

УДК 504.064.47 691.175
ГРНТИ 87.53.13

К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТРАБОТАННЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Красновских Марина Павловна

*Заведующий лабораторией термических методов анализа,
ассистент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной безопасности.*

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, ул. Букирева, 15.*

АННОТАЦИЯ

По завершению жизненного цикла все полимерные, как и композиционные материалы на их основе, подлежат утилизации. Глубокое окисление или сжигание отходов полимеров являются на данный момент наиболее широко используемым методом, позволяющим использовать энергетический потенциал отходов. Однако, в случае утилизации полимерных отходов, имеющих в своем составе атомы кремния, становится проблемой образующийся зольный остаток (50 масс.% и более), состоящий из аморфного кремнезема.

Поэтому представляется перспективной разработка альтернативных сжиганию методов утилизации полимеров, основанных на использовании неэнергетического ресурсного потенциала.

В исследовании определено, что при окислении отходов кремнийсодержащих полимерных материалов происходит образование зольного остатка - оксида кремния аморфного строения. Предложено комплексное использование ресурсного потенциала полимерных материалов, содержащих кремний, для извлечения энергетического потенциала от окисления органической составляющей материала и для использования материального потенциала в формате изготовления ячеистого силикатного материала.

Ключевые слова: ресурсный потенциал, силиконовые полимерные материалы, кремний, отходы, вторичное использование, синхронный термический анализ

Увеличение объемов выпуска и потребления полимеров, содержащих в своем составе кремний, неукоснительно ведет как к экологическим, так и экономическим проблемам переработки и утилизации каучуков, резин, герметиков, резинотехнических изделий и других кремнийсодержащих материалов с отработанным ресурсом эксплуатации [1].

Высокая материалоемкость промышленности силиконового каучука, резиновых смесей и эластомерных материалов требует решения проблемы более рационального использования ресурсного потенциала отработанных материалов [2-4]. Основные способы вторичной переработки пластмасс и эластомеров сводятся к сортировке, очистке, измельчению, частичной или полной деструкции отходов.

В работе приводятся результаты и обсуждается пиролиз и окисление полимеров, содержащих в составе атомы кремния. В полимерных материалах кремний может присутствовать в двух различных состояниях – в виде кремнийорганических соединений обычно силоксанового типа или в качестве заполнителя в композиционном полимерном материале в форме диоксида кремния. Во всех случаях при полном окислении материала при горении следует ожидать образование оксида кремния.

Особенностью повторного использования отходов в виде кремнийсодержащих полимеров является применение всего потенциала материала, как органической, так и неорганической части.

Органическая часть кремнийсодержащих полимеров может быть использована для получения тепловой энергии методом сжигания.

Выработка энергии является более эффективной в интенсивных методах. Вся органическая часть окисляется в этом процессе. Но энергетический потенциал кремнийсодержащих резин, как потенциал любых других органических отходов, можно разделить. Пиролиз без воздуха приводит к получению летучих органических веществ и угля, которые могут быть отдельно использованы в дальнейшем в качестве топлива. Зольный остаток состоит из аморфного кремнезема, которому также можно найти применение [5].

Термическое поведение образцов, физико-химические превращения анализировались на приборе синхронного термического анализа (одновременная фиксация кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)) Netsch STA449 F1 Jupiter совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aëolos. Нагревание образцов проводится с постоянной скоростью (20 К/мин) в динамической инертной (аргон) и воздушной атмосфере (40 мл/мин), доступные температурные границы экспериментов 45-1000°C, вакуумирование печи с образцом перед анализом проводилось при необходимости, материал тигля – платина, выполнялась калибровка по реперным веществам, коррекция базовой линии по методике, поставляемой с прибором.

Исследование фазового состава проводилось на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, снимки образующегося материала получены на сканирующем электронном микроскопе S-3400 Hitachi.

Результаты синхронного термогравиметрического анализа типичной силиконовой резины представлены на рис. 1.

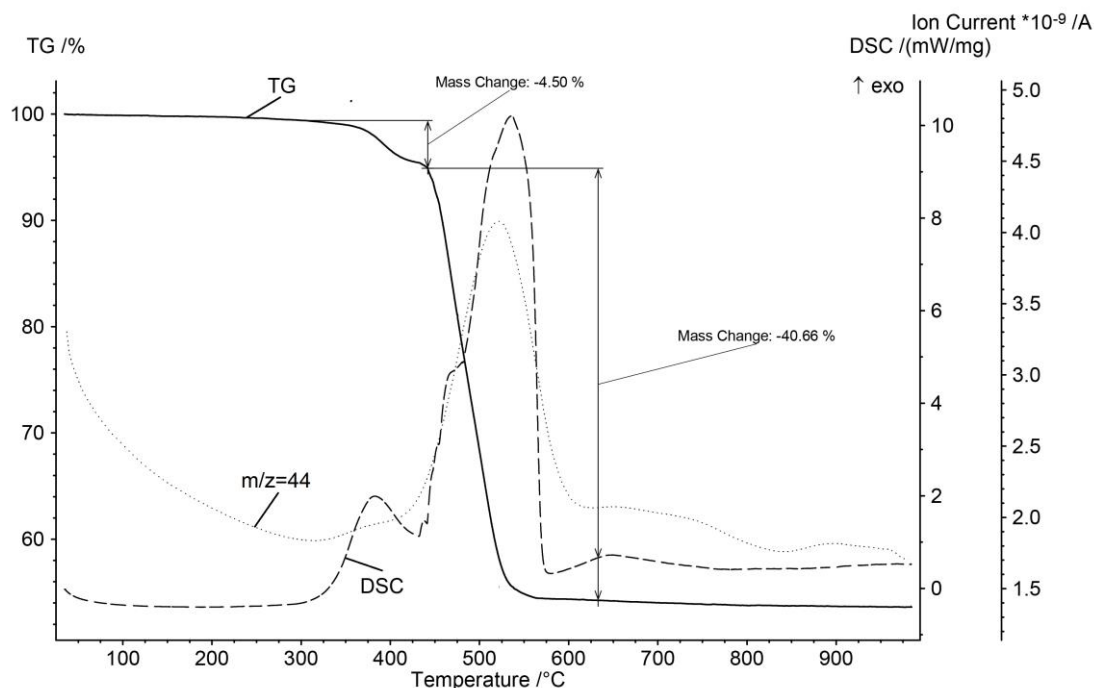


Рисунок 1. Кривые ионного тока $m/z = 44$ (углекислый газ) и кривая дифференциальной калориметрии DSC, совмещенные с кривой ТГ в атмосфере воздуха

Первый слабый пик на кривой ДСК при $310 \div 430^\circ\text{C}$ может быть отнесен к окислению водородсодержащих пиролизных газов, что подтверждается пологим участком на кривой ионного тока $m/z=44$ (углекислого газа) при этом интервале температур. Общая потеря массы исходного полимерного материала составляет 45 масс.%, и образующаяся при окислении энергия составляет 5,2 МДж/кг.

В процессе окисления образуется значительное количество зольного остатка, более 50%. Результаты рентгенофазового анализа подтверждают, что остаток, полученный при горении в обычной атмосфере, представляет собой аморфный кремнезем. Кроме того, горение в богатой кислородом атмосфере приводит к образованию небольшого количества кристобалитовой фазы в образце кремнезема. Этот факт обусловлен высокими температурами горения в случаях высоких концентраций кислорода. Однако, содержание кристобалита слишком мало, и эта кристаллическая фаза не будет мешать дальнейшей переработке аморфного кремнезема.

Количества газов, выделяющихся в процессе формирования стекла из полисиликатов при температурах термопластичности, может быть

достаточно для создания ячеистого стекла. Так как синтез стекла из полисиликатной цепи по существу процесс удаления воды, было установлено, что пар будет основным выделяющимся газом в процессе термической обработки щелочно-кремнеземной композиции [6].

Золу от силиконовой резины, содержащую диоксид кремния и углерод, смешивали с раствором гидроксида натрия. При температурах термопластичности стекла пар может активно окислять углерод путем реакции паровой конверсии [7]. Таким образом, присутствие углерода в диоксиде кремния способствует повышению газообразования внутри материала в процессе термической обработки.

Образцы готовили путем смешивания 14,5 М раствора гидроксида натрия и золы отработанных силиконовых резин с добавлением углерода. Подготовленные заготовки нагревали при 780°C в течение одного часа. Для полученных образцов проведена электронная микроскопия с приставкой для рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). Структура образцов представлена на рис. 2. Плотность образцов составляет $210\text{--}220 \text{ кг/м}^3$; эффект присутствия кристобалитов в образцах не обнаружен.

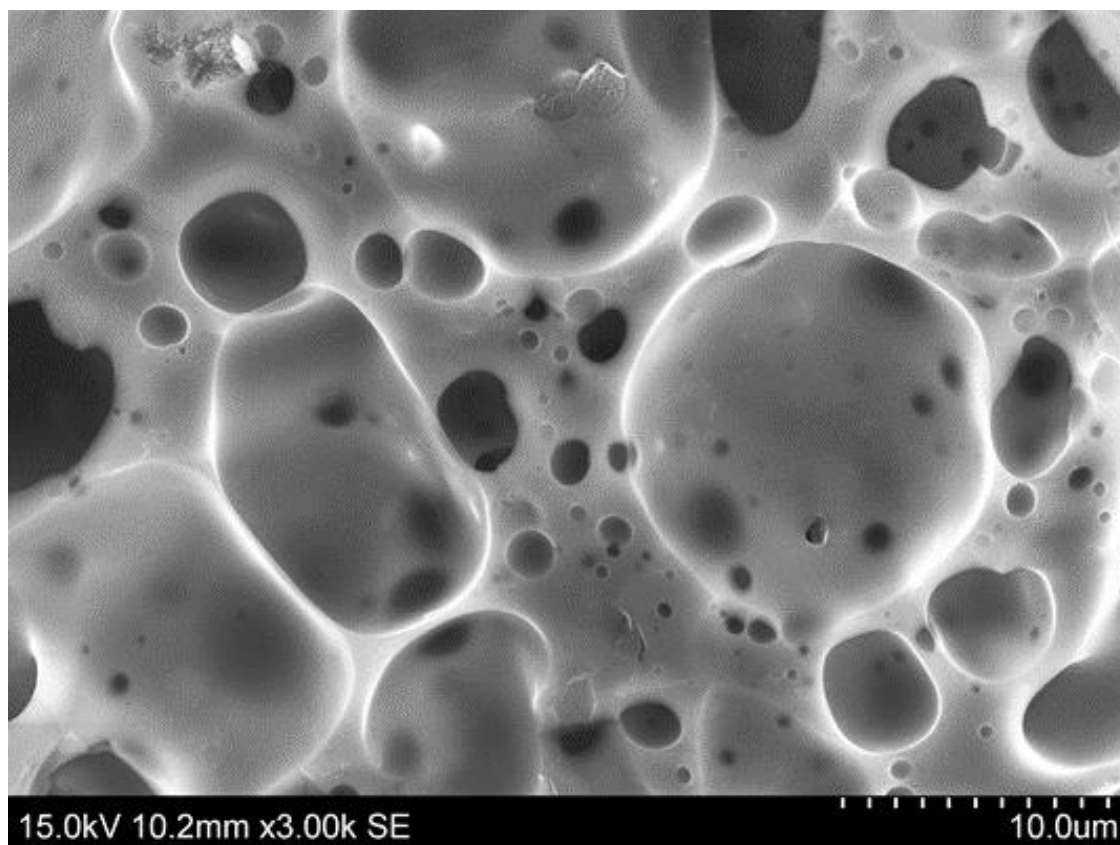


Рисунок 2. Структура полученного ячеистого силикатного материала

Полученный материал может быть использован в строительстве в качестве заполнителя для создания облегченных и теплоизоляционных конструкций. Таким образом, в процессе термической утилизации полимерных материалов, содержащих кремний, возможно извлечение не только энергетического потенциала исходного материала в результате окисления органической составляющей, но и использование зольного остатка, представляющего собой аморфный оксид кремния, в ресурсном цикле путем создания на его основе ячеистого материала, востребованного в сфере строительных материалов.

Отходы кремнийсодержащих полимерных материалов - это уникальный ресурс, поскольку он сочетает в себе материальное содержание диоксида кремния, доступного в качестве сырья для производства строительного материала, и энергетические ресурсы, достаточные для обеспечения этого производства строительных материалов.

Можно заключить, что отказ от сжигания отходов полимерных материалов, в том числе и содержащих кремний, и переход к методам утилизации, использующих материальный потенциал отходов, позволяет не только снизить вредные выбросы, но и получать различные продукты.

Список литературы:

1. Хаснуллин М. М. Разработка технологии переработки отходов силиконового производства и

композиционные материалы на их основе. // Дисс. – канд. хим. наук. – Казань, КГТУ, 1998. [Khasnullin M. M. Razrabotka tekhnologii pererabotki otkhodov silikonovogo proizvodstva i kompozitsionnye materialy na ikh osnove. Diss. – kand. khim. nauk. – Kazan', KGTU. 1998. (In Russ).]

2. Каримова Диляра Рафаиловна, Ликумович Александр Григорьевич. Переработка отходов силиконовых резин. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2011. № 2. С. 55-58. [Karimova Dilyara Rafailevna, Liakumovich Aleksandr Grigor'evich. Pererabotka otkhodov silikonovykh rezin. Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov. 2011;(2):55-58. (In Russ).]

3. Тарамасова Д.Р., Рахматуллина А.П. Продукт деструкции отходов резинотехнических силиконовых изделий - полифункциональная добавка для силиконовых резин. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2018. №2. С. 41-44. [Taramasova D.R., Rakhmatullina A.P. Produkt destruktсии otkhodov rezinotekhnicheskikh siloksanovykh izdelii - polifunktsional'naya dobavka dlya siloksanovykh rezin. // Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov. 2018;(2):41-44].

4. Патент РФ № 2412219. Способ переработки полисиликоновых резиносодержащих отходов. Войлошников В.М., Шмелёв И.Г., Каримова Д.Р., Бюлл. № 2, 2011. [Patent RF № 2412219. Sposob pererabotki polisiloksanovykh rezinosoderzhashchikh otkhodov. Voiloshnikov V.M., Shmelev I.G., Karimova D.R., Byull. 2, 2011].

5. Mohammed Fouad Alnahhal, Ubagaram Johnson Alengaram, Mohd Zamin Jumaat, Mamoun A. Alqedra, Kim Hung Mo, Mathialagan Sumesh. Evaluation of Industrial By-Products as Sustainable Pozzolanic Materials in Recycled Aggregate Concrete. Sustainability 2017, 9(5), 767; doi:10.3390/su9050767

6. Я. И. Вайсман, А. А. Кетов, П. А. Кетов. Получение вспененных материалов на основе синтезируемых силикатных стекол. // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 7- С. 1016-1021. [Vaisman Ya. I., Ketov A. A., Ketov P. A. Production of foamed materials from synthesized silicate glasses. Russian Journal of Applied Chemistry 2013, 86 (7), pp

952–957;

<https://doi.org/10.1134/S1070427213070021>].

7. Я. И. Вайсман, А. А. Кетов, Ю. А. Кетов, Р. А. Молочко. Эффект окисления углерода парами воды при гидратном механизме газообразования при получении ячеистого стекла // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 3- С. 118 - 121. [Vaisman Ya. I., Ketov A. A., Ketov Yu. A., Molochko R. A. Oxidation of carbon by water vapor in hydrate gas-formation mechanism in manufacture of cellular glass. Russian Journal of Applied Chemistry 2015, 88 (3), 382–385; <https://doi.org/10.1134/S1070427215030039>]

УДК 622.454:622.016.62

ГРНТИ 52.01.77

МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТОКА ВОЗДУХА В ВЫРАБОТАННОМ ПРОСТРАНСТВЕ ШАХТЫ

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2020.1.72.616](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.1.72.616)

Леонов Р.Е.

кандидат технических наук, профессор кафедры Автоматики и компьютерных технологий Уральского государственного горного университета, г. Екатеринбург, 620144, ул. Куйбышева, 30

THE MODEL OF THE DISTRIBUTION OF AIR FLOW IN THE MINE SHAFT

Leonov R.E.

Candidate of Technical Sciences, Professor, Department of Automation and Computer Technology Ural State Mining University, Ekaterinburg, 620144, st. Kuybysheva, 30

АННОТАЦИЯ

При некоторых допущениях общего характера составлено дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка относительно концентрации воздуха в выработанном пространстве шахты для прямоточной схемы вентиляции. Сформулированы граничные условия и на их основе получено аналитическое решение уравнения распределения воздуха утечек. Получена трехмерная визуализация распределения воздуха утечек без учета и с учетом подпитывающей воздушной струи.

ANNOTATION

Under some assumptions of a general nature, a partial differential equation of the second strand is compiled with respect to the air concentration in the mine shaft for a direct-flow ventilation circuit. Boundary conditions are formulated and on their basis an analytical solution to the leakage air distribution equation is obtained. Received three-dimensional visualization of air distribution.

Ключевые слова: утечки воздуха, математическая модель, распределения воздуха, граничные условия, выработанное пространство, трехмерная визуализация.

Keywords: air leakage, mathematical model, air distribution, boundary conditions, worked out space, three-dimensional visualization.

Введение

Вопросам движения воздуха через пористое пространство посвящено много исследований. В первую очередь здесь надо отметить основополагающую работу Л.С. Лейбензона [1], которая помимо большого теоретического значения имела и практическое значение в виде формул по расчёту дебита газа из нефтяных скважин, работу В.И. Аравина и С.Н. Нумерова [2], основанную на теоретических разработках [1], работы по рудничной аэрологии [3 - 6].

Во многих из этих исследований рассматривается движение газа в нефтяных скважинах. В то же время при рассмотрении режимов проветривания имеются особенности, которые определяют отличия проветривания рудников и шахт от истечения газа в нефтяных скважинах. Отличия связаны с утечками подаваемого на проветривание воздуха через конструктивные элементы и выработанное пространство [7]. Кроме того воздух на проветривание подаётся принудительно вентиляционными установками (в отличие от газа