УДК 620.22-419.8:658.567:678

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

[1]Ершова О.В., [1]Коляда Л.Г., [1]Чупрова Л.В.

[1]ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия (455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38), e-mail: lvch67@mail.ru

В статье решается экологическая проблема утилизации техногенных минеральных и полимерных отходов. Рассмотрена возможность совместной переработки отходов производства предприятий металлургической и энергетической отраслей (доменный шлак, золошлак и зола уноса) и вторичного полимерного сырья на основе поливинилхлорида (ПВХ). Основным источником отходов ПВХ являются демонтированные дверные и оконные профили. Рентгеноспектральным методом и методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа изучены составы техногенных минеральных и полимерных отходов. Подобраны оптимальный состав композита минеральный наполнитель-вспениватель-полимер, условия (температура, давление, время) получения образцов композиционного материала. Изучены физико-механические характеристики полученных образцов. Предложенный композит может быть использован в строительной, рекламной, упаковочной отраслях.

Ключевые слова**:** доменный шлак, зола уноса, золошлак, поливинилхлорид, наполнитель, вспениватель, композиты.

TECHNOLOGY OF SIMULTANEOUS RECLAMATION OF INDUSTRIAL MINERAL AND POLYMER WASTES

[1]Ershova O.V., [1]Kolyada L.G., [1]Chuprova L.V.

[1]"Nosov Magnitogorsk state technical university", Magnitogorsk, Russia (38, Lenin Avenue, Magnitogorsk, 455000), e-mail: lvch67@mail.ru

The environmental problem of industrial mineral and polymer wastes is solved. The article is concerned with the feasibility of joint reclamation of industrial wastes of metallurgical and power generating enterprises (blast furnace slag, ash and fly ash) and polymer secondary raw materials based on polyvinylchloride (PVC). The main source of PVC wastes are dismantled door and window PVC sections. X-ray spectral analysis, differential scanning calorimetry and thermo-gravimetric analysis were used to study the composition of industrial mineral and polymer wastes. The research group selected the best composite composition mineral filler-foaming agent-polymer, and conditions (temperature, pressure, time) of composite material sample production. Mechanical-and-physical characteristics of the obtained samples were studied. The obtained composite can be used in construction, advertising and packaging industries.

Keywords: blast furnace slag, fly ash, ash, polyvinylchloride, filler, foaming agent, composites.

Введение

Около 25 % территории Уральского региона оцениваются как кризисные в связи с загрязнением, связанным с хранением техногенных отходов [4]. Главными поставщиками техногенного сырья являются горнодобывающая и металлургическая промышленности, а также теплоэнергетика. Одним из перспективных направлений переработки минеральных техногенных отходов является создание композиционных материалов с использованием вторичных полимеров.

Одним из крупнотоннажных полимеров является ПВХ – поливинилхлорид (винипласт), который обладает достаточно высокой механической прочностью, высокими водо- и химостойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками.

К числу недостатков относятся низкая ударная прочность и невысокая температура эксплуатации (не выше 70-80 °С). Широкое применение винипласта – изготовление оконных и дверных профилей, которые после определенного срока эксплуатации демонтируются и требуют утилизации. Таким образом, создание композиционного материала на основе техногенного минерального и вторичного полимерного сырья обретает актуальное значение, как с позиции охраны окружающей среды, так и с экономической точки зрения.

В связи с этим цель настоящей работы – разработка композиционного материала на основе техногенных минеральных и полимерных отходов.

При реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- провести исследования исходных компонентов композита: золы уноса и золошлака Южноуральской ГРЭС, доменного шлака ММК, вторичного ПВХ;

- получить образцы композита;

- исследовать свойства композита.

Химический состав золы уноса и золошлака Южноуральской ГРЭС, а также доменного шлака ММК был определен рентгеноспектральным методом на установке СРМ-25. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав наполнителей

Вещество	Содержание вещества, %		
	зола уноса	золошлак	шлак
C	1,64	3,14	-
S	0,20	0,15	0,70
SiO_2	56,60	52,20	36,40
Al_2O_3	25,50	23,30	13,00
FeO	6,90	10,40	0,25
CaO	2,50	4,40	38,10
Вещество	Содержание вещества, %		
	зола уноса	золошлак	шлак
MgO	1,82	1,96	7,70
K_2O	2,34	2,20	1,26
Na_2O	0,65	0,57	0,92
TiO_2	1,17	1,06	1,27
MnO	0,37	0,23	0,40
P_2O_5	0,31	0,39	-

Зола уноса и золошлак Южноуральской ГРЭС имеют сходный состав: 85 % составляют оксиды кремния, алюминия и железа. Доменный шлак в основном состоит из оксидов кальция, кремния и алюминия.

При создании композита на основе вторичного ПВХ и техногенных отходов важное значение имеет фракционный состав последних. Результаты определения фракционного состава золы и шлака представлены в таблице 2.

Таблица 2

Фракционный состав наполнителя

Фракция, мм	Содержание фракции, %		
	зола уноса	золошлак	шлак
5	-	9,2	-
3	-	6,1	2,8
2	-	6,4	10,0
1	1,2	7,4	25,2
0,5	2,2	9,6	28,4
0,25	4,1	25,4	21,5
остаток	92,5	35,9	12,1

Наибольшей однородностью обладает зола уноса: фракция менее 0,25 мм составляет более 90 %. Частицы золошлака и доменного шлака имеют более крупные размеры.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа были определены составы и свойства золы уноса и вторичного ПВХ . Зола уноса (рис. 1) является термостабильным материалом: потеря массы образца при нагревании до 590 °С составляет 1,13 %. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что рассматриваемая зола уноса обладает оптимальными свойствами и эффективна для использования в качестве наполнителя композитов.

Отходы ПВХ-конструкций представляют собой полимер сложного состава, так как в ПВХ-композицию входят термостабилизаторы, светостабилизаторы, пластификаторы, антипирены, наполнители и др., что оказывает влияние на температурный режим переработки ПВХ. По количеству пиков на ТГ-кривой (рис. 2) можно судить о количестве компонентов в пластике. На полученной ТГ-кривой фиксируется семь пиков, т.е. вторичный полимер изначально представляет собой сложную систему, состоящую из различных компонентов. Первый пик на ТГ-кривой при температуре около 265 °С соответствует

деструкции легколетучих добавок в полимере. Максимальный пик на ТГ-кривой наблюдается при температуре 295 °С и соответствует деструкции ПВХ, содержание которого составляет 46,14 %. Остаточная масса образца по достижении температуры 600 °С соответствует содержанию в ПВХ минеральных добавок и составляет 25,59 % (предположительно – оксид титана TiO_2, используемый в качестве красителя). Первый пик на ДСК-кривой при температуре 90 °С показывает изменение физического состояния полимера (температура стеклования) и не сопровождается изменением массы полимера. На основе анализа полученных кривых установлено, что температура переработки ПВХ-конструкции лежит в диапазоне температур от 90 °С до 265 °С.

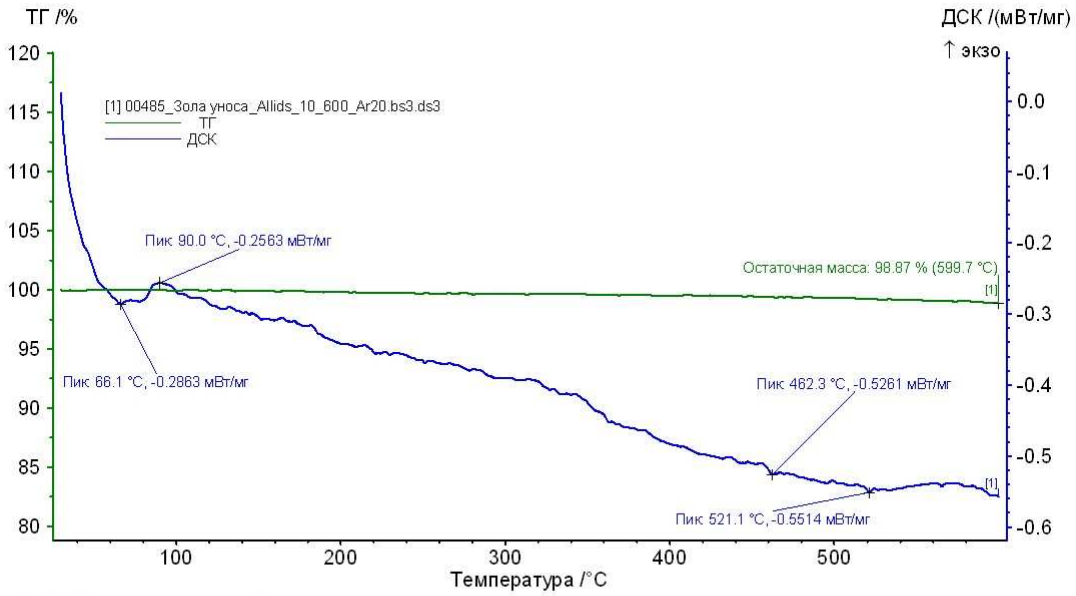

Рис. 1. Кривые ДСК/ТГ золы уноса

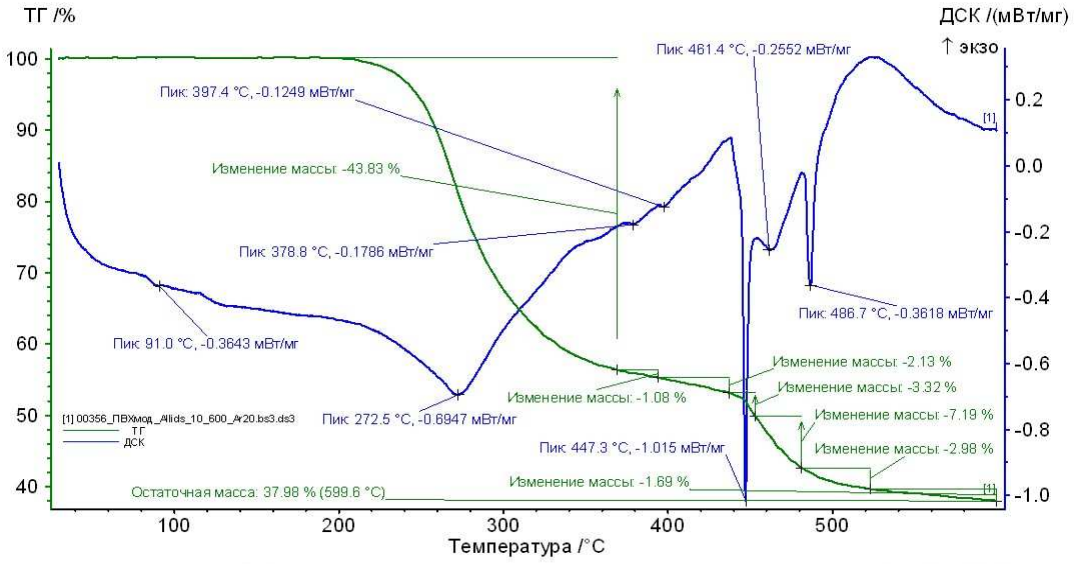

Рис.2. Кривые ДСК/ТГ ПВХ-конструкции

Одним из направлений вторичной переработки ПВХ является получение вспененных пластиков с помощью специальных химических добавок – порофоров, которые при нагревании разлагаются с выделением газа, вспенивающим полимер [5]. Для поливинилхлорида и других полиолефинов используют вспенивающий агент ЧХЗ-21 (диамид азодикарбоновой кислоты). Использование химических вспенивателей позволяет уменьшить плотность и вес изделий; увеличить тепло- и звукоизолирующие характеристики полимеров; снизить стоимость изделия [1].

Для получения композита использовалась лабораторная установка, состоящая из нагревательной печи и специально изготовленной лабораторной пресс-формы, вмещающей 10-30 г. исследуемого материала (рис 3). Нагревательная печь представляет вертикальную цилиндрическую шахту, обогреваемую нагревательной спиралью.

Рис 3. Лабораторная пресс-форма для производства композита

Оптимальные условия получения образцов композиционного материала выявлены в результате реализации полного многофакторного эксперимента [3]. Модель отражает зависимость плотности композита от всех выбранных факторов (с учетом коэффициентов), а также от сочетания двух факторов (совместного влияния): концентрации и давления. Полученные образцы композита были подвергнуты различным испытаниям, в ходе которых наиболее оптимальным был признан композиционный материал с золой уноса в качестве наполнителя. Оптимальный состав композита [2]:

- 15% – наполнитель (зола уноса);
- 3% – вспениватель (ЧХЗ-21);
- 72% – вторичный ПВХ.

Анализ кривой ДСК/ТГ (рис.4) показал, что композит в целом является термостабильным до температуры 210 °С, однако начало деструкции композиционного материала смещено в область более низких температур (272 °С).

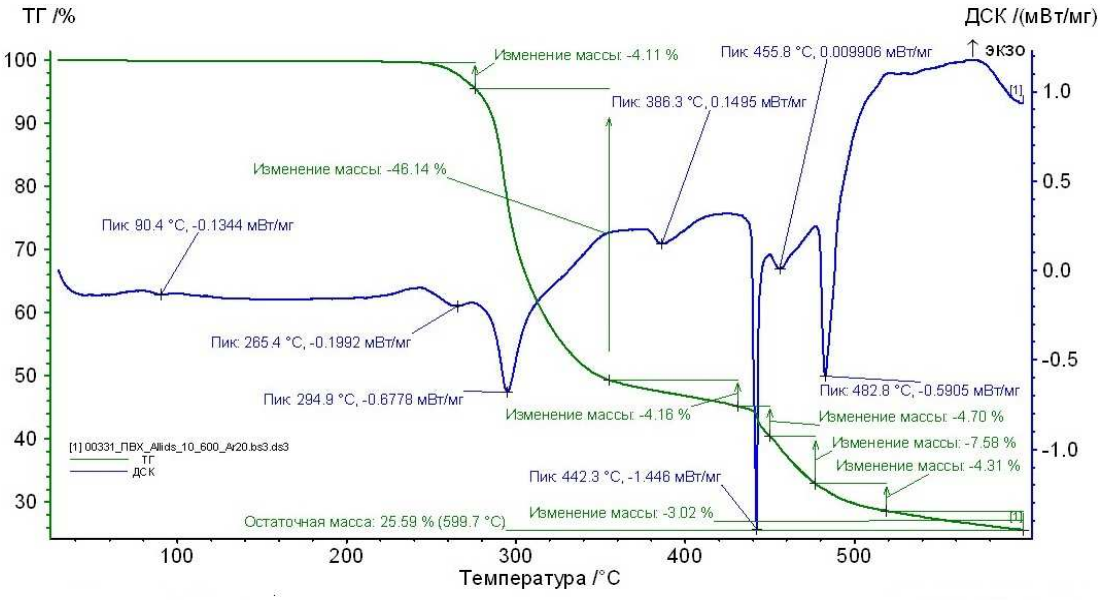

Рис.4. Кривые ДСК/ТГ образца композита

Данный образец наиболее безопасен, обладает лучшими физико-механическими свойствами, приемлемой химической стойкостью и водопоглощением [3]. Результаты исследований композиционного материала представлены в таблице 3.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о пригодности полученного композита на основе полимерных и минеральных отходов для использования в строительной, рекламной, упаковочной отраслях.

Таблица 3

Полученные характеристики композиционного материала

Параметр	Полученное значение
Радиационная безопасность	Соответствует СанПиН 2.6.1.2523-09
Химическая безопасность	Обеспечивается устойчивость pH среды
Коэффициент среднего теплового линейного расширения в интервале 60 °С, $°C^{-1}$ (мм/м)	$3{,}81 \cdot 10^{-5}$ (1,8)
Сжимаемость	Отсутствует при давлении менее 45 $кг/см^2$
Усилие разрыва резьбового соединения, Н	890
Водопоглощение, %	3,8
Изменение массы в агрессивных средах, не более, %	2,5

Список литературы

1. Бурдонов А.Е., Барахтенко В.В., Зелинская Е.В., Сутурина Е.О., Бурдонова А.В., Голдовнина А.В. Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе отходов производства с различными рецептурами // Инженерно-строительный журнал. – 2012. - №9. – С. 14-22.

2. Ершова О.В., Коляда Л.Г. Крапивко Ю.С. Исследование свойств композиционного материала на основе техногенных минеральных и полимерных отходов [Текст] // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: материалы 70-й межрегиональной научно-технической конференции. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. – Т.1. – С. 195-199.

3. Ершова О.В., Коляда Л.Г., Крапивко Ю.С. Способы получения композиционного материала на основе техногенных полимерных и минеральных отходов [Текст] // Химия. Технология. Качество. Состояние и перспективы развития: сборник материалов международной заочной научно-технической конференции (22 мая 2012 года) / под ред. Н.Л. Медяник. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. – С. 124-129.

4. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М., Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности // Справочное пособие.– Томск: ТПУ, 2009. – 332 с.
5. Сутурина Е.О. Разработка технологии утилизации отходов ТЭС и полимеров для получения композитов на их основе: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Иркутск, 2012. – 21 с.

Рецензенты:

Медяник Н.Л., д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии, ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.

Бигеев В.А., д.т.н., профессор, декан химико-металлургического факультета ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г.Магнитогорск.