

И. В. Ковалевская, Т. Р. Сафиуллина, Л. А. Зенитова, А. З. Ахметова, Л. Н. Саттарова
УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ СИЛИКАГЕЛЯ, АЛЮМОГЕЛЯ И ЦЕОЛИТА
КАК СПОСОБ ВОСПОЛНЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: промышленные отходы, полиуретаны, эластомеры, покрытия

Keywords: industrial waste, polyurethanes, elastomer, covering

В статье проведен анализ результатов исследований по наполнению полиуретановых эластомеров и покрытий отходами нефтехимических производств – силикагелем, оксидом алюминия и цеолитом. Рассмотрена структура наполнителей и их дисперсность. Приведен общий анализ свойств полученных систем: прочностные характеристики, оптимум наполнения, изменение твердости, эластичности, кристалличности и плотности сетки. Проанализировано влияние наполнителей при действии высоких температур. Проведены исследования диэлектрических свойств покрытий и их стойкости к набуханию в среде нефтехимических продуктов.

In article results of researches on filling of polyurethane elastomers and coverings by waste of petrochemical productions – silica gel, oxide of aluminum and zeolite are analysed. The structure of fillers and their dispersion is considered. The general analysis of properties of the received systems is provided: strength characteristics, filling optimum, change of hardness, elasticity, crystallinity and grid density. Influence of fillers at action of high temperatures is analysed. Researches of dielectric properties of coverings and their resistance to swelling in the environment of petrochemical products are conducted.

Введение

Россия – территория свалок и факелов [1]. Трудно не согласиться с этим утверждением. Несколько шагов от любой дороги и вы увидите горы пластиковых бутылок, шин, упаковочных материалов или «нефтяное» озеро. А жителям таких городов, как Нижнекамск до боли знакома картина, когда ночью в свете факелов наших нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств можно все увидеть, не прибегая к искусственному освещению. Как ни странно, но в этих факелах, озерах и свалках сгорают или лежат миллиарды рублей, не нашедшие своего хозяина.

Чтобы реализовать программы мероприятий по утилизации обезвреживанию и переработке отходов, во-первых, необходимо знать свойства отходов, их количество и состав, во-вторых, иметь разработанную технологию утилизации и обезвреживания для каждого конкретного вида отхода. Причем эта технология может реализоваться в различных сферах бизнеса, от малых предприятий до крупных промышленных гигантов.

В данной статье речь пойдет об отходах химической и нефтехимической промышленности – силикагеле, оксиде алюминия и цеолите. Эти вещества имеют широкий спектр применения: от простой осушки газов до создания на их базе каталитических систем. Количество образуемых в год отходов этого типа значительно и превышает планку в 2-3 тонны. Способов утилизации и обезвреживания этих отходов немало [2,3]. Однако, нами были проведены научные изыскания в области создания наполненных полиуретановых (ПУ) систем, где в качестве наполнителей были использованы уже упомянутые выше отходы

силикагеля, оксида алюминия и цеолита. Такой способ обезвреживания отходов экономичен, экологичен и безопасен для окружающей среды, так как не требует огромных затрат на специальное оборудование и технологии.

Особенностью структуры полиуретанов является наличие в нем плотной сетки физических связей, способных легко перестраиваться в результате механических и термических воздействий [4]. Такой эффект своеобразного «самоусиления» ПУ сеткой физических связей, узлами которой являются полярные группы цепи, создало мнение, что наполнение полиуретанов с целью модификации (усиления) не целесообразно. Однако в последнее время к наполнению ПУ проявляется широкий интерес. Это связано с проблемами удешевления изделий из ПУ, так как этот полимерный материал достаточно дорог, хотя и обладает некоторыми уникальными свойствами, как то малая истеряемость, стойкость к агрессивным средам, масло- и бензостойкость, высокая прочность и т.д. Наряду с удешевлением наполнение ПУ может придать эластомеру некоторые специфические свойства, например, расширить диапазон твердости и напряжения при удлинении, повысить стойкость к тепловому старению и т.п. [4].

За последние годы нами и нашими коллегами были проведены исследования по наполнению силикагелем, оксидом алюминия и цеолитом ПУ различных марок, используемых в качестве покрытий, герметизирующих материалов, составных частей уплотнительных колец, обкладок резервуаров для транспортировки и хранения продуктов нефтехимии и нефтепереработки, обкладок печатных валков и т.п. Имеющийся

научный материал хотелось бы систематизировать и обобщить.

Экспериментальная часть

Для синтеза базового и наполненных ПУ эластомеров использовались форполимер - продукт взаимодействия полиокситетраметилгликоля с 2,4-толуилендиизоцианатом - СКУ-ПФЛ-100 ТУ 38.103-137-78, отверждающий агент 4,4'-метиленис-бис-(о-хлоранилин) (МОКА) (ТУ 6-14-9-80). Для синтеза литьевых ПУ типа СКУ-ОМ применяли олигоэфир адипиновой кислоты и этиленгликоля (ПЭА) с молекулярной массой 1970 г/моль, смесь 2,4- и 2,6 - толуилендиизоцианата (ТДИ 80/20), Агидол 51,52,53 в качестве катализатора. ПУ покрытия синтезировали на основе СКУ-ПФЛ-100, отвержденные МОКА, а также на основе ПУ на основе полибутиленгликольадипината и 2,4-толуилендиизоцианата - УК (ТУ 38.103185-78), отвержденный полиизоцианатом (ПИЦ) ТУ 113-03-38-106-90.

Для определения структуры наполнителей, строения их кристаллической решетки и выявления изменений структуры под действием высоких температур были использованы рентгенографический фазовый анализ (РСА), атомно-силовая микроскопия (АСМ). Физико-химические свойства полученных полимерных материалов подвергались испытанию в соответствии с ГОСТ 270-75.

Обсуждение результатов

Твердые отходы нефтехимических производств (ТОНП) оксид алюминия (ГОСТ 8136-85) и силикагель (ГОСТ 3956-76) представляют материалы высокой пористости, используемые для осушки газо-воздушных смесей. Цеолит Na (ТУ 2163-001-12678836-2001) используется в качестве молекулярных сит в нефтехимическом синтезе. ТОНП предварительно измельчались в шаровой мельнице до состояния мелкодисперсного порошка. Измельченные наполнители фракционировались ситовым методом. Для наполнения применялась фракция с размером частиц менее 0,45 мкм. Порошки наполнителей предварительно высушивали для удаления адсорбированной влаги при $T=120-150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Химия синтеза и переработки уретановых эластомеров довольно сложна, так как наряду с основной реакцией уретанообразования в системе протекают побочные (за счет примесей) или дополнительные (при введении некоторых добавок) реакции удлинения и сшивания полимерных цепей, часто приводящие к появлению полярных групп, отличающихся по природе от уретановых [5].

При наличии в системе следов воды (или при использовании воды в качестве отвердителя) происходит гидролиз части изоцианатных групп, и образующиеся при этом аминокислоты очень быстро реагируют с изоцианатными, что приводит к появлению в макромолекулах мочевиновых звеньев.

В процессе получения наполненных ПУ вводились наполнители, влагоемкость которых составляла примерно 150 мг/см^3 . Следовательно, была необходимость сушки наполнителей для того, чтобы избежать протекания реакции между молекулами воды и изоцианатными группами исходных синтеза ПУ, которая может привести к вспениванию эластомерного материала.

Для определения структуры наполнителей, строения их кристаллической решетки и выявления изменений структуры под действием высоких температур был использован рентгенографический фазовый анализ.

Дифрактограмма, представленная в [5], характерна для силикагеля непросушенного, просушенного при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и прокаленного при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Силикагель представляет собой рентгеноаморфную фазу. Она проявляется на дифрактограмме характерным для аморфного диоксида кремния широким диффузным рефлексом с межплоскостным расстоянием $d \sim 0.4\text{ nm}$ и полушириной $\text{FWHM}=8.221^{\circ}$. Таким образом, установлено, что структура непросушенного силикагеля и силикагеля, просушенного при 150 и $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, не отличаются друг от друга.

Дифрактограмма цеолита отображает структуру Na-цеолит А (идеализированная формула - $\text{Na}_{12}\{\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) кубической сингонии и с параметрами элементарной псевдоячейки $a_0=1.232\text{ nm}$. Подобная структура характерна для непросушенного цеолита и прокаленного при $200 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В результате термической обработки оксида алюминия наблюдается переход его из исходной квазикристаллической (кубической) модификации преимущественно в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ромбоэдрическую модификацию (параметры элементарной ячейки $a=0.4758\text{ nm}$, $c=1.2993\text{ nm}$) и незначительно в $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - моноклинную модификацию (параметры элементарной ячейки $a=1.1854\text{ nm}$, $b=0.2904\text{ nm}$, $c=0.5622\text{ nm}$, $\beta=103.83^{\circ}$), с возможным образованием субкристаллов. Это в свою очередь это говорит о снижении порядка кристаллической решетки минерала [5].

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что для всех наполнителей прокаливание при высоких температурах нецелесообразно, так как изменения их структуры не происходит, а энергозатраты увеличиваются. Поэтому рекомендуется проводить предварительную осушку наполнителей при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Товарные оксид алюминия, силикагель и цеолит выпускают в виде зёрен или шаровидных гранул размером от 5-7 до 10-20 мм. Поэтому возникает необходимость в предварительной подготовке наполнителей – измельчении исходных веществ до размеров частиц ультратонкой диспергации. Ранее было показано, что измельченные и просушенные наполнители представляют мелкодисперсные фракции с радиусом частиц в 20, 25 и 30 мкм [6].

Данные исследования были подтверждены методом сканирующей зондовой микроскопии.

По данным АСМ анализа для силикагеля наблюдаются частицы с неровными краями, размеры частиц колеблются в пределах $300 \div 4500$ нм. В отдельных случаях наблюдаются более крупные частицы с размерами свыше 5 мкм. Таким образом, частицы силикагеля при расчетах можно принять сферической формы условного диаметра от 300 до 4500 нм [7].

При исследовании микрочастиц цеолита показано, что на АСМ-изображениях наблюдаются небольшие скопления частиц, размером в пределах 400-1700 нм, а также более крупные до 12 мкм. Наличие агрегатов неправильной формы выше 5 мкм (силикагель) и выше 12 мкм (цеолит) даже после ультразвукового диспергирования свидетельствует о сильном когезионном взаимодействии частиц наполнителей, что может привести к агрегированию последних в полимерной матрице и негативно сказаться на прочностных характеристиках композиционных материалов.

По данным АСМ анализа оксид алюминия после измельчения имеет примерно одинаковый радиус частиц в пределах $200 \div 2500$ нм, причем крупные частицы отсутствуют. Оксид алюминия имеет искаженно сферическую форму, что говорит о неслоистой структуре материала и его высокой удельной поверхности [8].

Была разработана технология получения ПУ типа СКУ-ОМ или СКУ-ПФЛ горячего отверждения с использованием наполнителей, которая должна протекать по следующей схеме: 1)измельчение отработанных отходов до требуемой степени дисперсности, 2)введение наполнителя в олигоэфирную составляющую, 3)сушка наполненного олигоэфира, 4)синтез, 5)формование, 6)термостатирование, 7)выемка готового изделия из формы. Для получения ПУ покрытий, содержащих наполнители, технология получения реализуется следующими стадиями: 1)измельчение ТОНП до требуемой степени дисперсности, 2)дегазация исходного форполимера, 3)введение наполнителя в форполимер и смешение, 4)введение отверждающего агента, 5)нанесение покрытий; 6)выдержка покрытий в течение 14 дней при температуре 25 °С.

Анализ полученных по указанным технологиям образцов дал следующие результаты.

Оптимум наполнения. В работах [8-11] показано, что каждый из используемых наполнителей имеет свой оптимум наполнения для каждого вида ПУ. Наибольшая степень наполнения до 50 %мас. достигалась при введении оксида алюминия в ПУ типа СКУ-ОМ. При этом сохранялся комплекс физико-механических показателей на уровне ненаполненных аналогов и, что немаловажно, практически не ухудшались свойства литьевой композиции. Такая высокая степень наполнения для литьевых ПУ не характерна. В дальнейшем было установлено, что оксид алюминия в ПУ матрице образует цепочечные

структуры, увеличивая объем плотности сетки физических связей [12]. В ПУ типа СКУ-ПФЛ оксид алюминия следует вводить не более 20%мас. ПУ покрытия имеют хорошие характеристики прочности и других физико-механических показателей при содержании оксида алюминия не более 10 %мас.

Оптимальная степень наполнения силикагелем всех типов ПУ не превышает 10-15 %мас.

Цеолит не целесообразно использовать для получения ПУ на основе СКУ-ПФЛ-100 горячего отверждения и СКУ-ОМ, так как он в этом случае проявляет каталитическое действие по отношению к компонентам синтеза ПУ, что не позволяет получить качественные образцы. Рекомендуемая степень наполнения цеолитом ПУ покрытий холодного отверждения не превышает 10 %мас.

Твердость, эластичность и модуль напряжения. Введение наполнителей всех типов повышает твердость ПУ покрытий и эластомеров. Причем с увеличением степени наполнения симбатно увеличивается твердость. Это объясняется присутствием твердой фазы наполнителя в матрице полимера. Введение оксида алюминия в СКУ-ОМ увеличивает твердость эластомера при наполнении 50 %мас. примерно на 18%, силикагель при степени наполнения СКУ-ОМ 10%мас. - на 8%. Эластичность по отскоку (для СКУ-ОМ) при введении наполнителей изменяется незначительно, понижаясь не более чем на 10%. Модуль напряжения (условное напряжение при удлинении 300%) возрастает: для оксида алюминия – на 50%, для силикагеля – на 63%.

Немногом отличается влияние наполнителей на твердость ПУ типа СКУ-ПФЛ горячего отверждения. Оксид алюминия повышает твердость образцов примерно на 15%, силикагель – на 18%. Однако, если оксид алюминия в СКУ-ПФЛ не проявляет значительного влияния на эластичность (падает на 5%), то силикагель снижает эластичность композиций на 35-40%.

ПУ покрытия также претерпевают изменения показателей твердости. В случае оксида алюминия она может увеличиваться от 30 до 300% при высоких степенях наполнения. Для силикагеля – от 15 до 200%, для цеолита – от 20 до 70%. Прочность при растяжении и эластичность при изгибе остаются на уровне ненаполненных аналогов.

Прочностные свойства, плотность пространственной сетки и кристаллизация эластомеров. Оптимум наполнения определялся как показатель, при котором физико-механические характеристики, важнейшим из которых является прочность при разрыве или прочность при ударе, повышается или сохраняется на уровне ненаполненных ПУ. Таким образом, установлено, что для эластомеров СКУ-ОМ и СКУ-ПФЛ прочностные свойства остаются на уровне ненаполненных ПУ при введении силикагеля до 20%мас., оксида алюминия - до 50%мас. [12].

Показано, что физико-механические свойства ПУ покрытий при внесении силикагеля, оксида алюминия вплоть до 40 % масс. остаются на уровне ненаполненных аналогов, а для цеолита вплоть до 50 % масс.

Сохранение прочностных показателей при высоких степенях наполнения можно было объяснить только трансформацией связующего системы в адгезив минерального наполнителя. При этом происходит усиление сетки физических связей как результат инициирования самоассоциации жестких сегментов частицами наполнителя. Измеренные величины плотности сетки по измененному методу Клаффа-Глэдинга на релаксметре осевого сжатия позволяют констатировать, что введение оксида алюминия в SKU-ОМ до 50%масс. увеличивает величину плотности сетки примерно в 1,8 раза при температуре 25 °С, силикагель (10 %масс.) – в 1,5 раза. Для SKU-ПФЛ горячего отверждения оксид алюминия увеличивает величину плотности сетки примерно в 1,4 раза при температуре 25 °С, силикагель – в 1,3 раза.

Известно, что ПУ типа SKU-ОМ и SKU-ПФЛ относятся к кристаллическим полимерам. Введение наполнителей всех типов уменьшает их степень кристалличности, что может быть объяснено следующими причинами. Накопление наполнителя в междоменном пространстве затрудняет процессы доменообразования, последующим этапом которого является последовательное разрушение узлов физической сетки. Разрушение физической сетки жестких доменов минеральными наполнителями при высоких степенях наполнения приводит к связыванию отдельных жестких сегментов наполнителем, в результате чего ограничивается их сегментальная подвижность и исключается из процессов кристаллизации некоторая их часть. Вследствие этого происходит снижение степени кристалличности наполненных ПУ [13].

Поведение наполненных ПУ при повышенных температурах. Проведенные исследования наполненных образцов методами ТГА и ДСК показали, что введение оксида алюминия в SKU-ПФЛ замедляет процессы термического разложения полиуретановой матрицы, смещая температуру начала спада кривых ТГМ в область повышенных температур примерно на 12-25 °С. В SKU-ОМ термостабилизирующий эффект оксид алюминия практически не проявляется, его присутствие в ПУ почти не меняет температурный интервал начала интенсивной потери массы. При этом ход кривых ДСК меняется незначительно [8-11].

Присутствие силикагеля положительно сказывается на термостабильности как SKU-ОМ, так и на SKU-ПФЛ. В присутствии силикагеля начало потери массы на кривых ТГМ смещается примерно на 20-25 °С в область более высоких температур. При этом кривые ДТГ отличаются от таковых ненаполненного полимера, что свидетельствует об изменении в процессах

термической деструкции, связанной со структурой наполненного ПУ [8].

Диэлектрические свойства и степень набухания ПУ покрытий. Показано, что полученные ПУ покрытия, содержащие цеолит, оксид алюминия и силикагель, проявляют химическую стойкость к таким химвеществам, как моноэтиленгликоль, метилтретбутиловый эфир, тримеры и тетрамеры пропилена, воде. С ростом степени наполнения ПУ покрытий во всех случаях степень набухания увеличивается. Однако при наполнении вплоть до 20 % масс. максимальная степень набухания не превышает 1,0% за исключением покрытий, наполненных цеолитом. Однако высокие степени наполнения более 10% масс. дают недостаточно качественные покрытия за счет выпотевания наполнителя на поверхность образцов. В этой связи рекомендуемая степень наполнения ~ 10% масс. [11].

Исследование диэлектрических свойств ПУ покрытий показало, что при увеличении количества вводимых наполнителей до 20 %масс. диэлектрические свойства образцов усиливаются, в ряде случаев на один порядок. Покрытия с такими показателями можно использовать в виде изоляционных материалов [11].

Обобщая все вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

1. Использование ТОНП силикагеля, цеолита и оксида алюминия при получении наполненных ПУ эластомеров и покрытий возможно и целесообразно с точки зрения экономии исходного сырья, удешевления конечных изделий и с точки зрения экологического аспекта утилизации промышленных отходов.
2. Показаны основные характеристики минеральных наполнителей: степень дисперсности, форма частиц порошков, а также выявлено влияние высоких температур при сушке наполнителей на их структуру.
3. Определены оптимальные степени наполнения для ПУ различных марок. Выявлено влияние твердой фазы наполнителя на прочностные характеристики образцов, твердость, эластичность, модуль напряжения, степень кристалличности и плотность сетки.
4. Выявлено термостабилизирующее действие силикагеля при введении его в ПУ марки SKU-ПФЛ и SKU-ОМ.
5. Наполненные ПУ покрытия проявляют химическую стойкость к моноэтиленгликолю, метилтретбутиловому эфиру, тримерам и тетрамерам пропилена, а также воде. При этом диэлектрические свойства усиливаются.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на выполнение научно-исследовательских работ в 2013 году. Шифр 3.3024.2011.

Литература

1. Е.Л. Красных, С.В. Леванов, С.В. Липп, И.Л. Глазко. Известия Самарского научного центра РАН, спец. выпуск, 44-48 (2008).
2. Я.А. Альварис, В.Ф. Черных, Т.А. Солнцева, Т.П. Косулина. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 1, 31-37 (2009).
3. Т.А. Литвинова, Т.В. Винникова, Т.П. Косулина. *Экология и промышленность России*, 10, 40-43 (2009).
4. Ю.С. Липатов. *Структура и свойства полиуретанов*. Киев, Наукова думка, 1970, 279 с.
5. И.В.Ковалевская, Г.Р. Хусаинова, Т.Р.Сафиуллина, Л.А. Зенитова. *Вестник КГТУ*, 1, 225-233 (2010).
6. А.Д. Бурыкин, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова. *Вестник КГТУ*, 3, ч.1, 39-43 (2009).
7. Г.С. Кац. *Наполнители для полимерных композиционных материалов*. М., Химия, 1981, 736 с.
8. А.Д. Бурыкин, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова, Т.З. Лыгина, Н.И. Наумкина. *Вестник КГТУ*, 2, 286-292 (2010).
9. Г.Р. Хусаинова, Э.Р. Гараева, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова. *Вестник КГТУ*, 2, 64-68 (2007).
10. Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова. *Вестник КГТУ*, 2, 113-119 (2010).
11. Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова. *Вестник КГТУ*, 2, 92-96 (2011).
12. Т.Р. Сафиуллина. Дисс. канд. хим. наук, Казан. гос. технол. ун-т, Казань, 2001. 125 с.
13. В.А. Виленский, Ю.Ю. Керча, Л.Б. Гончарова, Н.И. Пархоменко, Г.Н. Чумикова. *Укр. хим. журнал*, т.55, 4, 424-428 (1989).

© **И. В. Ковалевская** – ст. преп. каф. химии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», ira-kova@yandex.ru; **Т. Р. Сафиуллина** – канд. хим. наук, доцент, декан технол. факультета НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», saf-nchti1@yandex.ru; **Л.А. Зенитова** – д-р технических наук, проф. каф. технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **Л.Н. Саттарова** – студент НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **А.З. Ахметова** – студент НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».