

На правах рукописи

Дяръкин Р.А.

ДЯРЬКИН Руслан Азымович

**ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ
КАУЧУКОВ В ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ
ДЛЯ ПОЛИГОНОВ ТВЁРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ**

Специальность 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Пензенский государственный технологический университет» на кафедре «Технология машиностроения».

Научный руководитель – доктор технических наук, доцент
Прошин Иван Александрович.

Официальные оппоненты: **Желтобрюхов Владимир Федорович,**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Волгоградский
государственный технический
университет», заведующий кафедрой
«Промышленная экология и безопасность
жизнедеятельности»;
Абдрахимов Юнир Рахимович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»,
заведующий кафедрой «Промышленная
безопасность и охрана труда».

Ведущая организация – ФГБОУ ВПО «Московский государствен-
ный университет путей сообщения»,
г. Москва.

Защита состоится 16 апреля 2015 г., в 15 часов 30 минут, на заседании диссертационного совета ДМ 212.337.02 на базе ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный технологический университет» по адресу: 440039, г. Пенза, пр. Байдукова / ул. Гагарина, д. 1а/11, корпус 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный технологический университет» и на сайте www.penzgtu.ru.

Автореферат разослан 27 февраля 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Коростелева Анна Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Всё более увеличивающееся потребление и применение, как в быту, так и в промышленности каучукосодержащих изделий обуславливает, наряду с накоплением твёрдых бытовых отходов (ТБО), скапливание значительных объёмов отходов синтетических каучуков, подлежащих утилизации (ОСКУ) и оказывающих значительное антропогенное воздействие на окружающую среду (ОС).

В Российской Федерации объёмы ежегодного производства синтетических каучуков стабильно увеличиваются, а темпы утилизации, как ТБО, так и ОСКУ остаются низкими. При этом количество накапливаемых ТБО и ОСКУ постоянно повышается, а степень загрязнения ОС усиливается, что обусловлено противоречиями между интенсивно развивающимися производствами, в том числе и производствами каучукосодержащих изделий, и существующими технологиями их утилизации и переработки. Поэтому важными и актуальными проблемами современной прикладной экологии остаются проблемы повышения надёжности и совершенствования полигонов твёрдых бытовых отходов, развития и совершенствования способов и технологий переработки ОСКУ.

Одной из основных задач в вопросах захоронения отходов является предотвращение ущерба окружающей среде от попадания фильтрата с мест размещения отходов в почвенный покров и подземные воды. Для решения данной задачи необходимо применение гидроизоляционных материалов на стадиях устройства оснований котлованов полигонов для размещения отходов соответствующими противοфильтрационными экранами.

С одной стороны ОСКУ – источник загрязнения ОС, с другой – источник углеводородного сырья, лома легированной стали и различных компонентов в виде искусственных и натуральных волокон, которые могут быть использованы при изготовлении изоляционных материалов. Поэтому актуальна научная задача разработки комплексных технологий утилизации ОСКУ и производства вторичных изделий из ОСКУ, в том числе изоляционных материалов для полигонов ТБО, решение которой позволило бы снизить остроту указанных противоречий и решить в комплексе указанные проблемы.

Основная идея работы состоит в создании технологии переработки отходов синтетических каучуков в ресурсосберегающие (изоляционные) материалы, обеспечивающие снижение техногенной нагрузки на окружающую среду.

Цель исследования – разработка технологии утилизации отходов синтетических каучуков в изоляционных слоях основания полигона для размещения твёрдых бытовых отходов.

Для достижения цели сформулированы и решены следующие задачи.

1. Провести системный мониторинг и анализ экологической загрязнённости от накопления отходов синтетических каучуков, подлежащих утилизации.
2. Провести анализ методов переработки ОСКУ, выбор и обоснование метода переработки ОСКУ для производства изоляционных материалов.

3. Выбрать и обосновать методику исследования, провести исследования выбранного метода переработки ОСКУ для определения рациональных режимов изготовления изоляционных материалов и управления технологическими процессами их производства.

4. Разработать технологию утилизации ОСКУ в виде изоляционных слоев в основании полигона для размещения твердых бытовых отходов.

5. Разработать систему управления утилизацией отходов синтетических каучуков и производства изоляционных материалов.

6. Провести биотестирование изоляционных материалов из ОСКУ на микроорганизмах и растениях.

7. Разработать практические рекомендации по применению созданной технологии, изоляционных материалов и системы управления.

Объект исследований – отходы синтетических каучуков и получаемые из ОСКУ изоляционные материалы.

Предмет исследования – методы и технологии утилизации отходов синтетических каучуков в изоляционных слоях основания полигона для размещения твердых бытовых отходов.

Методы исследования: принципы системного анализа сложных многокомпонентных систем, лабораторные и производственные методы химического анализа состава продуктов горения ОСКУ и изоляционных материалов, методы математического и имитационного моделирования, статистического анализа.

Достоверность полученных результатов подтверждена применением современных методов обработки и анализа статистической информации, экспериментальными исследованиями с использованием стандартных методик, моделированием изучаемых процессов, сопоставимостью с результатами исследований других авторов, сходимостью теоретических результатов с результатами лабораторных и производственных испытаний.

Научная новизна работы заключается в следующем.

1. Разработан метод утилизации отходов синтетических каучуков в производстве изоляционных материалов для основания полигона размещения твердых бытовых отходов, основанный на механическом измельчении отходов, их сепарировании и спекании с полиуретановыми связующими. Получены математические модели зависимости плотности разработанного изоляционного материала от давления, концентрации связующего, температуры, на основе которых установлены рациональные технологические режимы переработки отходов синтетических каучуков.

2. Разработана модель системы «отходы синтетических каучуков – окружающая среда», описывающая алгоритм обработки информации в системе управления отходами синтетических каучуков, обеспечивающей мониторинг, контроль и управление технологическими режимами переработки отходов синтетических каучуков с оценкой основных физико-механических (плотность, прочность) и эксплуатационных (водопоглощение, водонепроницаемость) свойств изоляционных материалов из отходов синтетических каучуков, в пространстве эколого-технико-экономических состояний.

Практическое значение работы состоит в следующем.

1. Предложена эффективная схема сбора отходов синтетических каучуков на урбанизированных территориях (на примере Пензенской области), обеспечивающая снижение эмиссии накапливаемых каучуксодержащих отходов путём увеличения объёмов вторичного сырья.

2. Разработана технология утилизации отходов синтетических каучуков с использованием полиуретановых связующих веществ, проведены технико-экономические исследования и биотестирование, определены эксплуатационные свойства изготовленных из них изоляционных материалов, доказывающие экологическую безопасность их применения, эффективность и целесообразность использования отходов синтетических каучуков в изоляционных слоях основания полигона для размещения твердых бытовых отходов.

3. Разработана система управления отходами синтетических каучуков, основанная на генерализации результатов мониторинга в контексте эколого-техничко-экономических индикаторов и обеспечивающая мониторинг окружающей среды и состояния отходов синтетических каучуков, контроль и управление состоянием оборудования, технологическими режимами и качеством изготавливаемых изоляционных материалов.

4. Разработаны практические рекомендации по применению созданной технологии утилизации отходов синтетических каучуков в изоляционных слоях основания полигона для размещения твердых бытовых отходов, изоляционных материалов из отходов синтетических каучуков и системы управления.

Реализация и внедрение результатов работы. Результаты исследования применены при разработке инновационного проекта по гранту Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «Участник Молодёжного Научно-Инновационного Конкурса – У.М.Н.И.К.» 2012–2014 гг.

Результаты диссертации внедрены в компании «EcoStandard group», г. Москва, и в ООО «Горводоканал», г. Пенза, а также рекомендованы отходоперерабатывающим предприятиям Пензенской области для практического применения в работе Управлением Федеральной службы по надзору в сфере природопользования по Пензенской области.

Материалы диссертации используются в учебном процессе ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный технологический университет» при подготовке бакалавров по специальности 280700 «Техносферная безопасность».

Личный вклад автора состоит в проведении физических и вычислительных экспериментов, в разработке и проверке адекватности математических моделей, обработке по разработанным методикам экспериментальных данных, в анализе и обобщении полученных результатов, в разработке метода, технологии и системы управления отходами синтетических каучуков и производства изоляционных материалов, биотестировании изготовленных материалов.

Соответствие паспорту научной специальности. Область исследования соответствует паспорту специальности 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии) (технические науки) по пунктам 4.3, 4.4, 4.9.

На защиту выносятся.

1. Результаты системного мониторинга и анализа экологической загрязнённости от накопления отходов синтетических каучуков, подлежащих утилизации, система мониторинга, сбора и управления ОСКУ на урбанизированных территориях (на примере Пензенской области).

2. Метод переработки и технология утилизации ОСКУ с использованием полиуретановых связующих веществ в виде изоляционных слоев в основании полигона для размещения твердых бытовых отходов.

3. Математическая модель зависимости плотности изоляционного материала от температуры, давления прессования и концентрации связующего, рациональные режимы изготовления изоляционных материалов из ОСКУ и управления технологическими процессами их производства.

4. Результаты биотестирования изоляционных материалов из ОСКУ на микроорганизмах и растениях, подтверждающие экологическую безопасность их применения.

5. Модель системы «отходы синтетических каучуков – окружающая среда» и система управления отходами синтетических каучуков с их утилизацией при производстве изоляционных материалов, основанная на генерализации результатов мониторинга в контексте эколого-техничко-экономических индикаторов и обеспечивающая контроль и управление отходами синтетических каучуков, состоянием оборудования, технологическими режимами и качеством изготавливаемых материалов.

6. Результаты технико-экономических исследований, лабораторных и производственных испытаний опытных образцов изоляционных материалов из ОСКУ, подтверждающие адекватность и достоверность проведённых исследований, доказывающие эффективность и целесообразность их применения в изоляционных слоях основания полигона для размещения твердых бытовых отходов.

Апробация результатов работы. Основные материалы диссертации доложены на Международной конференции «Новые дороги России» (г. Саратов, 2011 г.), Региональном конкурсе научно-инновационных проектов «Участник молодёжного научно-инновационного конкурса – У.М.Н.И.К.» (г. Пенза, 2012 г.), Международной научно-практической конференции «Наука, образование, общество: тенденции и перспективы» (г. Москва, 2014 г.) и X Международной научно-практической конференции «Новейшие научные достижения» (Болгария, г. София, 2014 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 9 статей в рецензируемых научных журналах перечня ВАК.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложения. Содержит 172 страницы машинописного текста, в том числе 47 рисунков и 27 таблиц. Библиографический список включает 192 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, изложены научная новизна, практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту.

В **первом разделе** «Теоретические предпосылки утилизации отходов синтетических каучуков» изложены результаты мониторинга и анализа экологической загрязнённости от накопления твёрдых бытовых отходов и отходов синтетических каучуков, подлежащих утилизации. Анализ динамики количества отправляемых на захоронение отходов производства и потребления в Пензенской области свидетельствует о непрерывном возрастании объемов отходов синтетических каучуков, выбрасываемых на свалки в составе твёрдых бытовых отходов, где они накапливаются и тем самым загрязняют окружающую среду. Рассматриваются два вида отходов синтетических каучуков, образуемых в процессе ведения хозяйственной деятельности – это покрышки отработанные и резиновые изделия, потерявшие потребительские свойства.

Задача утилизации рассматривается в комплексе с вопросами создания вторичных материалов и их использования в изоляционных слоях основания полигона для размещения твердых бытовых отходов с целью предотвращения проникновения фильтрата в почву и подземные горизонты.

Из множества существующих физико-химических способов разрушения ОСКУ на компоненты (криогенный, бародеструкционный, механический, пиролиз и др.) выбран метод механического измельчения, позволяющий быстро и эффективно получать каучуксодержащие компоненты стабильных и разделенных фракций (форм) и являющийся практически безотходным. По результатам анализа проведено обоснование цели и задач исследования.

Второй раздел «Методология, объекты и методы исследований» направлен на выбор методов и методик системных экологических исследований ОСКУ и технологий их утилизации, производимой из ОСКУ продукции, оценки их антропогенного воздействия на окружающую среду. В качестве главных при проведении исследований приняты принципы экологической генерализации и методология, основанная на системном, энергетическом и информационно-алгоритмическом причинно-следственном подходе. Исследуемые объекты анализируются как: элементы, формирующие системные свойства объекта; системы взаимосвязанных элементов; преобразователи энергии; объекты экологического мониторинга, контроля и управления в контексте эколого-техно-экономических показателей.

Отходы синтетических каучуков представляют собой звено в цепи преобразований природных материалов в резиновые изделия и в результате эксплуатации – в отходы, одновременно элемент природно-технической системы (ПТС) и систему множества элементов – загрязняющих веществ, оказывающих значительное воздействие на окружающую среду. По результатам исследований установлено, что концентрации образующихся при сжигании каучуксодержащих отходов в атмосферном воздухе: диоксида серы, диоксида азота, гидрофторида, оксида азота (II), – значительно превышают ПДК, что свидетельствует о высокой степени загрязнения ОС.

Для выбора рациональных технологических режимов проведения утилизации ОСКУ, оценки их свойств и получаемой в результате переработки отходов продукции, предложена методика проведения экспериментальных исследований, основанная на принципах планирования эксперимента, дисперсионном и корреляционно-регрессионном анализе. Методика включает следующие этапы: планирование однофакторных и многофакторных экспериментов, подбор оборудования, комплектация экспериментальной установки и проведение экспериментальных исследований, выбор и построение математических моделей, оценка адекватности модели, анализ результатов эксперимента, выбор рациональных технологических режимов. Проведён выбор оборудования экспериментальной установки.

Оценка экологической безопасности применения предлагаемых изоляционных материалов в качестве противофильтрационных экранов полигонов ТБО, выполнялась по методикам измерений массовых концентраций загрязняющих веществ в водных растворах и по методам биотестирования с использованием стандартных тест-объектов (дафний *Daphnia magna Straus*, водорослей *Scenedesmus quadricauda* и редиса *Radix predos*).

Основными показателями изоляционных материалов на выходе технологического процесса являются механические свойства получаемых из ОСКУ изделий. В соответствии с нормативами проведён выбор методов исследований изоляционных материалов по параметрам водопоглощения, водонепроницаемости и упруго-прочностным характеристикам.

Третий раздел «Результаты экспериментов и их обсуждение» посвящён оценке на основе экспериментальных исследований и их обработки свойств изоляционных материалов. Исследовалась плотность изготавливаемого изоляционного материала в функции изменения давления P прессования, концентрации связующего $K_{св}$ и температуры T . Однофакторные эксперименты проводились на семи уровнях с четырёхкратным повторением эксперимента в каждой точке (таблица 1).

Таблица 1 – Относительные значения уровней факторов ($n=7$)

Относительные уровни	Давление, МПа	Концентрация, %	Температура, °С
-1	3	15	90
-2/3	6	17	100
-1/3	9	19	110
0	12	21	120
1/3	15	23	130
2/3	18	25	140
+1	21	27	150

Установлены экспериментальные линейные и квадратичные зависимости плотности изоляционного материала ρ от давления прессования P , концентрации связующего $K_{св}$, температуры T , графики которых приведены на рисунках 1–4.

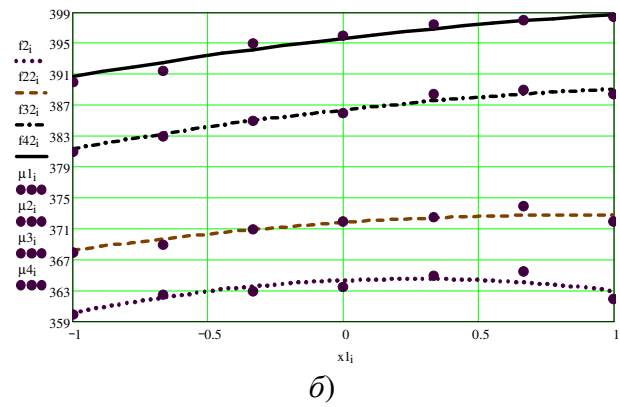
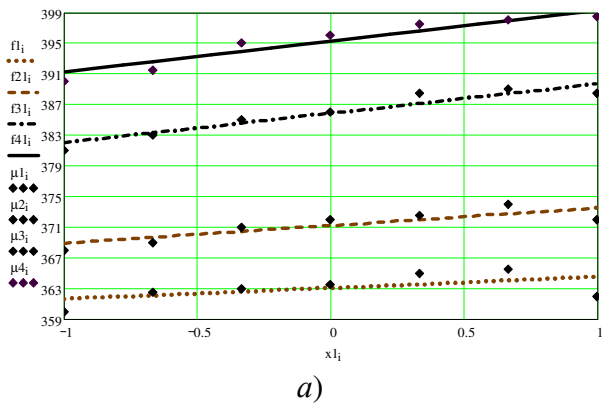


Рисунок 1 – Зависимости плотности изоляционного материала от давления прессования при изменении концентрации связующего ($T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$): а) – линейные, б) – квадратичные

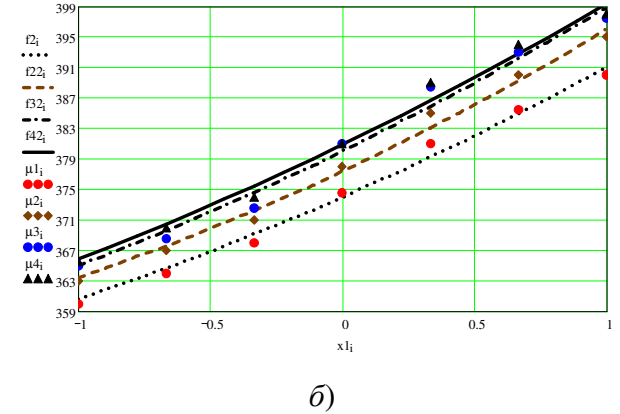
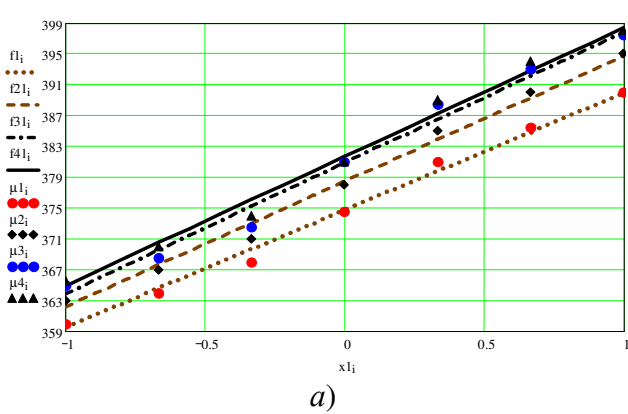


Рисунок 2 – Зависимости плотности изоляционного материала от концентрации связующего при изменении давления прессования ($T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$): а) – линейные, б) – квадратичные

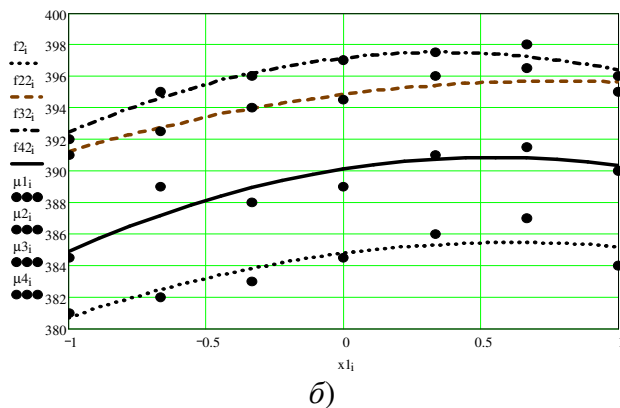
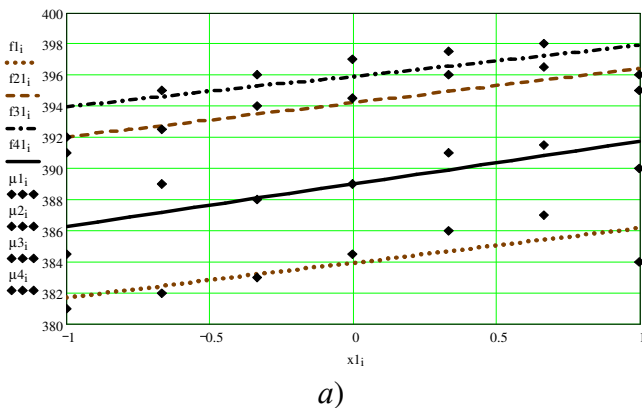


Рисунок 3 – Зависимости плотности изоляционного материала от давления прессования при изменении температуры ($K_{\text{св}}=27\%$): а) – линейные, б) – квадратичные

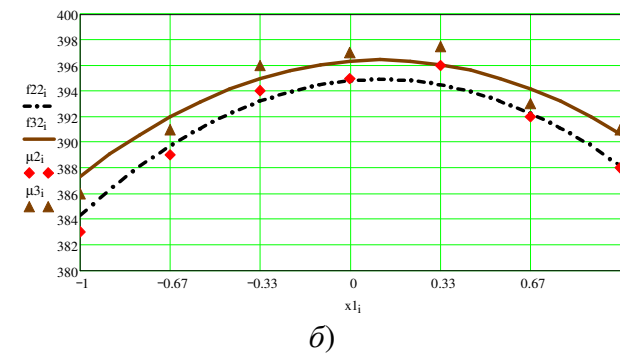
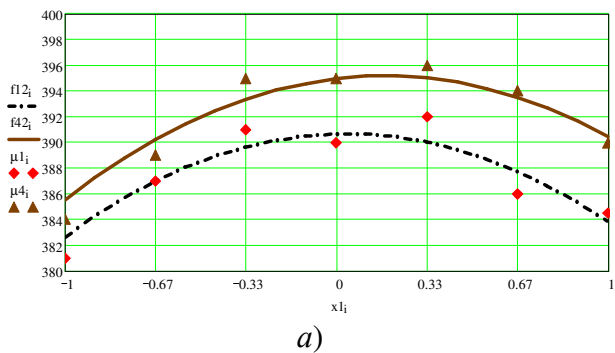


Рисунок 4 – Зависимости плотности изоляционного материала от температуры при изменении давления прессования ($K_{\text{св}}=27\%$): а) – нижняя кривая – $P=3\text{ МПа}$, верхняя кривая – $P=21\text{ МПа}$; б) нижняя кривая – $P=9\text{ МПа}$, верхняя кривая – $P=15\text{ МПа}$

С учетом характера рассмотренных зависимостей проведен многофакторный эксперимент на трёх уровнях и ограничен диапазон изменения факторов в окрестности максимальных значений плотности материала. Значения выбранных уровней факторов сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Относительные значения уровней факторов

Относительные уровни	Давление, МПа	Концентрация, %	Температура, °С
-1	15	15	110
0	18	21	130
+1	21	27	150

На рисунке 5 показаны двухфакторные зависимости плотности изоляционного материала ρ от давления P [15, 21], $\Delta P=0,3$ МПа и концентрации $K_{св}$ [15, 27], $\Delta K_{св}=0,6\%$ связующего, из которых следует, что зависимость $\rho(P, K_{св})$ при $T=130$ °С имеет монотонный характер, а зависимость $\rho(P, T)$ при $K_{св}=27\%$ имеет экстремум.

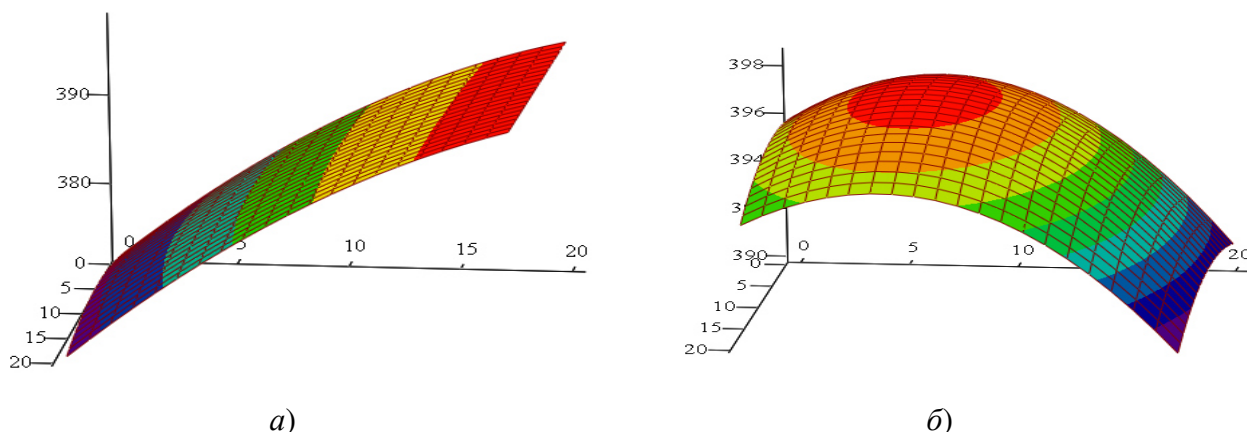


Рисунок 5 – Двухфакторные зависимости плотности изоляционного материала:
а) – $\rho(P, K_{св})$; б) – $\rho(P, T)$

Полученные математические модели $\rho(P, K_{св})$ при $T=130$ °С и $\rho(P, T)$ при $K_{св}=27\%$ имеют следующий вид:

$$y = 389 + 12x_2 - 0,5x_1^2 - 3x_2^2 + 0,375x_1x_2 + 0,125x_1^2x_2 + 0,875x_1x_2^2 - 0,375x_1^2x_2^2;$$

$$y_2 = 398 - 0,75x_1 - 2,5x_2 - 1,25x_1^2 - 4x_2^2 + 0,25x_1x_2^2 + 0,25x_1^2x_2^2.$$

Проведенный анализ полученных моделей и зависимостей подтверждает их адекватность и достоверность. Коэффициенты корреляции для линейных зависимостей, кроме зависимости плотности от температуры лежат в диапазоне от 0,581 (средняя связь) до 0,997 (весьма сильная связь). Коэффициенты корреляции для квадратичных зависимостей определяются диапазоном значений от 0,888 (сильная связь) до 0,996 (весьма сильная связь). Практически для всех полученных квадратичных зависимостей в области максимальных значений плотности материала характерна весьма сильная связь. Коэффициенты корреляции линейной зависимости плотности материала от температуры принимают значения 0,187 (слабая связь), 0,384, 0,383, 0,511 (средняя связь). Поэтому для этой зависимости выбрана математическая модель на трёх уровня планирования.

Из проведенных экспериментальных исследований и рассмотренных зависимостей можно сделать следующие выводы. Рациональные технологические параметры изготовления изоляционного материала: давление прессования $P=18$ МПа, температура $T=130$ °С, концентрация связующего $K_{св}=27\%$, время формования $\tau=9$ мин. Расход компонентов на 1 м^2 для приготовления одной плиты материала (толщиной 40 мм) при заданных условиях составит: 5 кг базовых компонентов из ОСКУ и 1,35 кг полиуретанового связующего.

Проведены физико-химические исследования воды, разбавленной продуктами горения отходов синтетических каучуков в количествах 300 г/л, 250 г/л и 200 г/л.

Наиболее высокие показатели загрязняющих веществ установлены в водном растворе, содержащем продукты горения ОСКУ в количестве 300 г/л. Превышения предельно-допустимых концентраций компонентов по сравнению с гигиеническими нормативами приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты физико-химических исследований водных растворов

Определяемые показатели	Результаты исследований водных растворов, содержащих продукты горения ОСКУ, г/л			Гигиенический норматив, мг/л
	300	250	200	
Нефтепродукты	15,6±0,014	13,2±0,014	10,2±0,014	0,3
Кальций	48,0±11	47,5±11	45,0±11	3,5
Медь	13,1±0,0077	12,8±0,0077	11,6±0,0077	1,0
Сухой остаток	1600±38,7	1400±38,7	1300±38,7	1000
БПК ₅	76,0±1,1	67,0±1,1	44,3±1,1	не нормируется
Взвешенные вещества	216,0±1,0	195,0±1,0	187,0±1,0	не нормируется
Железо	0,3±0,034	0,3±0,034	0,3±0,034	0,3
Водородный показатель (рН)	7,5±0,1	7,5±0,1	7,5±0,1	6–9 ед.
Ионы аммония	0,4±0,03	0,36±0,03	0,2±0,03	1,5
Нитрит-ионы	<0,02	<0,02	<0,02	3,3
Нитрат-ионы	0,8±0,09	0,8±0,09	0,8±0,09	45,0
Хлориды	28,0±5,5	26,8±5,5	24,5±5,5	350,0
Сульфаты	193,5±3,0	184,0±3,0	179,0±3,0	500,0
Цинк	0,7±0,005	0,65±0,005	0,44±0,005	5,0

Для оценки экологической безопасности применения разработанных ресурсосберегающих изоляционных материалов с использованием резиновой крошки из ОСКУ, выполнены экспериментальные физико-химические исследования материала, изготовленного на основе полиуретанового клея марки TOP-UR-E-PVC (образец № 1) и марки UP-600 (образец № 2) на соответствие гигиеническим нормативам. Количество изоляционного материала в составе водного раствора принято 250 г/л. Период испытания: 1 сут., 3 сут., 7 сут., 20 сут. и 30 сут. Наиболее высокие концентрации загрязняющих веществ зафиксированы на 3 сутки, что обусловлено невысокой скоростью течения химических реакций.

Превышений предельно допустимых концентраций по этиленгликолю для образцов № 1 и № 2 не выявлено, результаты исследований показали равные значения – 0,09 мг/л, при гигиеническом нормативе – 1,0 мг/л.

Превышений предельно допустимых концентраций по дибутилфталату для образцов № 1 и № 2 также не выявлено, результаты исследований показали одинаковые значения – 0,04 мг/л, при гигиеническом нормативе – 0,2 мг/л.

Учитывая различные условия эксплуатации изоляционных материалов во взаимодействии с водной средой, например их применение в местах прямого воздействия осадков, физико-химические испытания проводились для различных климатических условий (температурных диапазонов) (таблица 4).

Таблица 4 – Физико-химические исследования водных растворов

Определяемые показатели	Результаты исследований, мг/л			Гигиенический норматив, мг/л
	H ₂ O	0..+5 °С	+25..+30 °С	
Железо	0,45±0,034	0,45±0,034	0,46±0,034	0,3
Водородный показатель (рН)	7,7±0,1	7,7±0,1	7,7±0,1	6–9 ед.
Ионы аммония	0,75±0,03	0,75±0,03	0,8±0,03	1,5
Нитрит-ионы	0,002±0,01	0,002±0,01	0,002±0,01	3,3
Нитрат-ионы	0,2±0,09	0,2±0,09	0,2±0,09	45,0
Сухой остаток	300±38,7	300±38,7	300±38,7	1000
Хлориды	25±5,5	25±5,5	25±5,5	350,0
Сульфаты	54,4±3,0	54,4±3,0	54,4±3,0	500,0
Взвешенные вещества	<0,01	<0,01	<0,01	не нормируется
Нефтепродукты	<0,01	<0,01	<0,01	0,1
БПК ₅	2,0±1,1	2,0±1,1	2,1±1,1	не нормируется
Кальций	3,3±11	3,3±11	3,3±11	3,5
Цинк	<0,0001	<0,0001	<0,0001	5,0
Медь	0,2±0,0077	0,2±0,0077	0,2±0,0077	1,0

Как следует из таблицы 4, изменение температуры воды не оказывает заметного влияния на концентрацию загрязняющих веществ в водных растворах. Превышение предельно-допустимой концентрации наблюдалось по железу (1,5 ПДК).

С целью определения возможности применения отходов синтетических каучуков в качестве вторичного сырья выполнены исследования по биотестированию на острую токсичность базовых компонентов резиновой крошки фракции 2,2...3,2 мм. В качестве стандартных тест-объектов использовались: дафнии *Daphnia magna Straus* (таблица 5), водоросли *Scenedesmus quadricauda* (таблица 6) и редис *Radix predos*, выращенные в лабораторных условиях.

Как видно из таблиц 5 и 6, вытяжки из отходов синтетических каучуков не оказывают острого токсического действия на дафнии и на водоросли. Биотестирование редиса на острую токсичность вытяжками из базовых компонентов резиновой крошки фракции 2,2...3,2 мм выполняли двумя способами: путём оценки изменения длины корневой системы и массы корнеплода; путём анализа химического состава контрольной и исследуемых культур *Radix predos*.

Проведенный анализ изменения длины корневой системы, в сравнении с контрольным участком «К», показал увеличение роста корневой системы редиса в диапазонах от 1 до 5% по всем трем участкам, обрабатываемым вытяжками из ОСКУ, с разбавлением вода/вытяжка: участок № 1 – 20:80, участок № 2 – 60:40 и участок № 3 – 80:20.

Таблица 5 – Результаты тестирования растворов на острую токсичность (количество выживших дафний *Daphnia magna Straus*)

Время, ч	Контроль	Разбавление: вытяжка/раствор, мл/мл							
		$\frac{100}{0}$	$\frac{80}{20}$	$\frac{60}{40}$	$\frac{50}{50}$	$\frac{30}{70}$	$\frac{10}{90}$	$\frac{5}{95}$	$\frac{1}{99}$
рН	6,82	7,84	7,73	7,64	7,33	7,28	7,12	6,90	6,79
дни	К	1	2	3	4	5	6	7	8
1 ч	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2 ч	10	10	10	10	10	10	10	10	10
24 ч	10	10	10	10	10	10	10	10	10
48 ч	10	10	10	10	10	10	10	10	10
72 ч	10	9,67	10	10	10	10	10	10	10
96 ч	10	9,33	9,67	10	10	10	10	10	10

Таблица 6 – Результаты тестирования растворов на острую токсичность (тест-объект водоросли *Scenedesmus quadricauda*)

Наименование пробы	Время хранения пробы, ч	Продолжительность наблюдений, ч	Результаты анализа	Оценка тестируемой пробы
Отходы синтетических каучуков (вытяжка)	24	72	уменьшение флуоресценции 12,1%	не оказывает острого токсического действия без разбавления
Условия освещённости в люминистатах: 4500...4600 люкс				

Таким образом, результаты экспериментальных исследований и анализ по математическим моделям позволили выбрать рациональные режимы переработки ОСКУ в изоляционные материалы. Экспериментальные физико-химические исследования материала и биотестирование позволяют сделать заключение о его экологической безопасности.

В четвёртом разделе «Технологические решения по утилизации отходов синтетических каучуков в изоляционных материалах для полигона ТБО» дан анализ разработанной технологии по переработке ОСКУ в изоляционные материалы, представлены результаты исследования получаемых материалов.

Разработана технологическая линия по изготовлению изоляционных материалов (рисунок 6) из отходов синтетических каучуков производительностью 10 т/сут. Линия позволяет утилизировать различные виды и типы ОСКУ.

В результате измельчения получается выход продуктов переработки (ликвидных и неликвидных продуктов) в следующих соотношениях: резинового порошка (60–70 масс.%); лома легированной стали (20–30 масс.%) и сопутствующих компонентов (10–20 масс.%), в зависимости от загружаемых видов ОСКУ. Установлена зависимость показателей процесса измельчения от энергоёмкости и степени переработки. Чем ниже один из этих показателей, тем выше будет выход неликвидных продуктов. Определены необходимые параметры мощности измельчителей: на первой стадии – 28 кВт; на второй стадии – 5 кВт и на третьей стадии – 5 кВт.

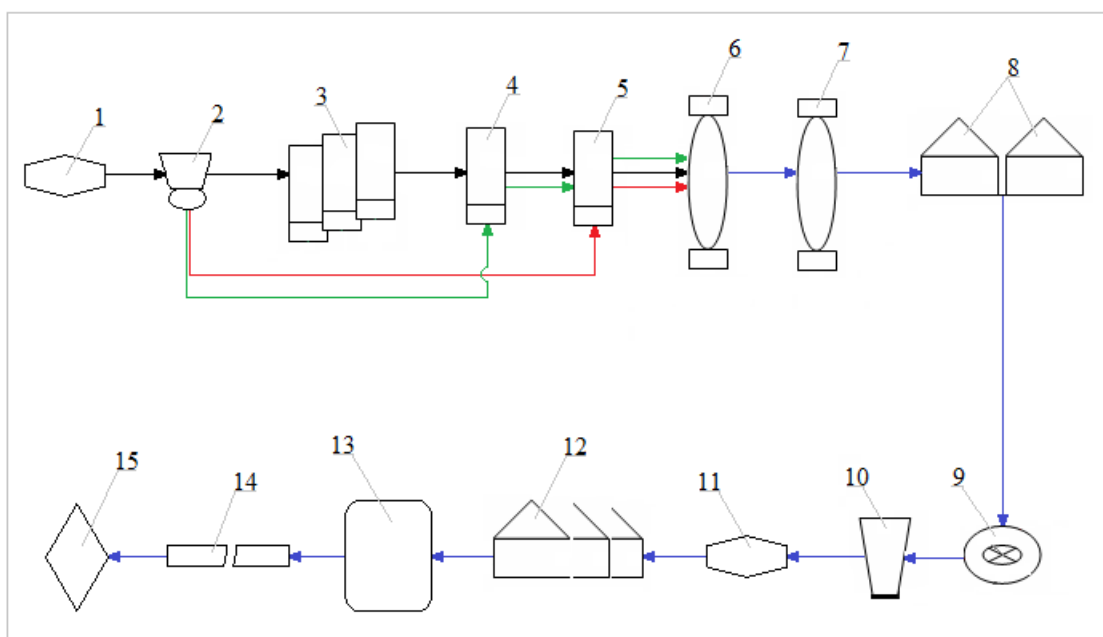


Рисунок 6 – Технологическая схема линии по изготовлению изоляционных материалов из ОСКУ: 1 – участок подготовки; 2 – бункер загрузки; 3 – ножевая многокаскадная дробилка (типа ПВД); 4 – молотковая дробилка (типа ДН-1100); 5 – тонкодисперсный измельчитель (типа ПВД); 6 – гравитационный сепаратор (типа ГДС-2); 7 – магнитный сепаратор (Х43-45); 8 – накопитель для сопутствующих компонентов; 9 – виброрито (типа ВС-3); 10 – фасовочный бункер (типа ФБ-4); 11 – участок подготовки связующих; 12 – система миксеров (типа ТМР-15) и укладки базовых компонентов; 13 – участок спекания; 14 – участок разреза; 15 – участок выхода полотна

Полученный с помощью приведённой технологии (изоляционный) материал рекомендуется в качестве основного слоя для полигона отходов, в том числе, в виде противодиффузионного экрана.

Для сравнительного анализа выполнены испытания образцов латекса и изоляционного материала из ОСКУ. Установлено, что разработанный изоляционный материал обладает прочностью выше на 23% по сравнению с латексом. Показатель водонепроницаемости всех испытуемых образцов составил 100%. Показатель водопоглощения по латексу составил 1,0%, по изоляционному материалу – 1,5% (при допустимом уровне 2%).

Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности применения изоляционного материала по прямому назначению, с учётом особенностей географического и геологического расположения объекта размещения отходов в с. Чемодановка Пензенской области. Объект размещения твердых бытовых отходов расположен в 10 км восточнее г. Пенза, в районе реки Вядя (правый приток реки Сура), в 2500 м западнее с. Чемодановка Бессоновского района Пензенской области. Устройство противодиффузионных экранов в месте размещения твердых бытовых отходов позволит предотвратить загрязнение почвенного покрова и подземных вод.

Разработанное технологическое решение принято для полигона размещения твердых бытовых отходов ёмкостью 10 тыс. м³/год. Для полигонов отходов ёмкостью свыше 10 тыс. м³/год, возможно дополнительное устройство изоляционных слоев основания полигона из базовых компонентов резиновой крошки ОСКУ.

По результатам анализа движения ОСКУ разработана общая схема сбора отходов, включающая в себя два основных направления: 1) утилизация ОСКУ на предприятиях полной или частичной линии утилизации в конечные продукты (материалы и изделия); 2) поставка продуктов переработки отходов синтетических каучуков с территории универсальных полигонов размещения отходов или перерабатывающих организаций на предприятия полной или частичной линии по утилизации отходов синтетических каучуков.

Пятый раздел «Мониторинг, контроль и управление отходами производства синтетических каучуков» направлен на создание системы управления отходами синтетических каучуков. Отходы синтетических каучуков и технология их утилизации рассмотрены как объект мониторинга, контроля, управления. Определены основные управляемые координаты, управляющие и возмущающие воздействия (рисунок 7).

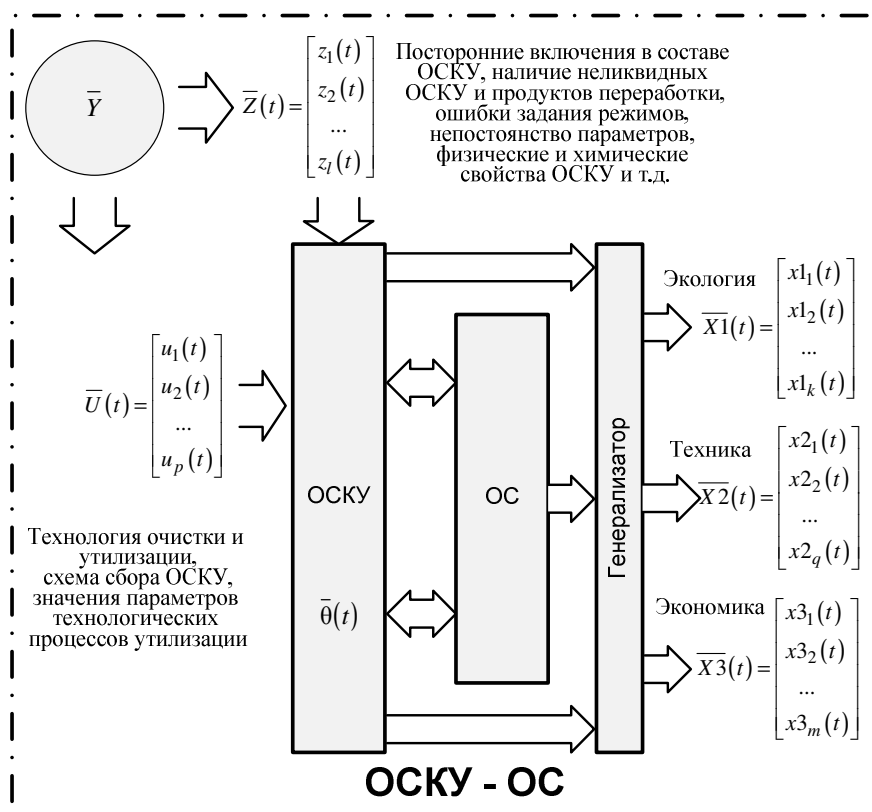


Рисунок 7 – Система «ОСКУ – ОС» как генерализированный объект управления

Производственные системы переработки ОСКУ и сами отходы находятся в тесном взаимодействии с окружающей средой. На основе процедуры экологической генерализации система «ОСКУ – ОС» представлена как объект мониторинга, контроля, управления в пространстве эколого-технико-экономических индикаторов.

Пусть эколого-технико-экономическое состояние объекта «ОСКУ – ОС» задаётся n -мерным вектором состояний $\bar{V} = [v_1, v_2, \dots, v_n]^T$, определяющим три группы координат состояния: экологическое состояние окружающей среды

(атмосфера, вода, почва, ресурсы); поведение производственного объекта (технологические процессы, оборудование, выпускаемая продукция, отходы производства и технологии их переработки) и экономическое состояние объекта в контексте экологической безопасности.

Выход экосистемы зададим вектором $\bar{X}(t) = [\bar{X}_1(t) \ \bar{X}_2(t) \ \bar{X}_3(t)]^T$, включающим те же три группы компонентов, приведённые к единой области значений. Векторы управляющих $\bar{U}(t) = [\bar{U}_1(t) \ \bar{U}_2(t) \ \bar{U}_3(t)]^T$ и возмущающих $\bar{Z}(t) = [\bar{Z}_1(t) \ \bar{Z}_2(t) \ \bar{Z}_3(t)]^T$ воздействий также объединяют входные воздействия по соответствующим компонентам.

Полная математическая модель экологической системы «ОСКУ – ОС» с учётом введённых переменных и взаимосвязи всех компонентов системы, представлена системой уравнений в пространстве эколого-технико-экологических состояний:

$$\begin{bmatrix} \frac{d\bar{V}_1}{dt} \\ \frac{d\bar{V}_2}{dt} \\ \frac{d\bar{V}_3}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{\Psi}_1(\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}_3, \bar{U}_1, \bar{U}_2, \bar{U}_3, \bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \bar{Z}_3, t) \\ \bar{\Psi}_2(\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}_3, \bar{U}_1, \bar{U}_2, \bar{U}_3, \bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \bar{Z}_3, t) \\ \bar{\Psi}_3(\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}_3, \bar{U}_1, \bar{U}_2, \bar{U}_3, \bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \bar{Z}_3, t) \end{bmatrix}, \quad V(0);$$

$$\begin{bmatrix} \bar{X}_1 \\ \bar{X}_2 \\ \bar{X}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{G}_1(\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}_3, \bar{U}_1, \bar{U}_2, \bar{U}_3, \bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \bar{Z}_3, t) \\ \bar{G}_2(\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}_3, \bar{U}_1, \bar{U}_2, \bar{U}_3, \bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \bar{Z}_3, t) \\ \bar{G}_3(\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}_3, \bar{U}_1, \bar{U}_2, \bar{U}_3, \bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \bar{Z}_3, t) \end{bmatrix}.$$

Здесь $\bar{\Psi}_j(\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}_3, \bar{U}_1, \bar{U}_2, \bar{U}_3, \bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \bar{Z}_3, t) = [\bar{\Psi}_{i1} \ \bar{\Psi}_{i2} \ \dots \ \bar{\Psi}_{inj}]^T$ и $\bar{G}_j(\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}_3, \bar{U}_1, \bar{U}_2, \bar{U}_3, \bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \bar{Z}_3, t) = [\bar{G}_{i1} \ \bar{G}_{i2} \ \dots \ \bar{G}_{inj}]^T$ – нелинейные вектор-функции, n_j – размерность вектора состояния соответствующей компоненты, $j = \overline{1,3}$ – переменная, t – время.

Разработанная комплексная система мониторинга, контроля и управления отходами синтетических каучуков и технологических процессов их утилизации основана на генерализации результатов мониторинга в контексте эколого-технико-экономических индикаторов (рисунок 8).

Разработанный алгоритм управления циклом утилизации (рисунок 9) основан на организации процессов сбора, утилизации и накопления, производства материалов из отходов синтетических каучуков на основе формируемых критериев их эколого-технико-экономической эффективности.

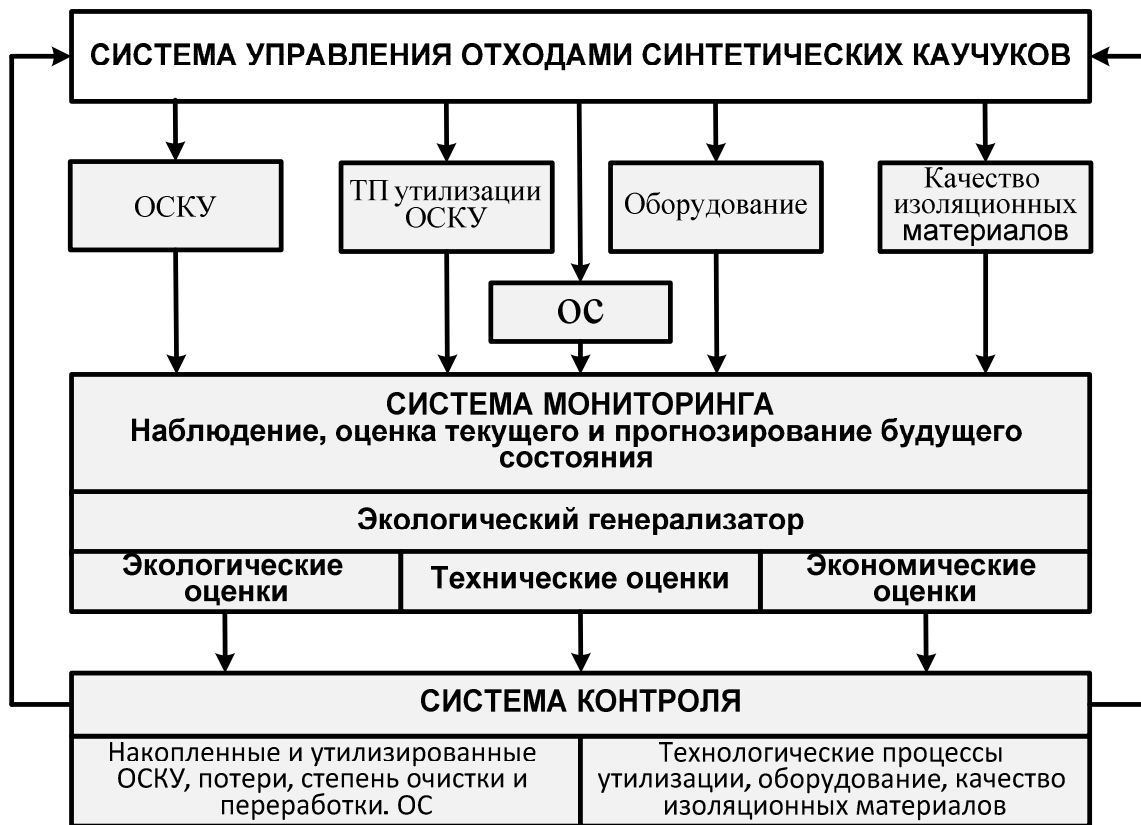


Рисунок 8 – Система управления отходами синтетических каучуков

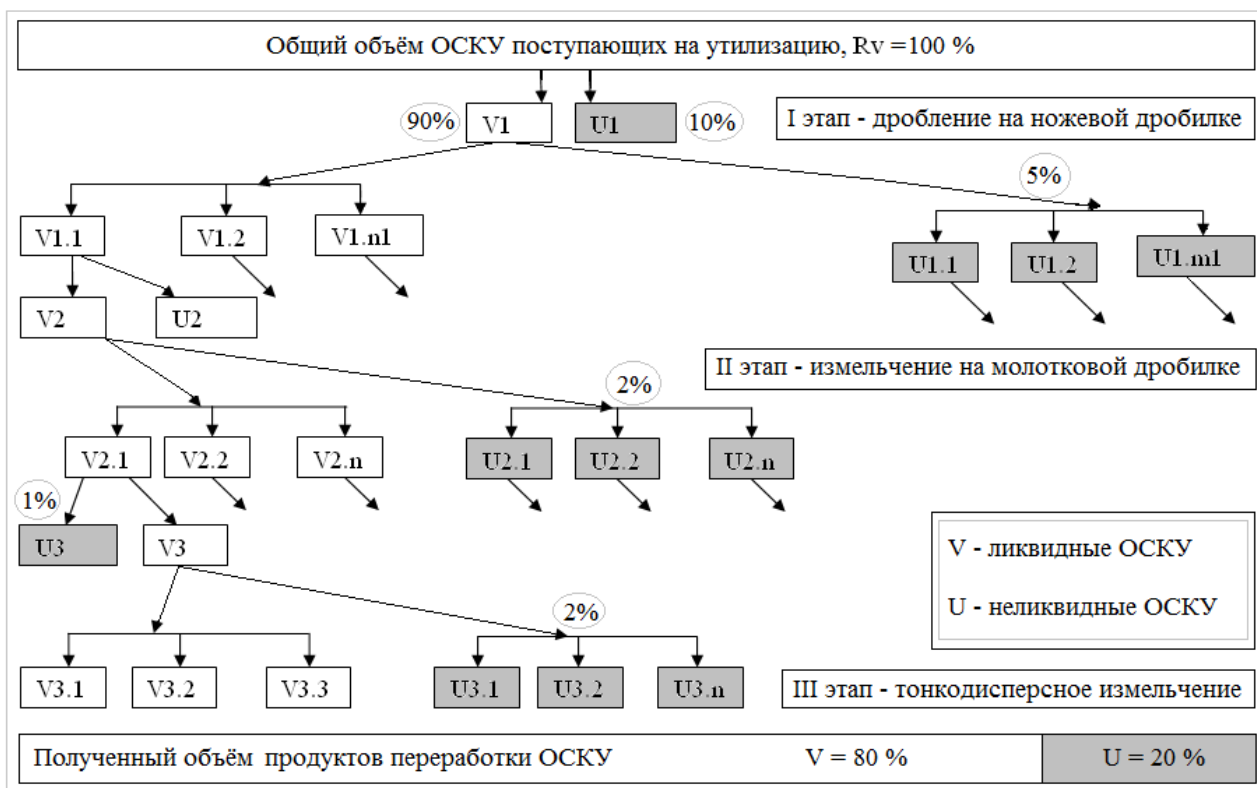


Рисунок 9 – Алгоритм мониторинга последовательной утилизации ОСКУ

Механизм утилизации исходного объёма определённого вида отходов синтетических каучуков R_v с дальнейшим использованием продуктов, получающихся после переработки в различных параллельно-последовательных технологиях, представим следующим выражением:

$$R_v = \sum_{i=0}^k V_i^{r_1+r_n} + \sum_{j=0}^m U_j^{r_1+r_n},$$

где R_v – объём ОСКУ, поступающих на утилизацию; $V_i^{r_1+r_n}$ – объём i -ого продукта в r -том рецикле; $U_j^{r_1+r_n}$ – объём j -ого отхода в r -том рецикле; k, m – количество ликвидных и неликвидных наименований фракций ОСКУ соответственно, на каждом из рециклов.

Проведён анализ и разработаны организационные мероприятия по повышению эффективности местного самоуправления экологической безопасностью посредством утилизации отходов синтетических каучуков, включающие планирование инвестиций из бюджетов всех уровней на реализацию мероприятий региональных и муниципальных программ в области охраны окружающей среды, разработку методики оплаты услуг и нормирования за утилизацию отходов синтетических каучуков, совершенствования методов экономического стимулирования деятельности органами местного самоуправления в области обращения с ОСКУ.

Выполнена оценка эколого-экономической эффективности использования продуктов переработки отходов синтетических каучуков (объёмом 10424 т) в производстве, учитывающая два аспекта: получаемую прибыль от утилизации базовых компонентов продуктов переработки ОСКУ в производстве (123,08 млн. руб.) и плату природопользователей за размещение ОСКУ на урбанизированных территориях (2,85 млн. руб.). Установлен экономический эффект, в объёме 19,6 тыс. руб. за 1 т утилизируемых ОСКУ.

Социально-экономический эффект от использования продукции состоит в улучшении потребительских свойств существующей и отказ от импортной продукции, создании рабочих мест при производстве новых конкурентоспособных ресурсосберегающих материалов и изделий. Разработаны рекомендации по практическому применению созданной технологии, изоляционных материалов и системы управления, направленные на повышение эколого-техно-экономической эффективности управления региональными и муниципальными образованиями.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

Общий итог работы состоит в разработке технологии утилизации отходов синтетических каучуков в изоляционных слоях основания полигона для размещения твёрдых бытовых отходов.

При решении поставленных задач получены следующие результаты.

1. Проведены системный мониторинг и анализ экологической загрязнённости от накопления отходов синтетических каучуков, подлежащих утилизации, предложена и обоснована система мониторинга и сбора ОСКУ на урбанизиро-

ванных территориях (на примере Пензенской области). Установлено, что концентрации образующихся при сжигании каучуксодержащих отходов загрязняющих веществ, попадающих в водную среду, составляют: по сухому остатку 1,6 ПДК, по нефтепродуктам – 52,0 ПДК, по кальцию – 13,7 ПДК, по меди – 13,1 ПДК.

2. Предложен метод и разработана технология утилизации отходов синтетических каучуков в производстве изоляционных материалов для основания полигона размещения твердых бытовых отходов, основанные на механическом измельчении отходов, их сепарировании и спекании с полиуретановыми связующими.

3. Разработаны математические модели зависимости плотности изоляционного материала от температуры, давления прессования и концентрации связующего, на основании которых установлены рациональные режимы изготовления изоляционных материалов из ОСКУ: давление – 18 МПа, температура – 130 °С, концентрация связующего – 27% от исходного объёма и время формовки – 9 мин. При установленных параметрах расход на 1 м² базовых компонентов резиновой крошки составит 5 кг и полиуретанового связующего – 1,35 кг.

4. По результатам экспериментальных исследований механической резки и дробления ОСКУ, в качестве базовых компонентов продуктов переработки приняты резиновая крошка фр. 0,5...1,2 мм, фр. 1,2 ...2,2 мм и фр. 2,2...3,2 мм; металлолом (металлокорд, фибра...) следующих геометрических характеристик $l=0,5..5,0$ мм, $l=5..10$ мм, $l=10..18$ мм, $d=0,2..1,0$ мм; и текстиль $l=5..10$ мм, $l=10..20$ мм. Установлено, что в результате измельчения выход продуктов переработки (ликвидные и неликвидные) составил: резинового порошка (60–70 масс.%); лома легированной стали (20–30 масс.%) и сопутствующих компонентов (10–20 масс.%), в зависимости от загружаемых видов ОСКУ. Предлагаемый изоляционный материал состоит из трёх слоев общей толщиной от 20 до 150 мм в зависимости от его предназначения.

5. По результатам биотестирования изоляционных материалов из ОСКУ на микроорганизмах (дафнии *Daphnia magna Straus*), водорослях *Scenedesmus quadricauda* и растениях (редис *Radix predos*) установлена экологическая безопасность их применения.

6. Разработана система управления утилизацией отходов синтетических каучуков и производства изоляционных материалов, обеспечивающая мониторинг окружающей среды и состояния ОСКУ, контроль и управление сбором ОСКУ, состоянием оборудования, технологическими режимами и качеством изготавливаемых материалов.

7. Проведены технико-экономические исследования и определены эксплуатационные свойства изготовленных из ОСКУ изоляционных материалов, доказывающие эффективность и целесообразность их применения в изоляционных слоях основания полигона для размещения твердых бытовых отходов. Разработанный изоляционный материал обладает прочностью выше на 23% по сравнению с латексом. Показатель водонепроницаемости всех испытуемых образцов составил 100%. Показатель водопоглощения по латексу составил 1,0%, по изоляционному материалу – 1,5% (при допустимом уровне 2%).

8. Практическое применение разработанной технологии утилизации и системы управления отходами синтетических каучуков в изоляционные материалы для полигонов ТБО рекомендуется отходоперерабатывающим предприятиям, органам местного самоуправления центральных населенных пунктов (численностью более 20000 человек) в виде комплекса по переработке ОСКУ.

9. Разработанные методы, методики, математические модели, технология утилизации ОСКУ и система управления отходами производства внедрены в учебный процесс и на промышленных предприятиях. Математическое моделирование, экспериментальные исследования, промышленная апробация разработанной технологии и изоляционных материалов подтверждают адекватность результатов исследований и высокую эффективность созданной технологии и системы управления.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Дярькин, Р.А. Эколого-экономическая оценка утилизации резинотехнических отходов во вторичное сырье / А.А. Горячева, Р.А. Дярькин // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 10 (5). – С. 963–967.

2. Дярькин, Р.А. Экспериментальные исследования резинотехнических отходов / А.А. Горячева, Р.А. Дярькин // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. – 2013. – № 09 (13). – С. 177–181.

3. Дярькин, Р.А. Методологические аспекты переработки и утилизации резинотехнических отходов / А.Н. Серёдкин, А.А. Горячева, Р.А. Дярькин // *Интеллект. Инновации. Инвестиции*. – 2013. – № 4. – С. 156–159.

4. Дярькин, Р.А. Вторичное использование продуктов переработки резинотехнических отходов / А.Н. Серёдкин, А.А. Горячева, Р.А. Дярькин // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. – 2014. – № 01 (17). – С. 97–99.

5. Дярькин, Р.А. Подбор критериев для экологического мониторинга рециклинга резинотехнических отходов / А.Н. Серёдкин, А.А. Горячева, Р.А. Дярькин // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. – 2014. – № 01 (17). – С. 122–124.

6. Дярькин, Р.А. Анализ методов и направлений утилизации резиносодержащих техногенных отходов / А.А. Горячева, А.Н. Серёдкин, Р.А. Дярькин // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. – 2014. – № 01 (17). – С. 131–134.

7. Дярькин, Р.А. Утилизация отходов синтетических каучуков в качестве изоляционного слоя полигона ТБО / А.А. Горячева, Е.А. Полянскова, Р.А. Дярькин // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. – 2014. – № 05 (21). – С. 208–212.

8. Дярькин, Р.А. Технология утилизации отходов синтетических каучуков [Электронный ресурс] / И.А. Прошин, А.А. Горячева, Р.А. Дярькин // *Современные проблемы науки и образования*. – 2015. – № 1. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/121-17361>.

9. Дярькин, Р.А. Применение изоляционных материалов из отходов синтетических каучуков в основании полигона твердых бытовых отходов [Электронный ресурс] / Р.А. Дярькин, И.А. Прошин, А.А. Горячева // *Современные проблемы науки и образования*. – 2015. – № 1. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/121-17357>.

Публикации в других изданиях

10. Дярькин, Р.А. Экоиндустрия вторичных материальных ресурсов / В.С. Демьянова, А.Д. Гусев, Р.А. Дярькин // Новые дороги России: Сборник трудов Международной конференции. – Саратов: ООО «Издательский центр «Наука», 2011. – С. 508–511.

11. Дярькин, Р.А. Экологическое моделирование утилизации резинотехнических отходов / А.А. Горячева, Р.А. Дярькин // Молодой ученый. – 2013. – № 8. – С. 167–169.

12. Дярькин, Р.А. Теоретические предпосылки рационального применения резинотехнических отходов в качестве вторичных сырьевых ресурсов / А.А. Горячева, А.Н. Серёдкин, Р.А. Дярькин // Наука, образование, общество: тенденции и перспективы: Сборник статей и тезисов Международной научно-практической конференции. – М.: «АР-Консалт», 2014. – Ч. 4. – С. 111–114.

13. Дярькин, Р.А. Поиск эффективного метода переработки отходов синтетических каучуков на примере автомобильных шин / А.А. Горячева, А.Н. Серёдкин, Р.А. Дярькин // Новейшие научные достижения: Материалы X Международной научно-практической конференции. – София: «Бял Град–БГ», 2014. – Т. 29. Химия и химические технологии. Физика. – С. 3–6.

14. Дярькин, Р.А. Биотестирование отходов синтетических каучуков / А.А. Горячева, Р.А. Дярькин // Карельский научный журнал. – Тольятти: НП ОДПО «Институт направленного профессионального образования», 2014. – № 4 (9). – С. 189–191.

ДЯРЬКИН Руслан Азымович

**ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ
КАУЧУКОВ В ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ
ДЛЯ ПОЛИГОНОВ ТВЁРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ**

Специальность 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Редактор Л.Ю. Горюнова
Корректор А.Ю. Тощева
Компьютерная верстка Т.А. Антиповой

Сдано в производство 12.02.15. Формат 60x84 ¹/₁₆
Бумага типогр. № 1. Печать трафаретная. Шрифт Times New Roman Cyr.
Уч.-изд л. 1,29. Усл. печ. л. 1,28. Заказ № 2539. Тираж 100

Пензенский государственный технологический университет
440039, Россия, г. Пенза, пр. Байдукова/ул. Гагарина, 1^а/11

