вибіркова дисперсія моделі $2,636 \times 10^{-5}$.

Модель 2. Найкраща двохпараболічна модель:

$$y = \begin{cases} 0,036 + 0,03852t - 0,02904t^2; & t \in [0; 0,6552]; \\ 0,04936 - 2,273 \times 10^{-3}t + 2,091 \times 10^{-3}t^2; & t \in [0,6552, 5]. \end{cases} \quad (11)$$

Квадратиком відмічена точка перемикання $0,6552$. Найшвидше функція змінюється у початковій точці, швидкість змінювання дорівнює $3,8518 \times 10^{-2}$. Вибіркова дисперсія моделі $8,182 \times 10^{-6}$. Це значно краще, ніж для лінійної моделі.

Для даних у групі 4 за 30 хв. вальцювання перевіряємо квадратичну модель (6), рис. 10.

Найкраща квадратична модель:

$$y = 11,465 + 0,10179t - 0,047461t^2. \quad (12)$$

Параметри моделі та довірні інтервали для них – у таблиці 8.

Максимальна швидкість змінювання функції – у кінцевій точці, вона дорівнює 0,3728. Вибіркова дисперсія квадратичної моделі за розрахунками дорівнює $5,4288 \times 10^{-3}$.

Моделі будували з урахуванням зміни кількості геліфракції (рис. 2), молекулярної маси зольфракції (ММ) та показників фізико-механічних властивостей: руйнівне напруження при розтяганні (рис. 3), відносне подовження при розриві (рис. 3) вторинного поліетилену для екологічнобезпечної модифікації

пероксидом дикумила при вальцюванні протягом 10 та 30 хв., температура 130 °С

Для даних зі вмісту геліфракції розглядалися дві моделі: двохпараболічна та звичайна кубічна парабола.

Модель 1. Найкраща двопараболічна модель:

$$y = \begin{cases} 41,4 - 25,31x + 44,061x^2; & x \in [0; 0,4438]; \\ 32,27 + 15,837x - 2,292x^2; & x \in [0,4438; 5]. \end{cases} \quad (13)$$

Вона показана на рис. 10, квадратиком відмічена точка перемикання 0,4438. Найшвидше функція змінюється у початковій точці, швидкість змінювання дорівнює 25,307. Вибіркова дисперсія моделі 10,014.

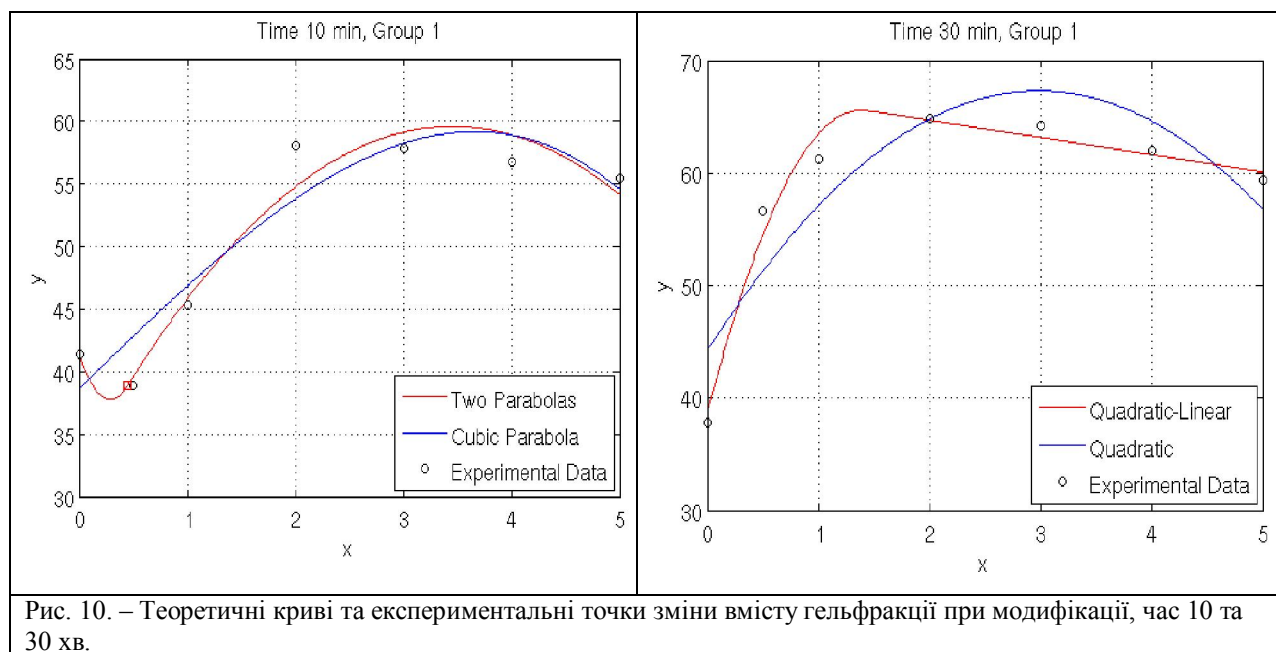


Рис. 10. – Теоретичні криві та експериментальні точки зміни вмісту геліфракції при модифікації, час 10 та 30 хв.

Таблиця 9. Параметри моделі (6, 77) та довірні інтервали для них

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	38,636	26,896	50,376
b_2	8,425	-16,12	32,969
b_3	$-2,261 \times 10^{-3}$	-12,027	12,023
b_4	-0,209	-1,779	1,361

Таблиця 10. Параметри моделі (80, 87) та довірні інтервали для них

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	38,493	27,942	49,043
b_2	38,994	-14,804	92,791
b_3	-14,034	-65,721	37,653
b_4	1,444	$-7,65 \times 10^4$	$7,65 \times 10^4$
b_5	-1,535	-6,254	3,183

Модель 2. Найкраща кубічна парабола:

$$y = 38,636 + 8,425x - 2,261 \times 10^{-3}x^2 - 0,209x^3. \quad (14)$$

Ця модель не враховує значення у точці $x = 0,5$. Її параметри та довірні інтервали для них – у таблиці 9.

Максимальна швидкість змінювання функції – у початковій точці, вона дорівнює 8,425. Вибіркова дисперсія квадратичної моделі дорівнює 16,521, що гірше, ніж для двохпараболічної моделі, але несуттєво.

Для даних зі вмісту гелюфракції, вальцювання 30 хв. (рис. 10) розглядалися квадратично-лінійна модель (15) та звичайна квадратична модель.

Модель 1. Найкраща квадратично-лінійна модель:

$$y = \begin{cases} 38,493 + 38,994x - 14,034x^2; & x \in [0; 1,444]; \\ 67,754 - 1,535x; & x \in [1,444; 5]. \end{cases} \quad (15)$$

Таблиця 11. Параметри моделі (16) та довірні інтервали для неї

Параметр	Значення	Нижня границя	Верхня границя
b_1	44,179	32,875	55,483
b_2	15,484	3,553	27,414
b_3	-2,594	-4,936	-0,251

Швидкість змінювання функції у початковій точці дорівнює 15,484, а у кінцевій 10,453. Вибіркова дисперсія квадратичної моделі дорівнює 27,169, що значно гірше за параболічно-лінійну модель.

Подальші моделі будували з урахуванням змін показників фізико-механічних властивостей: руйнівне напруження при розтяганні, відносно подовження при розриві вторинного поліетилену для екологічнобезпечної утилізації-модифікації пероксидом дикумила при вальцюванні протягом 10 та 30 хв., температура 130 °С.

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 ресурсів – тобто сировини [11–14].

Переробка полімерних відходів як частини ТПВ у вторинну або зворотну матеріальну сировину й енергоресурси – складний багатостадійний процес. З урахуванням усіх можливостей процесу управління та поведіння 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 утилізації-модифікації, а також обов'язкове визначення кінцевої стадії утилізації полімерних відходів на комплексних підприємствах. Ці енергоутилізаційні виробничі комплекси, на базі існуючих підприємств 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.

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

Значення параметрів моделі (15) та довірні інтервали для неї з довірною ймовірністю 95% – у табл. 10.

Максимальна швидкість змінювання функції – у початковій точці, вона дорівнює 38,994. Вибіркова дисперсія квадратично-лінійної моделі дорівнює 6,013.

Модель 2. Найкраща парабола:

$$y = 44,179 + 15,484x - 2,594x^2. \quad (16)$$

Значення параметрів моделі (16) та довірні інтервали для неї з довірною ймовірністю 95% – у табл. 11.

- 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 вдосконалювання одного з існуючих, що буде задовольняти вимоги 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.

Можна вкотре визначити деякі загрози екологічній безпеці, зв'язані з питаннями негайної утилізації-рециклінгу полімерної частки ТПВ:

- глобальна екологічна криза накопичення ТПВ, пов'язана зі зростанням навантаження на системи життєзабезпечення і відтворювальні природні ресурси планети, з деградацією довкілля та підривом стійкості біосфери;

- екологічна криза накопичення ТПВ у будь-якій країні, загрожує не тільки гідному існуванню людини, але і самому життю;

- для держави екологічна криза у сфері поведінки з ТПВ пов'язана із скороченням свободи політичного вибору, яка обумовлена транскордонним характером екологічних проблем;

- загострення екологічної ситуації в різних регіонах світу стає причиною соціальної та

політичної нестабільності, міждержавних протиріч та насильницьких конфліктів.

Така ситуація створює основу на користь підвищення статусу екологічної безпеки до рівня вищих національних пріоритетів. Надмірна концентрація екологічно небезпечних виробництв, відсутність інноваційних комплексних технологій з утилізації ТПВ, застаріле та неефективне природоохоронне обладнання на завершальних стадіях технологічних ланцюгів, ненадійність технічних систем і недостатня кваліфікація кадрів на підприємствах підвищеного екологічного ризику, тобто проблеми забезпечення екологічної безпеки що може стати причиною соціального та політичного напруження як у національному, так і в міжнародному масштабах.

Значний інтерес при подальшому дослідженні екологічної безпеки переробки-модифікації полімерної частки ТПВ являють, наприклад, моделі розвитку технології використання функціональних груп, при утилізації-модифікації. 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 моделей масиву, наприклад, кінетичних даних, що характеризують швидкість елементарного акту. Перспективним для даних досліджень є напрямки апроксимації експериментальних залежностей для всього спектру кисневмісних груп при утилізації-модифікації. 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 екологічнобезпечних джерел ресурсів та енергії можна використовувати в кожному регіоні й таке інше.

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

– реалізувати комплексний підхід при формуванні методики класифікації-ідентифікації ТПВ з еколого-гігієнічною оцінкою якості техногенно-навантажених територій;

– визначити і проаналізувати проблеми, які виникають при формуванні моделей управління екологічною безпекою, розробити оцінки стану досліджених систем управління для прийняття екологічно-небезпечного рішення;

– запропонувати засоби виділення суттєвих властивостей моделей 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 утилізації полімерних відходів 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.

Список літератури:

1. Рэнби Б. Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – М.: Наука. 1978. – С. 65.
2. 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.
3. Бухкало С.И. Загальна технологія харчової промисловості у прикладах і задачах (інноваційні заходи) [текст] підручник. Київ «Центр учбової літератури»: 2014, 456 с.
4. Бухкало С.И. Ресурсосберегающие технологии использования полимерных отходов / Интегрированные технологии та енергозбереження // 2001. – № 2. – С. 106–112.
5. Бухкало С.И. К вопросу энергосбережения процесса агломерирования полимерной упаковки / Интегрированные технологии та енергозбереження // 2005. – № 2. – С. 29–33.
6. 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.
7. 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 «ХП». 2015. – с. 103–108.
8. Бухкало С.И. Деякі властивості полімерних відходів у якості сировини для енерго- і ресурсозберігаючих процесів // Интегрированные технологии та енергозбереження. – Х.: НТУ «ХП». 2014. – № 4. – с. 29–33.
9. Бухкало С.И. Основні складові комплексних підприємств енергетичного міксу // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2015. – № 7 (1116). – с. 3–21.

10. *Товажнянский Л.Л.*, Общая химическая технология в примерах, задачах, лабораторных работах и тестах (учебное пособие) / Кошелева М.К., Бухкало С.И.. Москва ИНФРА-М, 2015. С. 447.
11. *Бухкало С.І.* Моделі енергетичного міксу для утилізації полімерної частки ТПВ // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ». 2016. – № 19 (1191). – с. 23–32.
12. *Бухкало С.І., Ігліні С.П.* Деякі моделі дослідження структурно-хімічних змін при експлуатації полімерних виробів / Інтегровані технології та енергозбереження. – Х.: НТУ «ХПІ». 2016. – № 3. – с.52–57.
13. *Бухкало С.І.* Інноваційні технології використання відходів. 4-й міжн. конгрес Сталій розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування, 21–23 вересня 2016 р., Львів – 2016, – с. 111.
14. *Бухкало С.І.* Аналіз можливостей комплексних енерготехнологій утилізації тари та пакування. XVI міжн. научн. конф. «Совершенствование процессов и оборудования пищевых и химических производств». Т.2. Вып.47, ОНАПТ, – Одесса, 5–9 сентября 2016. С. 122–125.
6. *Bukhhalo S.I.* Dejaki aspekti ekologichnoi bezpeki polimernoї tari ta pakuvannja harchovoi promislovosti / Naukovi praci ONAHT. – Odesa, 2014. – Vip. 45. T. 3. – P. 76–79.
7. *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 promislovosti». – H.: NTU «HPI» 2015. – P. 103–108.
8. *Bukhhalo S.I.* Dejaki vlastivosti polimernih vidhodiv u jakosti sirovini dlja energo- i resursozberigajuchih procesiv // Integrovani tehnologii ta energozberezhennja. – H.: NTU «HPI». 2014. – № 4. – P. 29–33.
9. *Bukhhalo S.I.* Osnovni skladovi kompleksnih pidpriemstv energetichnogo miksu // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2015. – № 7 (1116). – P. 3–21.
10. *Tovazhnjanskij L.L., Kosheleva M. K., Bukhhalo C. I.* [Obschaya khimicheskaya tehnologia v primerah, Zadachah, Laboratornih rabotah I tekstah (uchebnoe posobie)] General Chemical Engineering in the examples, problems, laboratory work and testing (manual). Moskov INFRA-M, 2015. P. 447.
11. *Bukhhalo S.I.* Modeli energetichnogo miksu dlja utilizacii polimernoї chastki TPV // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2016. – № 19 (1191). – p. 23–32.
12. *Bukhhalo S.I., Iglin S.P.* Dejaki modeli doslidzhennja strukturno-himichnih zmin pri ekspluatcii polimernih virobiv / Integrovani tehnologii ta energozberezhennja. – H.: NTU «HPI». 2016. – № 3. – p. 52–57.
13. *Bukhhalo S.I.* Innovacijni tehnologii vikoristannja vidhodiv. 4-j mizhn. kongres Stalij rozvitok: zahist navkolishn'ogo seredovishha. Energooshadnist'. Zbalansovane prirodokoristuvannja, 21–23 veresnja 2016 r., L'viv – 2016, – p. 111.
14. *Bukhhalo S.I.* Analiz mozhlivostej kompleksnih energotehnologij utilizacii tari ta pakuvannja. XVI mezhd. nauchn. konf. «Sovershenstvovanie processov i oborudovanija pishhevij i himicheskij proizvodstv». T.2. Vip.47, ONAPT, – Odessa, 5–9 sentjabrja 2016. P. 122–125.

Bibliography (transliterated):

1. *Rjenbi B. Rabek Ja.* Fotodestrukcija, fotookislenie, fotostabilizacija polimerov. – M.: Nauka. 1978. – P. 65.
2. *Bukhhalo S.I.* Izmennenie svojstv v processe jekspluatcii plenki i napravlenija modifikacija vtorichnogo polijetilena: dis. kand. tehn. nauk : 25.01.88 / Bukhhalo Svetlana Ivanovna. – M., 1988. – 150 p.
3. *Bukhhalo S.I.* Zagal'na tehnologija harchovoi promislovosti u prikladah i zadachah (innovacijni zahodi) [tekst] pidruchnik. Kiiv «Centr uchbovoi literaturi»: 2014, 456 p.
4. *Bukhhalo S.I.* Resursosberigajushhie tehnologii ispol'zovanija polimernyh othodov / Integrovani tehnologii ta energozberezhennja // 2001. – № 2. – P. 106–112.
5. *Bukhhalo S.I.* K voprosu jenergosberezhennija processa aglomerirovanija polimernoї upakovki / Integrovani tehnologii ta energozberezhennja // 2005. – № 2. – P. 29–33.

Поступила (received) 23.10.2016

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Екологічнобезпечні моделі комплексної утилізації-модифікації полімерних відходів як частини твердих побутових відходів / С. І. Бухкало // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – № 29 (1201). – С. 24–37. – Бібліогр.: 14 назв. – ISSN 2220-4784.

Экологическая безопасность моделей комплексной переработки-модификации полимерных отходов как части твердых бытовых отходов / С. И. Бухкало // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – № 29 (1201). – С. 24–37. – Бібліогр.: 14 назв. – ISSN 2220-4784.

Environmental security of models for complex processing modification of plastic waste as part of the solid waste utilization-/ S. I. Bukhhalo // Bulletin of National Technical University «KhPI». Series: Innovation researches in students' scientific work. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2016. – № 29 (1201). – p. 24–37. Bibliogr.: 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

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