



Моделирование выбросов низкотемпературного обезвреживания резиносодержащих отходов при строительстве и реконструкции объектов

О.Б. Барышева¹, А.М. Зиганшин^{1,2}

¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет
г. Казань, Российская Федерация

²Академия наук Республики Татарстан, г. Казань, Российская Федерация

Аннотация. *Постановка задачи.* Современное строительство тесно взаимодействует с химической промышленностью. Следствием этого является ежегодное увеличение строительных отходов, имеющих в составе хлор- и фторсодержащие материалы, которые далее превращаются в высокоопасные соединения, носящие кумулятивный характер, и негативно действующие на окружающую среду и человека в целом. Самым дешевым и перспективным методом утилизации отходов является пиролиз, которое бывает низко- и высокотемпературным. Экспериментальное исследование выхода продуктов сгорания экономически необоснованно, т.к. состав отходов постоянно меняется, а исследование численными методами является перспективным направлением исследования, независимый от изменения состава. Цель работы – прогнозирование состава продуктов разложения низкотемпературного пиролиза с целью выявления токсичных соединений. Задачами исследования является нахождение состава продуктов разложения строительных отходов низкотемпературным пиролизом в специализированных печах численными методами. Получение данных, необходимых для анализа токсичности компонентов, а также для исследования возможности вторичного их использования.

Результаты. Приведена схема процесса низкотемпературного пиролиза в специализированной печи. Получены мольные доли продуктов разложения низкотемпературным пиролизом бутадиенового, изопренового, хлоропренового каучука и фторкаучука. Выявлены токсичные соединений при данном методе утилизации - карбонилфторид F_2CO , фтороводород HF и соляная кислота HCl .

Выводы. Показано, что продукты утилизации строительного мусора могут варьироваться по всему интервалу классов опасности веществ (I - IV) в зависимости от специфики строительного производства. Получены высокотоксичные соединения на выходе при низкотемпературном пиролизном разложении строительного мусора – это карбонилфторид F_2CO (I класс опасности веществ), фтороводород HF (I - класс опасности веществ), соляная кислота HCl (II - класс опасности веществ), оксид углерода CO (II - класс опасности веществ), дифторид водорода (I - класс опасности веществ). Метан CH_4 и углерод C , полученные в расчетах, можно отобрать для вторичного использования.

Ключевые слова: пиролиз, строительный мусор, разложение, предвестники диоксинов, токсичные вещества

Для цитирования: Барышева О.Б., Зиганшин А.М. Моделирование выбросов низкотемпературного обезвреживания резиносодержащих отходов при строительстве и реконструкции объектов // Известия КГАСУ, 2025, № 3 (73), с. 81-102, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/73.8, EDN: IYNMKT

Modeling emissions from low-temperature disposal of rubber-containing waste during construction and reconstruction of structures

O.B. Barysheva¹, A.M. Ziganshin^{1,2}

¹Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

²Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russian Federation

Abstract. *Problem statement.* Modern construction closely interacts with the chemical industry. As a result, there is an annual increase in construction waste, chlorine- and fluorine-containing materials, which are then converted into highly hazardous compounds of a cumulative nature and have a negative effect on the environment and humans as a whole. The cheapest and most promising method of waste disposal is pyrolysis, which can be low- and high-temperature. An experimental study of the yield of combustion products is economically unjustified, since the composition of the waste is constantly changing, and research using numerical methods is a promising area of research regardless of changes in the composition. The purpose of the work is to predict the composition of the decomposition products of low-temperature pyrolysis in order to identify toxic compounds. The objectives of the study are to find the composition of the decomposition products of construction waste by low-temperature pyrolysis in specialized furnaces using numerical methods and to obtain data necessary for analyzing the toxicity of components, as well as for studying the possibility of their secondary use.

Results. A diagram of the low-temperature pyrolysis process in a specialized furnace is given. The mole fractions of the products of decomposition by low-temperature pyrolysis of butadiene, isoprene, chloroprene rubber and fluororubber were obtained. Toxic compounds produced using this method of disposal were identified - carbonyl fluoride F_2CO , hydrogen fluoride HF and hydrochloric acid HCl.

Conclusions. It has been shown that the products of construction waste disposal can vary across the entire range of hazard classes of substances (I - IV) depending on the specifics of the building construction processes. Highly toxic compounds were obtained at the output of low-temperature pyrolysis decomposition of construction waste - carbonyl fluoride F_2CO , hydrogen fluoride HF, hydrochloric acid HCl. Methane CH_4 and carbon C obtained in the calculations can be selected for secondary use.

Keywords: pyrolysis, construction waste, decomposition, dioxin precursors, toxic substances

For citation: Barysheva O.B., Ziganshin A.M. Modeling emissions from low-temperature disposal of rubber-containing waste during construction and reconstruction of structures // News of KSUAE, 2025, № 3 (73), p. 81-102, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/73.8, EDN: IYNMKT

1. Введение

При проведении работ по строительству, реконструкции зданий и сооружений, дорог и мостов образуется большое количество разнообразных отходов, большой процент составляют остатки резиносодержащей продукции: гидроизоляции (герметики, прокладки), отделочных материалов (линолеум, кварцвинил, резиновая плитка, антискользящие покрытия), резинометаллических элементов в мостовых конструкциях, виброшумоизоляции (резиновые амортизаторы под оборудование), дорожного строительства (резиновые отбойники, битумы, модифицированные резиной) и т.д. Отходы из резинотехнических изделий (РТИ) – представляют собой остатки резины, возникающие при производстве, эксплуатации и утилизации различных резиносодержащих продуктов. К основным видам таких отходов в строительстве относят: автопокрышки – 70-80%; резиновые уплотнители, прокладки, конвейерные ленты и продукты переработки старых РТИ – 20 - 30% [1, 2]. Но их переработка в строительстве пока недостаточно развита, особенно в России [3, 4].

Существует несколько основных методов переработки и утилизации отходов РТИ - измельчение, пиролиз, регенерация, захоронение, сжигание. Самым практически безотходным является пиролиз, однако при нарушении технологии возможен риск выброса веществ I-II класса опасности [5, 6].

Сохранение экологического баланса планеты – это глобальная проблема человечества. В настоящее время существуют различные способы утилизации твердых отходов, основными являются – захоронение на полигонах, термическая утилизация в мусоросжигательных печах и вторичная переработка с возможностью производства новых продуктов и др. Каждый способ имеет свои плюсы и минусы.

Так при захоронении на полигонах, основным недостатком является нехватка площадей для организации данного способа утилизации. Также процесс разложения в земле может затянуться на долгие годы. А при наличии высокоопасных соединений данное место нельзя будет долгое время использовать не только в сельском хозяйстве, но и для строительства объектов [7].

Преимущества термообезвреживания очевидны – основная масса отходов сгорает, оставляя малое количество твердого несгораемого остатка. На базе термической утилизации отходов можно предусмотреть вторичную переработку отходов, с возможностью повторного использования в производстве новых продуктов. Однако термическая утилизация имеет и свои недостатки – это всегда карбоновый след. Озоновый слой Земли ежегодно истончается и это влияет на планетарный климат. Кроме того, при высоких температурах термообезвреживания происходит большое количество неконтролируемых реакций, которые в случае наличия в отходах сложных соединений, могут приводить к образованию опасных веществ [8, 9].

Сами отходы делят на V классов опасности¹ – классификация отходов по классу опасности представлена на рис. 1. К I классу опасности можно отнести отходы, мгновенно убивающие все вокруг. Ко II классу опасности относят компоненты, способные нанести вред окружающей среде в ближайшей перспективе, и рекомбинация системы произойдет не ранее чем через 30 лет. К III классу опасности относятся отходы, делающие непригодной для жизни окружающую среду в ближайшие 10 лет. К IV классу опасности относят твердые коммунальные отходы. К V классу опасности практически неопасные вещества в случае, если они утилизируются подобающим образом.

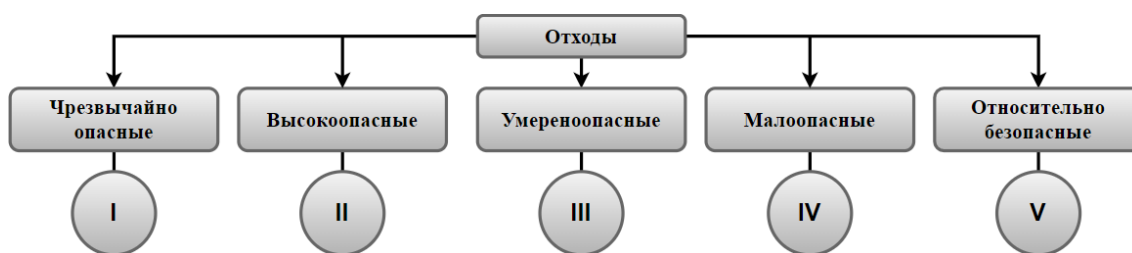


Рис. 1. Классификация отходов по классам опасности (иллюстрация авторов)

Fig. 1. Classification of waste by hazard classes (illustration by the authors)

Утилизация и обезвреживание отходов разных сфер промышленности является в высшей степени важной и актуальной задачей. Строительная отрасль является высокеемким потребителем минеральных отходов и отходов энергетической отрасли. Являющиеся отходами, шлаки печей и керамзитовая пыль, служат ресурсосберегающими добавками для композиционных гипсовых вяжущих [10], зольно-щелочных вяжущих и бетонов на их основе [11]. Одновременно, предприятия строительной отрасли, а также сам строительный процесс, являются крупными источниками отходов, по разным оценкам на их долю приходится от 10-12% [12] до 25% [13]. Здесь также возможно повторное использование таких ресурсов, и это, в основном, касается минеральных отходов. Разнородные отходы и отходы не поддающиеся утилизации, обычно отправляются на

¹ Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 N 242 (ред. от 20.12.2024 «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов»)

захоронение или термическую утилизацию. К таким часто относят отходы, которые образуются вследствие ремонтно-технических работ на предприятиях и называются строительным мусором. Строительный мусор по составу может быть разнообразным в зависимости от специфики производства. Так деревообрабатывающие предприятия в отходах содержат до 80 % дерева, опилок и т.п. Перечисленные компоненты относят к малоопасным отходам IV класса опасности. В то время как предприятия производства резинотехнических изделий (РТИ) в отходах основным компонентом является резина.

Согласно нормативным документам, строительный мусор относится к IV - классу опасности, однако его состав зависит от специфики предприятия. Так для химических предприятий по производству РТИ, состав строительного мусора специфичен - основным компонентом является резина, класс опасности которой зависит от состава и степени загрязнения химическими веществами²: чистая резина без примесей – это IV - класс опасности (малоопасные); резина, содержащая токсичные соединения – это I – III класс опасности (опасные и чрезвычайно опасные).

Резина в строительстве нашла широкое применения из-за своих свойств: водонепроницаемости, износостойкости, эластичности и способности гасить вибрации [14, 15]. На рис. 2 представлены различные варианты использования резины в строительстве.

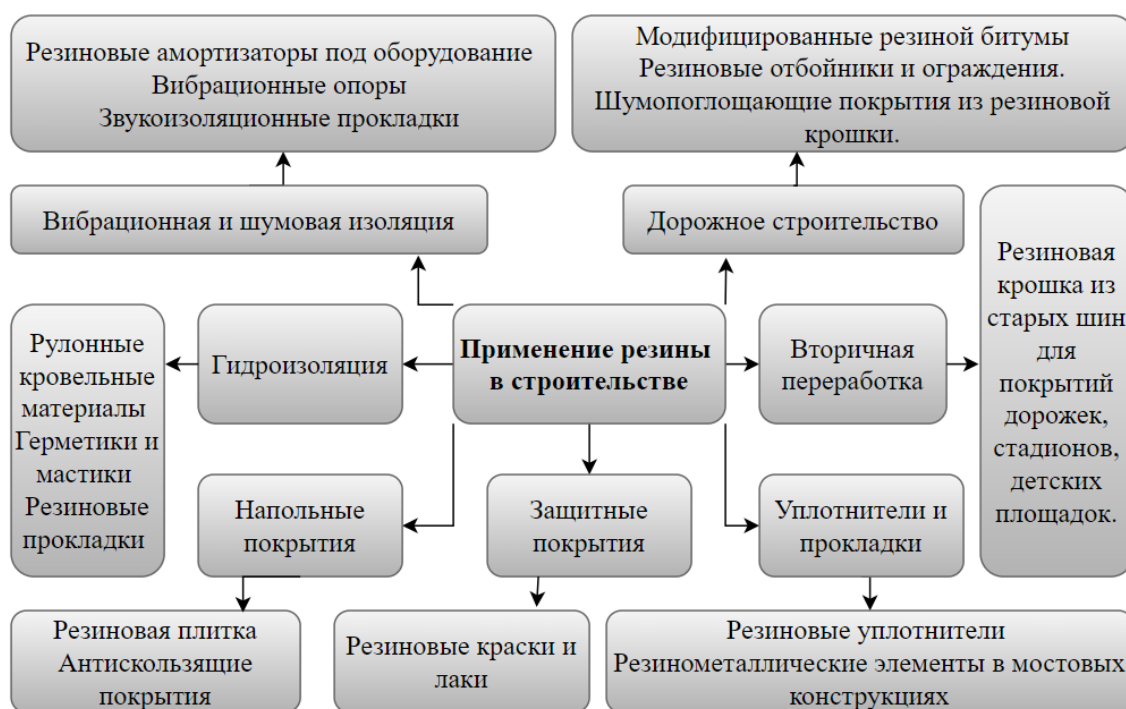


Рис. 2. Применение резины в строительстве (иллюстрация авторов)

Fig. 2. Application of rubber in construction (illustration by the authors)

В процессе изготовления РТИ химические предприятия имеют отходы, которые необходимо утилизировать [16]. Актуальным способом утилизации является термическое обезвреживание отходов в специализированных установках [17, 18]. В настоящее время наиболее популярным является изготовление и эксплуатация низкотемпературных пиролизных печей для утилизации твердых отходов. Низкотемпературный пиролиз – это бескислородное разложение отходов при температурах от 400 до 950 К. Термин бескислородное означает, что разложение происходит в условиях небольшого содержания окислителя, т.е. используется лишь кислород, который изначально содержался в отходах. Преимуществом такого метода утилизации является минимизация воздействия

² Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 N 242 (ред. от 20.12.2024 «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов»)

карбонového следа на окружающую среду [19, 20]. Считается относительно безвредным способом термической утилизации отходов.

В естественной среде разложение резины занимает ~150 лет. Часть токсичных органических соединений вымывается в землю, а низкотемпературный пиролиз позволяет получить кондиционную продукцию такую как, технический углерод, метан, соляную кислоту, аммиак [3, 4]. Полученные в результате разложения некоторые компоненты можно использовать вторично. Углерод используется не только в машиностроении при изготовлении топливных брикетов, но и в строительстве при производстве лакокрасочных и строительных материалов [21]. А отбор метана CH_4 позволит его вторично использовать.

Пиролизный метод обезвреживания строительных отходов должен минимизировать выход веществ, подлежащих учету³ – диоксида углерода, метана и диоксида азота. Однако процесс тления способен активировать образование опасных хлор- и фторсодержащих диоксинов и их предвестников [22].

2. Материалы и методы

Рассмотрим принцип сжигания отходов в пиролизной установке (рис. 3). Это установка вертикального типа. Твердые строительные отходы загружаются сверху. Снизу подается паровоздушная смесь для запуска процесса разложения. Снизу слева производится выгрузка углеродного остатка. Сверху справа на схеме выполняется процесс выхода продуктов разложения.

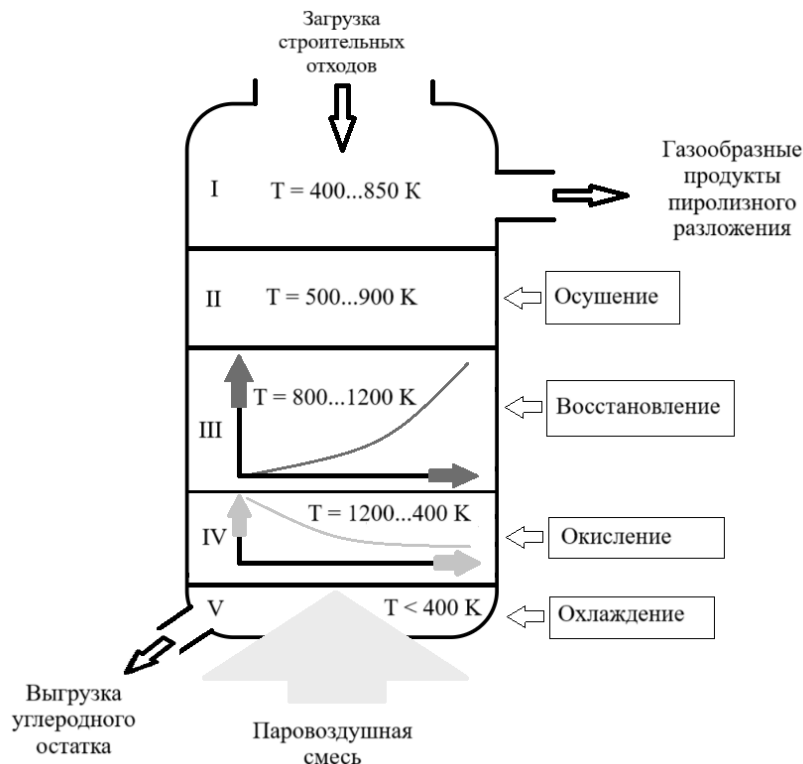


Рис. 3. Схема пиролизной установки для утилизации строительных отходов (иллюстрация авторов)

Fig. 3. Scheme of a pyrolysis plant for recycling construction waste (illustration by the authors)

Процесс работы пиролизной печи – зональный. Установка условно поделена на 5 температурных зон. В зоне I – температура находится в пределах $400 \dots 850 \text{ K}$. Сюда помещают строительные отходы. Вторая зона (II) – зона осушения. Сушка отходов от избыточной влаги происходит при температуре $\sim 500 \dots 900 \text{ K}$. В восстановительной зоне (III) происходит пиролизное разложение отходов ($800 \dots 1200 \text{ K}$) с диссоциацией диоксида углерода CO_2 и паров воды H_2O на более простые составляющие – оксид углерода и

³ Федеральный закон № 296-ФЗ от 02.07.2021 «Об ограничении выбросов парниковых газов»

молекулярный азот. В окислительной зоне (IV) происходит окисление конденсированного углерода при температуре до 1200 К. В зоне V - осуществляется выгрузка углеродного остатка ($T < 400$ К).

Для проведения исследования состава продуктов разложения численными методами используем методику, изложенную в [23]. Для проведения расчета подключена БД – ИВТАНТЕРМО, содержащая в себе данные о более 3000 термодинамических свойств веществ. По среднестатистическим данным химических предприятий, занимающихся производством резинотехнических изделий для строительства состав строительных отходов приведен на рис.4.



Рис. 4. Доминирующий состав строительного мусора предприятия РТИ (иллюстрации авторов)
Fig. 4. Dominant composition of construction waste from the RTI enterprise (illustrations by the authors)

Резина – это экотоксикант и при неправильной его утилизации природа может восстановиться как минимум через 10 лет, а по максимальной границе этот процесс способен растянуться на полтора века.

В строительных отходах встречаются разные типы резиновых материалов, каждый из которых имеет свой состав ⁴.

Таблица 1

Содержание резины в строительных отходах

Отходы	Состав	Об. доля
Автопокрышки:		
	Натуральный каучук (NR)	20–30%
	Синтетический каучук (SBR, BR, EPDM)	40–60%
Конвейерные ленты		
	Синтетический каучук (SBR, NBR, неопрен)	50–70%
Уплотнители и прокладки:		
	Этиленпропиленовый каучук EPDM	50-70%
	Хлоропеновый каучук (неопрен)	20-30%
	Фторкаучук (FKM)	до 1%
Резиновые кровельные материалы (например, EPDM-мембраны):		
	Этиленпропиленовый каучук EPDM	до 90%
Вибрационные и шумопоглощающие материалы ⁵ :		
	Вспененный каучук (EPDM, SBR)	20-95%
Резино-битумные материалы (гидроизоляция):		
	резиновая крошка (SBR/NR)	15-30%
Гидроизоляция в зависимости от вида ⁶ :		
	Этиленпропиленовый каучук EPDM	10-75%
	Фторкаучук (FKM)	до 1%

⁴ ГОСТ Р 58406-2019 (классификация резиновых отходов), «Handbook of Recycling» (Elsevier, 2014) – раздел о резине, Отчеты ETRMA по переработке РТИ (2023)

⁵ ГОСТ 12.1.029-80 "Средства виброизоляции"

⁶ ГОСТ 30693-2020 "Мастики кровельные и гидроизоляционные"

В таблице представлен состав этиленпропиленового каучука EPDM, у которого нет фиксированной химической формулы, т.к. состав зависит от соотношения мономеров.

Таблица 2

Состав EPDM-каучука (без наполнителей)

Мономер	Содержание (%)	Химическая формула
Этилен	50–70%	C_2H_4
Пропилен	25–45%	C_3H_6
5-Этилиденнорборнен (ENB)	1–10%	C_9H_{12}

Далее рассчитывается условная формула EPDM по методике, изложенной в работе⁷, для состава: $C_2H_4=60\%$, $C_3H_6=35\%$, $C_9H_{12}=5\%$, при $\mu_k = 1000$ кг/кмоль. Тогда числа молей каждого вещества составят:

$$n_{C_2H_4} = 0,6 \frac{1000}{2 \times 12,011 + 4 \times 1,0079} = 21,38763,$$

$$n_{C_3H_6} = 0,35 \frac{1000}{3 \times 12,011 + 6 \times 1,0079} = 8,317411,$$

$$n_{C_9H_{12}} = 0,05 \frac{1000}{9 \times 12,011 + 12 \times 1,0079} = 0,415995.$$

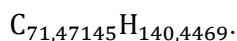
Числа атомов химических элементов в формуле условной молекулы EPDM:

$$b_{ik} = \sum_q n_q b_{iq},$$

$$b_C = 2 \times 21,38763 + 3 \times 8,317411 + 9 \times 0,415995 = 71,47145,$$

$$b_H = 4 \times 21,38763 + 6 \times 8,317411 + 12 \times 0,415995 = 140,4469.$$

Формула условной молекулы EPDM имеет вид:



Для стирол-бутадиенового каучука (SBR) также нет фиксированной формулы – состав зависит от соотношения мономеров. Условная формула SBR определяется аналогично EPDM. Основными компонентами SBR являются 1,3 - бутадиен (70-75%) и винилбензол (стирол) (25-30%). Примем, $C_4H_6 = 75\%$, $C_8H_8 = 25\%$.

$$n_{C_4H_6} = 0,75 \frac{1000}{4 \times 12,011 + 6 \times 1,0079} = 13,86542,$$

$$n_{C_8H_8} = 0,25 \frac{1000}{8 \times 12,011 + 8 \times 1,0079} = 2,400356,$$

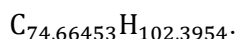
Числа атомов химических элементов в формуле условной молекулы SBR:

$$b_C = 4 \times 13,86542 + 8 \times 2,400356 = 74,66453,$$

$$b_H = 6 \times 13,86542 + 8 \times 2,400356 = 102,3954,$$

⁷ Барышева О.Б., Зиганшин А.М. Совершенствование метода определения состава продуктов сгорания твердых бытовых отходов // Известия КГАСУ, 2025, № 1(71), с. 141-158, DOI: 10.48612/NewsKSUAЕ/71.13, EDN: NNJNIG

Формула условной молекулы SBR имеет вид:



Процентное соотношение различных резин⁸ в строительных отходах приведено в табл. 3.

Таблица 3

Процентное отношение

Материал	Доля в строительных отходах
Автошины (NR/SBR)	~70–80%
EPDM	10–15%
Неопрен	5–10%
Фторкаучук (FKM)	<1%

Из табл. видно, что доля фторкаучука в строительных отходах минимальна. Он попадает в отходы в основном из демонтированного промышленного оборудования и отходов старых РТИ. Фторкаучук является альтернативой неопрену, но из-за высокой стоимости (в 5–10 раз дороже EPDM или SBR) в массовом строительстве используется точно. Обычно его заменяют более дешевыми материалами, где это возможно.

В табл. 4 сведены основные компоненты резиносодержащих отходов и дана химическая и брутто-формула этих компонентов.

Таблица 4

Основные типы каучуков

	Компонент	Химическая формула	Брутто-формула
1	Бутадиеновый каучук (BR)	$(-CH_2 - CH = CH - CH_2 -)_n$	C_4H_6
2	Изопrenoвый каучук (NR)	$(-CH_2 = C(CH_3)CH = CH_2 -)_n$	C_5H_8
3	Этиленпропиленовый каучук (EPDM)	$[-CH_2CH_2-]_n[-CH(CH_3)CH_2-]_m-ENB$ где ENB - $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2 = C - CH - CH_2 - \\ \\ CH - CH \\ \backslash / \\ CH_2 \end{array}$	$C_{71,47145}H_{140,4469}$
4	Стирол-бутадиеновый каучук (SBR)	$-[CH_2 - CH=CH - CH_2]_m - [CH_2 - CH(C_6H_5)]_n -$	$C_{74,66453}H_{102,3954}$
5	Хлоропrenoвый каучук (Неопрен)	$(-H_2C - CCl = CH - CH_2 -)_n$	C_4H_5Cl
6	Фторкаучук (FKM)	$(-CF_2 - CH_2 - CF_2 - CF - (CF_3))_n$	$C_5H_2F_8$

Из табл. 4 видно, что в составе хлоропrenoвого каучука присутствует хлор, а в составе фторкаучука – фтор. Хлор и фтор являются предвестниками дибензодиоксинов и дибензофуранов. Хлор- и фторсодержащие диоксины – это экотоксиканты, некоторые из них относятся к веществам II класса опасности. Самый опасный из диоксинов – это 2,3,7,8

⁸ Отчеты по переработке РТИ (ETRMA, 2023), ГОСТ 25644-96 (классификация резин), Данные производителей FKM (Chemours, 3M)

– тетрахлордибензодиоксин ($C_{12}H_4Cl_4O_2$). Он ядовит и по воздействию на человека сильнее цианидов в миллионы раз (табл. 5) согласно нормативным документам⁹.

Таблица 5

Сравнительная характеристика HCN и ТХДД

Вещества	ПДК _{рз} , мг/м ³	ПДК _{мр} , мг/м ³	ПДК _{сс} , мг/м ³
Цианиды (в переводе на HCN)	0,3	0,035	0,01
ТХДД, 2,3,7,8-ТХДД	0,0000001	не установлена, так как даже кратковременное превышение опасно	0,00000001
ПФДД, 2,3,7,8- ПФДД	отсутствуют, т.к. соединение малоизучено – сопоставляют с данными по 2,3,7,8-ТХДД [9]		

Фторзамещенные дибензо-р-диоксины и фторзамещенные дибензофураны являются аналогами полихлорированных диоксинов, но вместо хлора там присутствуют атомы фтора. Токсичность полифторированных дибензодиоксинов (2,3,7,8-тетрафтордибензо-р-диоксин) и дибензофуранов сопоставима с токсичностью полихлорированных дибензодиоксинов [9]. Они канцерогенны, иммуно- и эмбрионотоксичны. Фторированные диоксины менее изучены и требуют проведения дальнейших исследований, особенно в плане условий переработки фторсодержащих материалов.

С использованием схемы (рис. 3) смоделирован процесс низкотемпературного пиролизного разложения отходов, проведено исследование численными методами и определен состав продуктов разложения твердых строительных отходов, взятых из табл. 1. При этом считается, что основной вклад в состав продуктов сгорания производится на 1 этапе. Для проведения численных исследований используются следующие исходные данные по продуктам для пиролизного разложения (табл. 6). Поскольку пиролизное обезвреживание производится при сильном дефиците окислителя, расчеты проводятся по $\alpha_{ок}$ в диапазоне 0,1...0,9. Условная формула молекулы воздуха $N_{53.91}O_{14.48}Ar_{0.32}C_{0.01045}$.

Таблица 6

Данные для расчета

Продукты для пиролизного разложения / Теоретическое соотношение компонентов k^o [кг ок/кг г]	Коэффициент избытка окислителя – $\alpha_{ок}$ для моделирования процесса пиролиза	Условная формула рабочего тела (топлива)
$C_4H_6^+$ + $N_{53.91}O_{14.48}Ar_{0.32}C_{0.01045}/$ 14,06	0,1...0,9	$N_{31.5135}O_{8.46441}Ar_{0.187059}C_{30.7413}H_{46.1028}$
$C_5H_8^+$ + $N_{53.91}O_{14.48}Ar_{0.32}C_{0.01045}/$ 14,2097	0,1...0,9	$N_{31.6522}O_{8.50164}Ar_{0.187882}C_{30.3253}H_{48.5107}$
$C_4H_5Cl^+$ + $N_{53.91}O_{14.48}Ar_{0.32}C_{0.01045}/$ 7,80905	0,1...0,9	$N_{23.6464}O_{6.35132}Ar_{0.140361}C_{25.3732}H_{31.7108}Cl_{6.34216}$
$C_5H_2F_8^+$ + $N_{53.91}O_{14.48}Ar_{0.32}C_{0.01045}/$ 2,26093	0,1...0,9	$N_{9.94423}O_{2.67098}Ar_{0.059027}C_{19.0528}H_{7.62035}F_{30.4814}$
$C_{71.47145}H_{140.4469}^+$ + $N_{53.91}O_{14.48}Ar_{0.32}C_{0.01045}/$ 14.738	0,1...0,9	$N_{32.1279}O_{8.62941}Ar_{0.190705}C_{28.8976}H_{56.7737}$
$C_{74.66453}H_{102.3954}^+$ + $N_{53.91}O_{14.48}Ar_{0.32}C_{0.01045}/$ 13.8641	0,1...0,9	$N_{31.3296}O_{8.415}Ar_{0.185967}C_{31.2934}H_{42.9077}$

⁹ СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы факторов рабочей среды и трудового процесса. Гигиенические нормативы химических и биологических факторов рабочей среды

Данные табл. 2 сформированы по алгоритму [23]. Найден состав продуктов разложения при низкотемпературном пиролизе строительных отходов. Необходимо определить имеется ли превышение ПДК.

3. Результаты и обсуждение

Численным моделированием процесса низкотемпературного пиролиза для утилизации отходов исследованы по отдельности – изопреновый каучук, бутадиеновый каучук, хлоропреновый каучук и фторкаучук.

Первые два компонента особой опасности не представляют и относятся к IV классу опасности, третий и четвертый – содержат в составе хлор и фтор. Здесь высокая вероятность при утилизации появления веществ I и II класса опасности. Классы опасности веществ и ПДК регламентируются нормативными документами¹⁰.

Для расчета состава были взяты температуры в интервале 400...850 К. Коэффициент избытка окислителя выбран в интервале 0,1...0,9, т.е. рассмотрены условия недостатка кислорода и посчитан состав продуктов сгорания. Все расчеты проводились при $p = 1$ атм.

Результаты расчетов представлены на рис. 5-8.

1. Бутадиеновый каучук (BR)

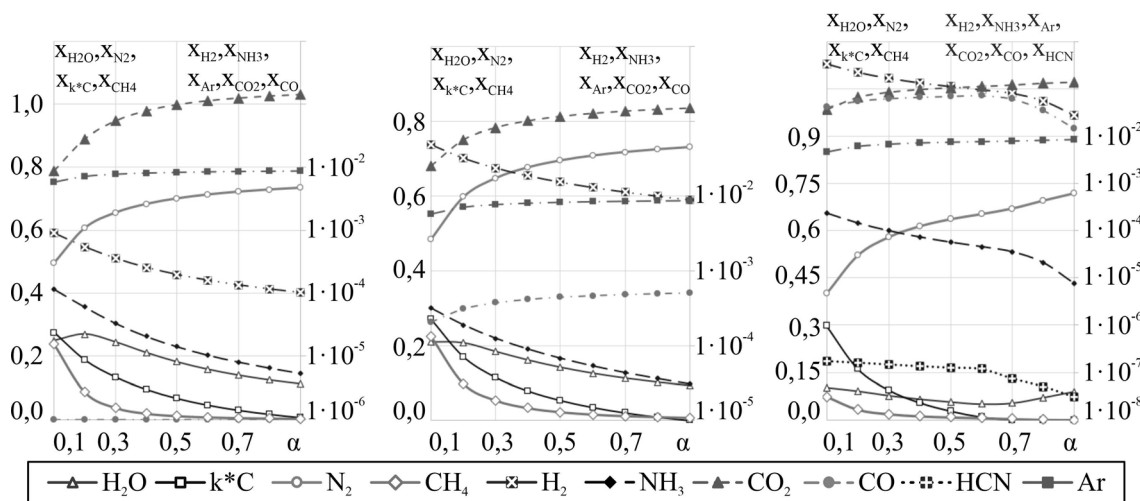


Рис. 5. Мольные доли продуктов сгорания бутадиенового каучука: а) 400 К, б) 600 К, в) 850 К (иллюстрации авторов)

Fig. 5. Mole fractions of combustion products of butadiene rubber (400, 600, 850 K) (illustrations by the authors)

Основными компонентами продуктов пиролизного разложения бутадиенового каучука в интервале температур 400...850 К являются молекулярный азот – N_2 , вода – H_2O , конденсированный углерод – C , двуокись углерода – CO_2 и метан – CH_4 (рис. 5). Также присутствуют следы аргона – Ar , молекулярного водорода – H_2 , оксида углерода – CO и аммиака – NH_3 , цианистого водорода (синильной кислоты) HCN . Оксид углерода является веществом II класса опасности при $T = 400$ К наблюдаются его следы. При $T = 600$ К мольные доли угарного газа составляют от 0,0002084 до 0,0005041 при $\alpha_{ок} = 0,1...0,9$, а при $T = 850$ К от 0,0411964 до 0,0146489, достигая пиковых значения 0,0721661 при $\alpha_{ок} = 0,6$. Цианистый водород HCN относится к I классу опасности. При $T = 850$ наблюдаются его следы с увеличением коэффициента избытка окислителя $\alpha_{ок}$ его концентрация падает. Так при $\alpha_{ок} = 0,1$ $x_{HCN} = 1,732 \cdot 10^{-7}$, а при $\alpha_{ок} = 0,9$ - $x_{HCN} = 3 \cdot 10^{-8}$.

¹⁰ ГОСТ 12.1.007-76 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» и СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания»

2. Изопреновый каучук (NR)

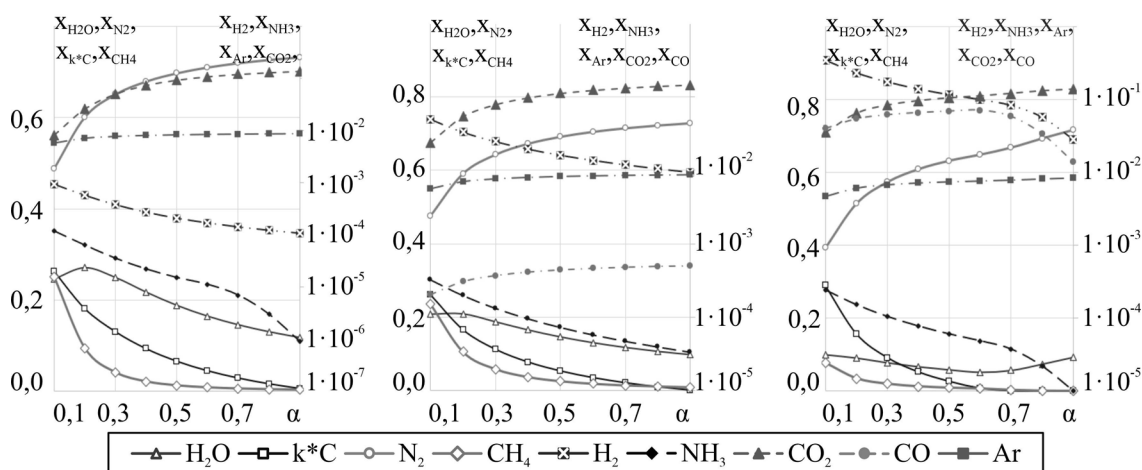


Рис. 6. Мольные доли продуктов сгорания изопренового каучука (400, 600, 850 K) (иллюстрации авторов)

Fig. 6. Mole fractions of combustion products of isoprene rubber (400, 600, 850 K) (illustrations by the authors)

Для изопренового каучука картина распределения состава веществ пиролизного разложения примерно такая же, как и для бутадиенового (рис. 6). При увеличении температуры от 600 K и выше к основным компонентам пиролизного разложения добавляется оксид углерода – CO это объясняется процессом диссоциации диоксида углерода CO_2 на более простые вещества. При температуре $T=400\text{K}$ и $\alpha_{\text{ок}}=0,1\dots0,9$ мольные доли угарного газа малы; при $T = 600\text{K}$ – мольная доля угарного газа составляет $2,021 \cdot 10^{-4}$ до $4,97 \cdot 10^{-4}$; при $T = 850\text{K}$ его мольная доля $0,0402118$ до $0,0139538$ с пиковым значением в $0,0716518$ при $\alpha_{\text{ок}}=0,6$.

3. Хлоропреновый каучук (Неопрен)

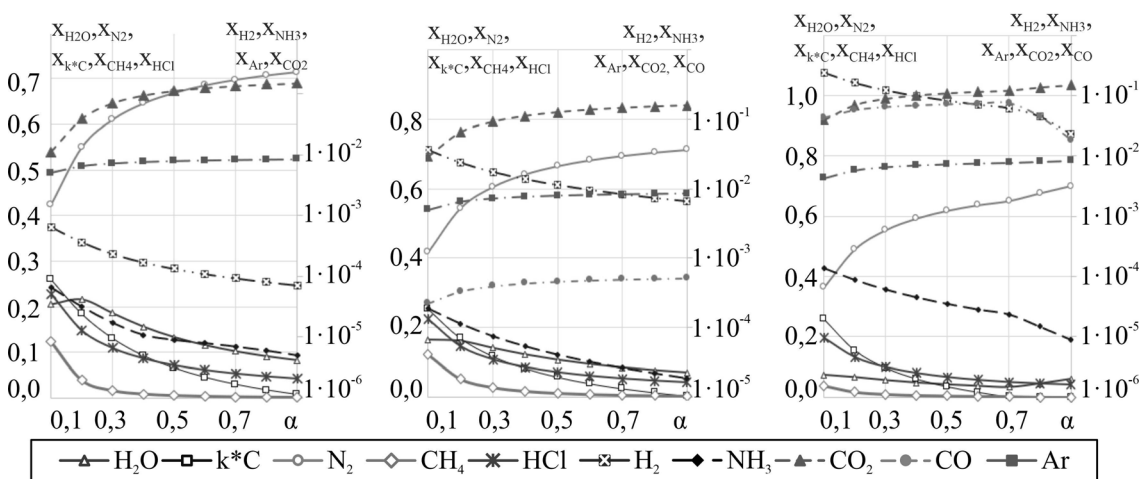


Рис. 7. Мольные доли продуктов сгорания хлоропренового каучука (400, 600, 850 K) (иллюстрации авторов)

Fig. 7. Mole fractions of combustion products of chloroprene rubber (400, 600, 850 K) (illustrations by the authors)

Основными компонентами продуктов пиролизного разложения хлоропренового каучука в интервале температур 400...850 K являются молекулярный азот – N_2 , вода – H_2O , конденсированный углерод – C, двуокись углерода – CO_2 , метан – CH_4 и соляная кислота – HCl (рис. 7). Также присутствуют следы аргона – Ar, молекулярного водорода – H_2 и аммиака – NH_3 . При увеличении температуры от 600 K и выше к компонентам пиролизного

разложения добавляется оксид углерода – CO это объясняется процессом диссоциации диоксида углерода на более простые вещества. При температуре $T = 400\text{K}$ угарного газа не наблюдается; при $T = 600\text{K}$ мольная доля угарного газа находится в диапазоне от $2,231 \cdot 10^{-4}$ до $5,157 \cdot 10^{-4}$ в рассматриваемом диапазоне коэффициента избытка окислителя. При $T = 850\text{K}$ $\alpha_{\text{ок}} = 0,1 \dots 0,9$ – мольная доля от 0,0425444 до 0,0185619 с максимальным пиковым значением 0,074291 при $\alpha_{\text{ок}} = 0,7$. Соляная кислота относится к II классу опасности. При $T = 400$ и $\alpha_{\text{ок}} = 0,1$ наблюдается максимальная ее концентрация $x_{\text{HCl}} = 0,227872$ с последующим уменьшением при $\alpha_{\text{ок}} = 0,9$ до 0,0425812. При $T = 600\text{K}$ ее концентрация практически идентична той, что при $T = 400\text{K}$ в том же рассматриваемом диапазоне $\alpha_{\text{ок}}$. А вот при $T = 850\text{K}$, происходит ее незначительное снижение при одинаковых интервалах $\alpha_{\text{ок}}$. Так при $T = 400$ и $\alpha_{\text{ок}} = 0,1$ наблюдается максимальная ее концентрация $x_{\text{HCl}} = 0,19549$ с последующим уменьшением при $\alpha_{\text{ок}} = 0,9$ до 0,0416966.

4. Фторкаучук

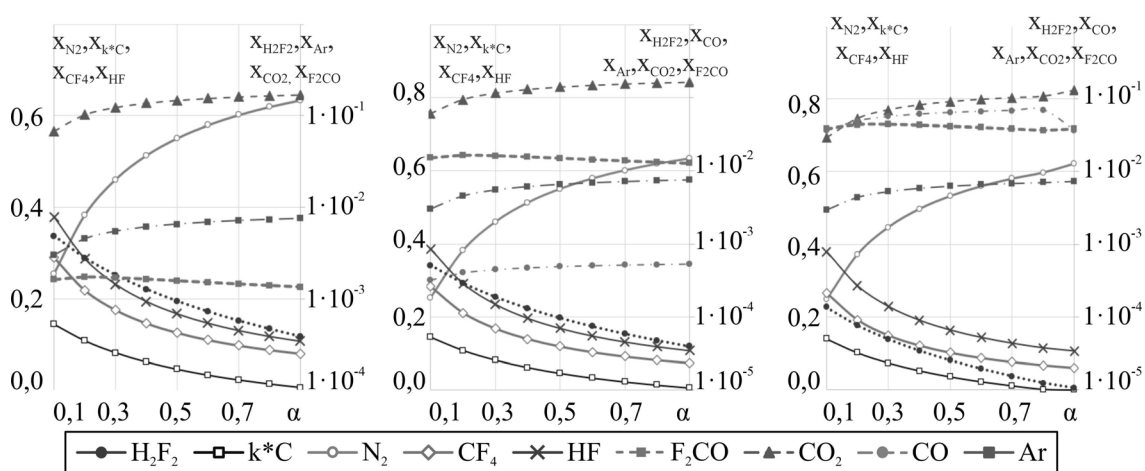


Рис. 8. Мольные доли продуктов сгорания фторкаучука (400, 600, 850 K) (иллюстрации авторов)
Fig. 8. Mole fractions of combustion products of fluororubber (400, 600, 850 K) (illustrations by the authors)

Основными компонентами продуктов пиролизного разложения фторкаучука в интервале температур 400...850 K являются молекулярный азот – N_2 , конденсированный углерод – C, двуокись углерода – CO_2 , тетрафторметан – CF_4 , фтороводород – HF (рис. 8). Также присутствуют следы аргона – Ar, карбонилфторида – F_2CO и димера фтороводорода – H_2F_2 . При увеличении температуры от 600 K и выше к компонентам пиролизного разложения добавляется оксид углерода – CO это объясняется процессом диссоциации диоксида углерода на более простые вещества. При температуре $T = 400\text{K}$ угарного газа не наблюдается; при $T = 600\text{K}$ мольная доля угарного газа находится в диапазоне от $3,202 \cdot 10^{-4}$ до $5,28 \cdot 10^{-4}$ при $\alpha_{\text{ок}} = 0,1 \dots 0,9$. При $T = 850\text{K}$ и $\alpha_{\text{ок}} = 0,1 \dots 0,9$ – мольная доля от 0,0364788 до 0,0370597 с максимальным пиковым значением 0,0698736 при $\alpha_{\text{ок}} = 0,8$. Кроме оксида углерода CO к высокотоксичным веществам можно отнести – карбонилфторид $x_{\text{F}_2\text{CO}} = 0,0016119$ до 0,0013444 при $T = 400\text{K}$, $x_{\text{F}_2\text{CO}} = 0,0150393$ до 0,012734 при $T = 600$, $x_{\text{F}_2\text{CO}} = 0,0382909$ до 0,0383795 при $T = 850\text{K}$ с пиковым значением 0,0443321 при $\alpha_{\text{ок}} = 0,3$; фтороводород $x_{\text{HF}} = 0,37898$ до 0,107153 при $T = 400\text{K}$, $x_{\text{HF}} = 0,385899$ до 0,10778 при $T = 600$, $x_{\text{HF}} = 0,3795$ до 0,105864 при $T = 850\text{K}$; дифторид водорода $x_{\text{H}_2\text{F}_2} = 0,0048278$ до 0,0003859 при $T = 400\text{K}$, $x_{\text{H}_2\text{F}_2} = 5,049 \cdot 10^{-4}$ до $3,94 \cdot 10^{-5}$ при $T = 600$, $x_{\text{H}_2\text{F}_2} = 1,367 \cdot 10^{-4}$ до $1,06 \cdot 10^{-5}$ при $T = 850\text{K}$.

5. Этиленпропиленовый каучук (EPDM)

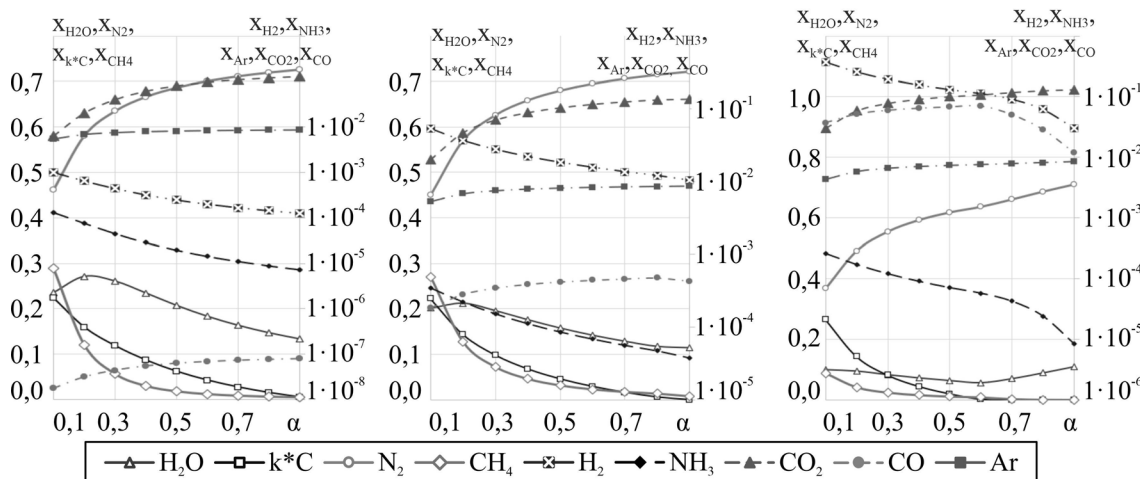


Рис. 9. Мольные доли продуктов сгорания EPDM (400, 600, 850 K) (иллюстрации авторов)
Fig. 9. Mole fractions of combustion products of EPDM (400, 600, 850 K) (illustrations by the authors)

Основными компонентами продуктов пиролизного разложения в интервале температур 400...850 K являются молекулярный азот – N_2 , конденсированный углерод – C, вода – H_2O , метан – CH_4 , диоксид углерода CO_2 (рис. 9). Также присутствуют следы аргона – Ar, оксида углерода – CO, аммиака – NH_3 , молекулярного водорода H_2 . При увеличении температуры от 600 K и выше к компонентам пиролизного разложения добавляется оксид углерода – CO это объясняется процессом диссоциации диоксида углерода на более простые вещества. При температуре 400K угарного газа практически нет, но с увеличением температуры от 600...850 K мольная доля угарного газа находится в диапазоне от $1,8370 \cdot 10^{-4}$ до $4,2910 \cdot 10^{-4}$ при $\alpha_{ок}=0,1 \dots 0,9$. При $T = 850$ K и $\alpha_{ок}=0,1 \dots 0,9$ – мольная доля от 0,0372178 до 0,0118708 с максимальным пиковым значением 0,0699737 при $\alpha_{ок} = 0,6$.

6. Стирол-бутадиеновый каучук (SBR)

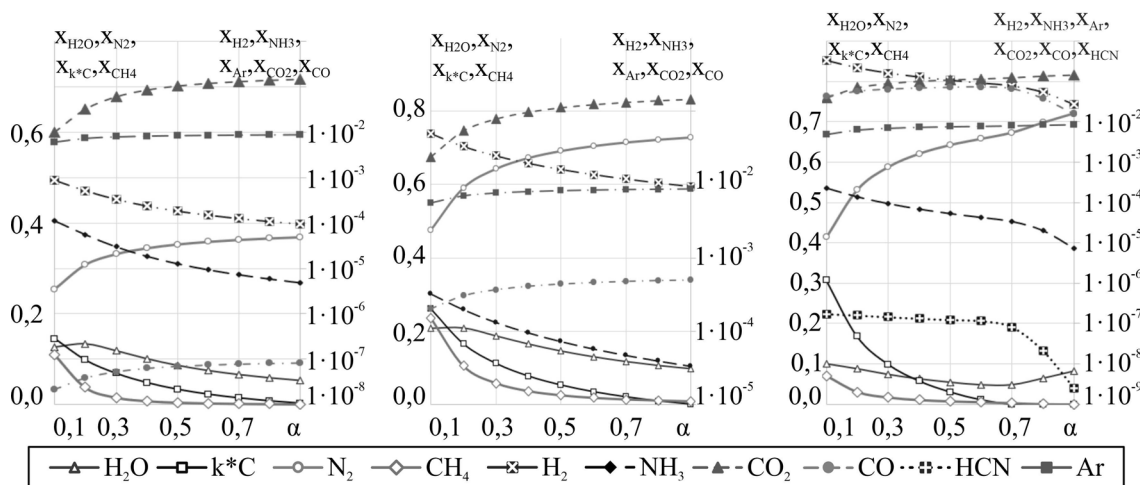


Рис. 10. Мольные доли продуктов сгорания SBR (400, 600, 850 K) (иллюстрации авторов)
Fig. 10. Mole fractions of combustion products of SBR (400, 600, 850 K) (illustrations by the authors)

Основными компонентами продуктов пиролизного разложения в интервале температур 400...850 K являются молекулярный азот – N_2 , конденсированный углерод – C, вода – H_2O , метан – CH_4 , диоксид углерода CO_2 (рис. 10). Также присутствуют следы аргона – Ar, оксида углерода – CO, аммиака – NH_3 , молекулярного водорода H_2 . При увеличении температуры от 600 K и выше к компонентам пиролизного разложения добавляется оксид углерода – CO это объясняется процессом диссоциации диоксида углерода на более простые вещества. При температуре 400K угарного газа практически нет, но с увеличением температуры от 600...850 K мольная доля угарного газа находится

в диапазоне от $2,74 \cdot 10^{-4}$ до $5,094 \cdot 10^{-4}$ при $\alpha_{ок}=0,1 \dots 0,9$. При $T = 850$ К и $\alpha_{ок}=0,1 \dots 0,9$ – мольная доля от 0,0425949 до 0,0156436 с максимальным пиковым значением 0,0728673 при $\alpha_{ок} = 0,6$. При $T = 850$ наблюдаются следы циановодорода с увеличением коэффициента избытка окислителя $\alpha_{ок}$ его концентрация падает. Так при $\alpha_{ок} = 0,1$ $x_{HCN} = 1,729 \cdot 10^{-7}$, а при $\alpha_{ок}=0,9$ - $x_{HCN} = 2,435 \cdot 10^{-9}$.

Итак, к высокотоксичным веществам можно отнести – карбонилфторид, фтороводород, соляную кислоту, оксид углерода, дифторид водорода, синильную кислоту. В табл. 3 и 4 приведены усредненные по $\alpha_{ок} = 0,1 \dots 0,9$ мольные доли веществ в интервале температур 400...850К и в случае присутствия - вещества I-II класса опасности (ГОСТ 12.1.007-76).

Таблица 3

Средние мольные доли веществ в интервале $\alpha_{ок} = 0,1 \dots 0,9$
при температуре 400...850К

Бутадиеновый каучук				Изопреновый каучук			
Вещества	T=400	T=600	T=850	Вещества	T=400	T=600	T=850
H ₂	0,000308	0,020263	0,138664	H ₂	0,000321	0,020968	0,143011
H ₂ O	0,188397	0,148995	0,072308	H ₂ O	0,192298	0,151939	0,074618
Ar	0,007970	0,007894	0,007245	Ar	0,007921	0,007843	0,007189
NH ₃	0,000031	0,000106	0,000081	NH ₃	0,000031	0,000110	0,000084
CO ₂	0,086129	0,103907	0,101083	CO ₂	0,083070	0,101284	0,099210
k*C	0,095275	0,084177	0,071779	k*C	0,092415	0,081006	0,069570
N ₂	0,671358	0,664924	0,610203	N ₂	0,667228	0,660626	0,605549
CO	-	0,000411	0,053344	CO	-	0,000405	0,052281
CH ₄	0,045806	0,053500	0,017073	CH ₄	0,049129	0,056824	0,018057
HCN	-	-	$1,126 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-
Вещества I-II класса опасности (ГОСТ 12.1.007-76)				Вещества I-II класса опасности (ГОСТ 12.1.007-76)			
Вещества	Класс опасности			Вещества	Класс опасности		
CO	II			CO	II		
HCN	I						

Таблица 4

Средние мольные доли веществ в интервале $\alpha_{ок} = 0,1 \dots 0,9$ при температуре 400...850К

Хлоропреновый каучук				Фторкаучук			
Вещества	T=400	T=600	T=850	Вещества	T=400	T=600	T=850
H ₂	0,000213	0,014811	0,100964	Ar	0,006061	0,006053	0,005878
H ₂ O	0,142970	0,113978	0,051182	CO ₂	0,136349	0,129388	0,084406
Ar	0,007524	0,007472	0,006963	k*C	0,057647	0,057576	0,048697
NH ₃	0,000018	0,000063	0,000049	N ₂	0,510516	0,509838	0,495090
CO ₂	0,098745	0,111855	0,103545	CO	0,000000	0,000465	0,056567
k*C	0,092120	0,084363	0,068509	CF ₄	0,148298	0,141435	0,124488
N ₂	0,633771	0,629382	0,586533	HF	0,195701	0,198023	0,192951
CO	0,000000	0,000427	0,056821	H ₂ F ₂	0,001529	0,000158	0,000042
CH ₄	0,022578	0,028785	0,008917	F ₂ CO	0,001547	0,014639	0,040578
HCl	0,094182	0,093227	0,085026	-	-	-	-
Вещества I-II класса опасности (ГОСТ 12.1.007-76)				Вещества I-II класса опасности (ГОСТ 12.1.007-76)			
Вещества	Класс опасности			Вещества	Класс опасности		
HCl	II			HF	I		
CO	II			F ₂ CO	I		
				H ₂ F ₂	I		
				CO	II		

Таблица 5

Средние молярные доли веществ в интервале $\alpha_{ок} = 0,1 \dots 0,9$ при температуре 400...850K

EPDM - каучук				SBR - каучук			
Вещества	T=400	T=600	T=850	Вещества	T=400	T=600	T=850
H ₂	0,000364	0,023185	0,156740	H ₂	0,000290	0,019288	0,132626
H ₂ O	0,203834	0,161249	0,082095	H ₂ O	0,182785	0,144804	0,069136
Ar	0,007762	0,007679	0,007012	Ar	0,008037	0,007964	0,007321
NH ₃	0,000038	0,000125	0,000094	NH ₃	0,000028	0,000099	0,000077
CO ₂	0,073705	0,092911	0,093105	CO ₂	0,090454	0,107580	0,103641
k*C	0,082075	0,070007	0,061881	k*C	0,098948	0,088317	0,074683
N ₂	0,653833	0,646730	0,590617	N ₂	0,677012	0,670815	0,616611
CO	5,59·10 ⁻⁸	0,000381	0,048995	CO	0,000000	0,000419	0,054841
CH ₄	0,060463	0,067740	0,021342	CH ₄	0,041394	0,049031	0,015748
-	-	-	-	HCN	-	-	1,056·10 ⁻⁷
Вещества I-II класса опасности (ГОСТ 12.1.007-76)				Вещества I-II класса опасности (ГОСТ 12.1.007-76)			
Вещества	Класс опасности			Вещества	Класс опасности		
CO	II			CO	II		
				HCN	I		

В табл. 6 представлены ПДК веществ I-II класса опасности.

Таблица 6

ПДК по веществам I-II класса опасности

Вещества	ПДК _{рз} , мг/м ³	ПДК _{сс} , мг/м ³	ПДК _{макс} , мг/м ³
CO	20	3	5
HCl	5	0,1	0,2
HF	0,5	0,005	0,02
H ₂ F ₂	0,5	0,005	0,02
F ₂ CO	0,5	0,005	0,02
HCN	0,3	0,003	0,01

Основные виды ПДК и их отличия представлены в таблице 7.

Таблица 7

Виды ПДК

Вид ПДК	Время осреднения	Объект защиты	Применение
ПДК _{м.р.} – Предельно Допустимая Максимальная Разовая	20-30 минут	Рефлекторные реакции человека	Оценивает кратковременное воздействие. Используется для расчета максимальных разовых концентраций при нормировании выбросов.
ПДК _{с.с.} – Предельно Допустимая Среднесуточная	24 часа	Общее токсико-канцерогенное воздействие на организм	Оценивает длительное, хроническое воздействие. Используется для оценки фоновое загрязнение и при планировании оздоровительных мероприятий.
ПДК _{р.з.} – Предельно Допустимая Концентрация в Рабочей Зоне	8 часов (рабочая смена)	Здоровье работающих взрослых людей	Нормирование условий труда на производстве. Значения всегда выше, чем ПДК _{м.р.} и ПДК _{с.с.} , т.к. экспозиция ограничена временем, а контингент — здоровыми взрослыми.

При расчете загрязнения атмосферного воздуха¹¹ используется ПДК_{м.р.} Рассчитанная максимальная разовая концентрация не должна превышать ПДК_{м.р.} На выходе дымовой трубы локальная концентрация газообразных продуктов пиролизного разложения может быть в сотни и тысячи раз выше ПДК, но уже на расстоянии несколько метров снижается, смешиваясь с воздухом. Сравнение с ПДК возможно только после расчета максимальной приземной концентрации¹¹, учитывающей высоту трубы, температуру выхлопа, рельеф местности, объемный расход. Для расчета максимальной приземной концентрации $C_{\max}$ необходима привязка к конструктивным элементам пиролизной печи. Основными параметрами, сильно влияющими на $C_{\max}$ высота дымовой трубы, скорость газового потока в дымовой трубе и диаметр трубы.

Указанные параметры зависят от конструкции пиролизной печи и ее мощности [24]. Так при естественной тяге скорость газового потока на выходе составляет 2-5 м/с, при принудительной тяге (дымосос) – 10-20 м/с. Для выбора высоты трубы необходимо учитывать тип пиролизной печи: для бытового использования (до 50 кг/ч) – 5-8 м, промышленного использования (100 - 1000 и выше кг/ч) – 12 - 25 м. Более подробные данные представлены в таблице 8.

Таблица 8

Классификация печей и рекомендуемые параметры

Массовый расход топлива, кг/ч	Объемный расход продуктов сгорания в газовой фазе	Высота трубы, м
Бытовые пиролизные печи:		
2-50 кг/ч	10-250 м ³ /ч	5-8
Полупромышленные печи:		
50-100 кг/ч	250-500 м ³ /ч	6-10
Промышленные печи:		
100-300 кг/ч	500-1500 м ³ /ч	10-15
300-1000 кг/ч	1500-5000 м ³ /ч	12-18
1000-1500 кг/ч	5000-7500 м ³ /ч	18-25

Диаметр трубы зависит от объемного расхода газов для промышленных печей¹²:

- до 100 кг/ч рекомендуемый диаметр трубы 0,075...0,15 м;
- 100-300кг/ч (500-1499 м³/ч) рекомендуемый диаметр трубы 0,15...0,3 м;
- 300-1000кг/ч 1500-4999 м³/ч рекомендуемый диаметр трубы 0,3...0,6 м;
- >1000 кг/ч (>5000 м³/ч) рекомендуемый диаметр трубы 0,6...1,2 м;

Для оценочного расчета максимальной приземной концентрации установки для бытового использования были выбраны следующие параметры (табл. 9):

Таблица 9

Исходные данные для расчета

Массовый расход топлива, кг/ч	Объемный расход продуктов сгорания в газовой фазе, м ³ /ч (м ³ /с)	Скорость продуктов сгорания в дымоходной системе, м/с	Диаметр трубы, мм	Высота трубы, м
2	10(0,0028)	20	159	5-8
50	250(0,069)		273	6-10
100	500(0,139)		426	10-15
300	1500(0,42)		630	12-18
1000	5000(1,39)		1020	18-25
1500	7500(2,08)		1220	25-35

Получено, что для бутадиенового, изопренового каучука, а также EPDM - каучука и SBR - каучука концентрации вредных веществ (табл. 3-5) не превышают максимально разовую ПДК_{мр} (табл. 6). Однако по хлоропреновому каучуку и фторкаучуку имеется существенное превышение максимальной разовой концентрации ПДК_{мр} по экотоксикантам I - II класса

¹¹ Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 6 июня 2017 №273 Об утверждении методов расчета рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе

¹² Хорошавин Л. Б., Беляков В. А. и др. Основные технологии переработки промышленных и твердых коммунальных отходов // Екатеринбург: Изд-во Уральского университета. 2016. -220 с.

опасности – HCl , HF , H_2F_2 и F_2CO . В таблицах 10-12 представлены максимальные значения превышения ПДК_{мр} в рассматриваемом диапазоне температур и коэффициента избытка окислителя. С увеличением $\alpha_{\text{ок}}$ отношение $C_{\text{тах}}/\text{ПДК}_{\text{мр}}$ падает.

Таблица 10

Хлоропреновый каучук						
Вещество	H, м	V, м ³ /ч	$\alpha_{\text{ок}}$	$C_{\text{тах}}/\text{ПДК}_{\text{мр}}$ при T = 400	$C_{\text{тах}}/\text{ПДК}_{\text{мр}}$ при T = 600	$C_{\text{тах}}/\text{ПДК}_{\text{мр}}$ при T = 850
HCl	5	10	0,1	9,66	5,55	3,12
	8			5,88	3,30	1,83
	5		0,9	1,80	1,05	<1
	8			1,10	<1	<1
	6	250	0,1	36,76	21,01	11,77
	10			23,57	13,18	7,29
	6		0,9	6,87	3,98	2,51
	10			4,41	2,50	1,55
	10	500	0,1	29,60	16,57	9,18
	15			20,02	10,99	6,03
	10		0,9	5,53	3,14	1,96
	15			3,74	2,08	1,29
	12	1500	0,1	36,29	20,17	11,13
	18			25,31	13,83	7,57
	12		0,9	6,78	3,82	2,37
	18			4,73	2,62	1,61
	18	5000	0,1	35,99	19,69	10,77
	25			27,16	14,67	7,98
	18		0,9	6,72	3,73	2,30
	25			5,07	2,78	1,70
	25	7500	0,1	30,10	16,27	8,85
	35			21,99	11,72	6,33
	25		0,9	5,62	3,08	1,89
	35			4,11	2,22	1,35

Результаты расчета показывают, что для минимизации концентрации соляной кислоты HCl необходимо поддержание горения при $\alpha_{\text{ок}} = 0,9$. При разложении хлоропренового каучука при температурах 400 К и $\alpha_{\text{ок}} = 0,1$ концентрация соляной кислоты максимальна. На концентрацию также влияют геометрические параметры мусоросжигающих установок – диаметр трубы, высота источника выброса над уровнем земли (табл. 10). С увеличением высоты концентрация вредных веществ заметно снижается.

В табл. 11 и 12 приведены данные превышения токсичных ПДК_{мр} по H_2F_2 и HF при пиролизном разложении фторкаучука.

Таблица 11

Фторкаучук						
Вещество	H, м	V, м ³ /ч	$\alpha_{\text{ок}}$	$C_{\text{тах}}/\text{ПДК}_{\text{мр}}$ при T = 400	$C_{\text{тах}}/\text{ПДК}_{\text{мр}}$ при T = 600	$C_{\text{тах}}/\text{ПДК}_{\text{мр}}$ при T = 850
H_2F_2	5	10	0,1	2,24	<1	<1
	8			1,37	<1	<1
	5		0,9	<1	<1	<1
	8			<1	<1	<1
	6	250	0,1	8,55	<1	<1
	10			5,48	<1	<1
	6		0,9	<1	<1	<1
	10			<1	<1	<1
	10	500	0,1	6,88	<1	<1
	15			4,66	<1	<1
	10		0,9	<1	<1	<1
	15			<1	<1	<1
	12	1500	0,1	8,44	<1	<1

Окончание таблицы 11

	18		0,9	5,89	<1	<1
	12			<1	<1	<1
	18			<1	<1	<1
	18	5000	0,1	8,37	<1	<1
	25			6,31	<1	<1
	18		0,9	<1	<1	<1
	25			<1	<1	<1
	25	7500	0,1	7,99	<1	<1
	35			5,11	<1	<1
	25		0,9	<1	<1	<1
	35			<1	<1	<1

Таблица 12

Фторкаучук

Вещество	H, м	V, м³/ч	$\alpha_{ок}$	$C_{max}/ПДК_{mr}$ при T = 400	$C_{max}/ПДК_{mr}$ при T = 600	$C_{max}/ПДК_{mr}$ при T = 850
HF	5	10	0,1	88,12	52,49	33,21
	8			53,70	31,19	19,46
	5		0,9	24,92	14,66	9,26
	8			15,18	8,71	5,42
	6	250	0,1	335,51	198,80	125,41
	10			215,16	124,64	77,68
	6		0,9	94,86	55,52	34,98
	10			60,83	34,81	21,67
	10	500	0,1	270,11	156,74	97,76
	15			182,74	104,05	64,26
	10		0,9	76,37	43,77	27,27
	15			51,67	29,06	17,92
	12	1500	0,1	331,20	190,84	118,60
	18			231,02	130,86	80,60
	12		0,9	93,64	53,20	33,08
	18			65,82	36,55	22,48
	18	5000	0,1	328,42	186,24	114,77
	25			247,88	138,79	84,98
	18		0,9	92,86	52,01	32,02
	25			70,09	38,76	23,70
	25	7500	0,1	274,73	153,88	94,24
	35			200,69	110,90	67,46
	25		0,9	77,68	42,98	26,29
	35			56,74	30,97	18,82

Таблица 13

Фторкаучук

Вещество	H, м	V, м³/ч	$\alpha_{ок}$	$C_{max}/ПДК_{mr}$ при T = 400	$C_{max}/ПДК_{mr}$ при T = 600	$C_{max}/ПДК_{mr}$ при T = 850
F ₂ CO	5	10	0,2 (0,3 для T = 850)	1,32	7,30	12,8
	8		0,2 (0,3 для T = 850)	<1	4,34	7,50
	6	250	0,2 (0,3 для T = 850)	5,03	27,64	48,33
	10		0,2 (0,3 для T = 850)	3,22	17,33	29,94
	10	500	0,2 (0,3 для T = 850)	4,05	21,79	37,68
	15		0,2 (0,3 для T = 850)	2,74	14,47	24,77
	12	1500	0,2 (0,3 для T = 850)	4,96	26,54	45,71
	18		0,2 (0,3 для T = 850)	3,46	18,19	31,06
	18	5000	0,2 (0,3 для T = 850)	4,92	25,89	44,24
	25		0,2 (0,3 для T = 850)	3,71	19,30	32,75
	25	7500	0,2 (0,3 для T = 850)	4,12	21,40	36,32
	35		0,2 (0,3 для T = 850)	3,01	15,42	26,00

В табл. 13 показано поведение концентрации F_2CO – оно скачкообразно, однако в интервале коэффициента избытка окислителя от 0,1...0,9 при рассматриваемой температуре (табл. 13) меняется не более чем на 10% от максимального значения, поэтому в таблице 13 представлены только максимальные значения.

Анализируя данные таблиц 11 - 13 можно сделать вывод о том, что несмотря на то, что доля фторкаучука в строительном мусоре невелика, превышение ПДК_{м.р.} по экотоксикантам, вырабатываемым в результате термического разложения строительного мусора существенна по HF и F_2CO . По H_2F_2 состояние лучше, там превышение происходит только при низких температурах разложения 400 К, при 600 и 850 К превышения нет.

Таким образом, для строительного мусора, содержащего фторкаучук даже в небольшом количестве, необходимо предусматривать другие способы утилизации. Либо применять сортировку перед сжиганием такого мусора.

Для хлоропренового каучука решением для снижения концентрации соляной кислоты является выбор конструкции мусоросжигательной установки. Чем больше высота источника выброса, выше температура сжигания и больше коэффициент избытка окислителя, тем меньше превышение ПДК_{м.р.}.

Для бутадиенового, изопренового каучука, а также EPDM - каучука и SBR - каучука – рассмотренный способ утилизации является приоритетным, т.к. нет превышения по опасным экотоксикантам.

Установлено, что пиролиз бутадиенового, изопренового, SBR- и EPDM-каучуков в диапазоне 400-850 К является относительно безопасным, без значительных превышений ПДК по CO. Это подтверждается источниками [15, 16, 9]. При пиролизе натурального каучука [15] в интервале 500-800 К выход газовых веществ достигает 85-92%, а выход токсичных ароматических соединений не превышает 2-3%, что соответствует проведенному исследованию (~71-99%) и меньше 1% соответственно. Пиролиз EPDM [16] в газовой фазе преобладают пропан (~25%) и метан (~15%), что согласуется с полученными в исследовании данными об отсутствии значительных выбросов CO. При пиролизе натурального каучука [9] при 673-773 К выход метана составляет 3,2-8,7%, что соответствует IV классу опасности, что совпадает с проведенным исследованием. При температурах 773-1073 К [4] образование диоксинов из хлорсодержащих материалов увеличивается с 0,5 до 15,0 нг/м³, что подтверждает риск перехода в I класс опасности. Работа [13] также показывает, что эффективная сортировка позволяет увеличить степень рециклинга строительных отходов с 40% до 85%. При пиролизе шин [5] выход углеродистого остатка 30-40%, что подтверждает необходимость комплексного подхода к переработке. Проведенный анализ показывает, что результаты исследования имеют хорошее количественное согласование работами других авторов, а небольшие расхождения в абсолютных значениях (~5-10%) могут объясняться неполным учетом всех особенностей протекания сложных реакций в такого рода комплексных процессах, в том числе некоторыми различиями в составе исходного сырья и условиях проведения процессов.

4. Заключение

Проведено исследование численными методами определения состава продуктов разложения строительного мусора химического предприятия по производству резинотехнических изделий для строительной сферы при низкотемпературном пиролизе ($T = 400...850$ К).

Выявлено – в продуктах разложения присутствуют вещества, выбросы которых подлежат учету – диоксид углерода (IV - класс опасности) и метан (IV - класс опасности). В продуктах разложения присутствует тетрафторметан (IV - класс опасности, является мощным парниковым газом. Он не разрушает озоновый слой, но его выбросы регулируются Киотским протоколом и Парижским соглашением.

К токсичным веществам можно отнести – карбонилфторид (I - класс опасности), фтороводород (I - класс опасности), соляную кислоту (II – класс опасности), дифторид водорода (I - класс опасности) и CO (II-й класс опасности).

По рассматриваемым видам каучуков превышение ПДК_{м.р.} по CO не наблюдается.

Бутадиеновый, изопреновый каучук, а также EPDM - каучук и SBR - каучук - при низкотемпературном разложении (400-850 К) при $\alpha_{ок} = 0,1...0,9$ относительно безопасны,

однако включение в состав строительного мусора фторкаучука и хлоропренового каучука дает существенное превышение по опасным экотосикантам – HCl, HF, H₂F₂, F₂CO. А вот хлоропреновый каучук и фторкаучук, находящиеся в составе строительного мусора, даже в небольшом количестве могут вызвать сильнейшее превышение ПДК_{м.р.} Поэтому в таком случае необходимо предусматривать сортировку мусора или реализовывать другие методы утилизации строительных отходов.

Перспективным направлением использования пиролизной термоутилизации является отбор получающегося метана для вторичного использования, а также возможность применения технического углерода С в качестве добавки в битумные, резиновые, полимерные материалы, для улучшения их прочностных характеристик, термостойкости и долговечности.

Список литературы/References

1. Cheng X., Nugroho R., Wang W, Yelugoti S.R., Poon H.M., Lin J., Lee C. Combustion characteristics of waste styrene-butadiene rubber oil derived from thermal pyrolysis process: experiment and numerical simulation // *Fuel* 2023. V. 353. 129200 DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129200
2. Wijesekara D.A., Sargent P., Ennis C.J., Hughes D. Prospects of using chars derived from mixed post waste plastic pyrolysis in civil engineering applications // *Journal of Cleaner Production* 2021. V.317. 128212
3. Стец А.А., Чайкун А.М. Экологические и экономические аспекты переработки и использования изношенных автомобильных шин // *Известия МГТУ* 2013. №1(15). Т.4. С. 34-40
Stets A.A., Chaikun A.M. Ecological and economic aspects of recycling and use of worn-out automobile tires // *News of MSTU*. 2013. No. 1(15). V.4. P. 34-40
4. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Условия образования диоксинов при высокотемпературном сжигании хлорсодержащих материалов // *Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия* 2015. №58(2). С.77 - 82. DOI: 10.17073/0368-0797-2015-2-77-82
Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Conditions for formation of dioxins at high-temperature combustion of chlorine-containing materials // *News of higher educational institutions. Iron Metallurgy publishing house*. 2015. No. 58(2). P. 77-82. DOI:10.17073/0368-0797-2015-2-77-82
5. Martinez J.D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M.V., Mastral A.M. Waste tyre pyrolysis – A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013. V. 23. P. 179-213. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.038
6. Lee S., Giap V., Cha C., Kang D.W., Lee D., Lee Y.D. Simulation and exergy-based analysis of novel CO₂-free hydrogen production: A cascade combination of methane pyrolysis, bi-reforming, and oxyfuel combustion // *Energy Conversion and Management* 2025. V.344. 120329 DOI:10.1016/j.enconman.2025.120329
7. Jiang H., Shao J., Hu Q., Zhu Y., Cheng W., Zhang J., Fan T., Yu J., Yang H., Zhang X., Chen H. Carbon black production characteristics and mechanisms from pyrolysis of rubbers // *Fuel Processing Technology* 2024. V.253. 108011 DOI: 10.1016/j.fuproc.2023.108011
8. Chang M., Wen Z., Guo J. Molecular Dynamics Simulation of PAHs Generated from Rubber Pyrolysis // *Polycyclic Aromatic Compounds* 2025. V.45, Iss.3. P.406-422 DOI: 10.1080/10406638.2024.2408460
9. Kasmirno L. D., Panannangan J. K., Steven S., Rizkiana J., Hernowo P., Achmad F., Muraza O., Prakoso T., Istyami A.N., Pratiwi M., Aqsha A., Bindar Y. Exploration of bio-hydrocarbon gases production via pyrolysis of fresh natural rubber: Experimental and volatile state kinetic modeling studies // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2024. V.177. 106275. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106275
10. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Халиуллин М.И., Гайфуллин А.Р. Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура*. 2015. Т. 2, № 38. С. 97–102

- Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Haliullin M.I., Gajfullin A.R. Environmental safety of construction and urban economy // Scientific bulliten of Voronezh state thechnical university. Construction and architecture. 2015. V.2, No. 38. P. 97–102
11. Makarenko S. V, Lozovsky B.M., Khokhryakov O. V, Khozin V.G., Borovskikh I. V. Prospects for the use of ash-alkali binders in the production of building materials by the method of semi-dry pressing // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 751, № 1. P. 012120. DOI: 10.1088/1755-1315/751/1/012120
12. Рахимов Р.З. Строительный комплекс, экология и минеральные вяжущие вещества // Известия вузов. Строительство. 2022. № 2. С. 5-15.
Rakhimov R.Z. Construction complex, ecology and mineral binders // News of higher educational institutions. Construction. 2022. No. 2. P. 5-15. DOI: 10.32683/0536-1052-2022-758-2-5-15
13. Sakthibala R.K., Vasanthi P., Hariharasudhan C., Partheeban P. A critical review on recycling and reuse of construction and demolition waste materials // Cleaner Waste Systems. Elsevier Ltd, 2025. Vol. 12, № July. P. 100375. DOI: 10.1016/j.clwas.2025.100375
14. Mengesha T.T., Ancha V.R., Sundar L.S., Pollex A. Review on the influence of pyrolysis process parameters for biochar production with minimized polycyclic aromatic hydrocarbon content // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2024. V. 182, 106699. DOI:10.1016/j.jaap.2024.106699
15. Zang H., Zhan J., Wang K., Shan T., Yang S., Tian X., Wang C., Peng Z. Kinetic, thermodynamic and synergistic effects of pyrolysis of natural rubber, styrene-butadiene rubber and butadiene rubber // Fuel 2024. V.372. 132088 DOI: 10.1016/j.fuel.2024.132088
16. Sanchís A., Veses A., Martínez J. D., Callén M.S., López J.M., García T., Murillo R. Chemical recycling of EPDM waste through pyrolysis: Exploring the feasibility of a circular economy model // Waste Management 2025. V.204. 114928 DOI: 10.1016/j.wasman.2025.114928
17. Kusmiyati K., Fudholi A. A systematic literature review on the pyrolysis of plastic waste and waste oil for fuel production: Targeted waste management solution for central Java, Indonesia // Cleaner Waste Systems 2025. V.11. 100308 DOI: 10.1016/j.clwas.2025.100308
18. Wang J., Gao R., Jia H., Feng C., Xu S., Du H. Insight into the mechanism of copper on pyrolysis of waste polyurethane: Decrease the activation energy and reduce halogenated compounds // Chinese Journal of Chemical Engineering 2025. In Press. DOI: 10.1016/j.cjche.2025.08.014
19. Zhang C., Huang T., Tang Y., Wang S., Ma X. Volatilization characteristics and risk evaluation of heavy metals during the pyrolysis and combustion of rubber waste without or with molecular sieves // Ecotoxicology and Environmental Safety 2020. V. 198. 110677 DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110677
20. Moonsin P., Roschat W., Phewphong S., Watthanalao S., Maneerat B., Thammayod A., Leelatam T., Suwannarong P., Yoosuk B., Janetaisong P., Promarak V. Development of liquid biofuel properties through the blending of biodiesel from used cooking oil and pyrolysis oil from low-quality rubber waste // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering 2025. V. 11. 101230 DOI: 10.1016/j.cscee.2025.101230
21. Столяров О.Н., Ольшевский В.Я., Донцова А.Е., Демидова Ю.А. Углеродные волокна в строительстве мостов // Строительство уникальных зданий и сооружений 2019. №3(78). С.36-49
Stolyarov O.N., Olshevskiy V.Y., Doncova A.E., Demidova Yu.A. Carbon fibers in bridge construction // Construction of unique buildings and structures. 2019. No. 3(78). P.36-49 DOI: 10.18720/CUBS.78.3
22. Zhou X., Zhang Z. Metal organic frameworks catalytic co-pyrolysis mechanism of waste wood and rubber for oil preparation // Journal of the Energy Institute 2025. V. 123. 102285 DOI: 10.1016/j.joei.2025.102285

23. Barysheva O., Mokhova A. Formation of soot in the disposal of municipal solid waste // E3S Web of Conferences 274, 08001 (2021), (STCCE-2021) DOI: 10.1051/e3sconf/202127408001
24. Колибаба О.Б., Долинин Д.А. Габитов Р. Н., Чижикова М.М. Разработка конструкции печи для утилизации твердых коммунальных отходов и исследование режимов ее работы // Вестник ИГЭУ 2022. № 4. С. 5–13.
Kolibaba O.B., Dolinin D.A., Gabitov R.N., Chizhikova M.M. Development of a furnace design for the disposal of municipal solid waste and a study of its operating modes // Bulliten of Ivanovo State Power Engineering University. 2022. No. 4. P. 5–13. DOI: 10.17588/2072-2672.2022.4.005-013

Информация об авторах

Барышева Ольга Борисовна, кандидат технических наук, доцент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: obbars@gmail.com, ORCID: 0000-0002-5014-7540

Зиганшин Арслан Маликович, доктор технических наук, доцент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, профессор Академии наук Республики Татарстан г. Казань, Российская Федерация

Email: amziganshin@kgasu.ru, ORCID: 0000-0001-7335-7797

Information about the authors

Olga B. Barysheva, candidate of technical sciences, associate professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: obbars@gmail.com, ORCID: 0000-0002-5014-7540

Arslan M. Ziganshin, doctor of technical sciences, associate professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, professor of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russian Federation

Email: amziganshin@kgasu.ru, ORCID: 0000-0001-7335-7797

Дата поступления: 01.08.2025

Дата принятия: 18.10.2025