

УДК 614.841.41

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПЛАСТМАСС ДЛЯ ПРИДАНИЯ ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ ОГNETУШАЩИМ ПОРОШКАМ

Кипря Александр Владимирович, канд. хим. наук,
доцент кафедры «Химическая технология топлива»; e-mail: alexandr-kiprya@yandex.ru;
83009, г. Донецк, ул. Бориса Горбатова, 30; Тел.: + 38 (095) 174-15-23

Манжос Юрий Викторович, канд. техн. наук, доцент,
доцент кафедры «Химическая технология топлива»; e-mail: u.manzhos@gmail.com;
86130, г. Макеевка, пл. Грибиниченко, 4/144; Тел.: +38 (050) 470-76-74

Сокуренок Екатерина Львовна, старший лаборант,
кафедра «Химическая технология топлива»; e-mail: katerinkadom75sok@mail.ru;
83086, г. Донецк, ул. Набережная, 48; Тел.: +38 (095) 241-86-60

Нестерова Дарья Александровна, студент,
факультет экологии и химической технологии; e-mail: Pashons26@gmail.com;
83001, г. Донецк, пр. Комсомольский, 33/32; Тел.: +38(050) 298-50-12

ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет»

В статье рассмотрены вопросы смачиваемости сыпучих веществ, установлено влияние различных факторов на их гидрофильные свойства. Рассмотрены требования, предъявляемые к огнетушащим порошковым составам. Представлена подробная классификация гидрофобизаторов, принадлежащих к различным классам химических веществ. Описана методика определения смачиваемости порошков. Исследована возможность придания водоотталкивающих свойств порошкообразным материалам путем нанесения тонкой гидрофобной пленки на частицы материала. Предложено в качестве гидрофобизатора использовать продукты низкотемпературного пиролиза бытовых отходов пластмасс. Описана методика термической переработки отходов полиэтилентерефталата.

Ключевые слова: смачиваемость; слеживаемость; гидрофобизатор; пиролиз; полиэтилентерефталат; огнетушащие порошки.

Постановка проблемы и ее связь с актуальными научными и практическими исследованиями. Вопросы, рассматриваемые в данной статье, находятся на стыке решения двух серьезных проблем: уменьшения слеживаемости сыпучих материалов, в частности, огнетушащих порошков и утилизации бытовых отходов пластических масс.

В последнее время наибольшее распространение в быту на транспорте и различных отраслях народного хозяйства для локализации и тушения локальных возгораний получили порошковые огнетушители. Для снаряжения указанных огнетушителей применяют специально разработанные порошковые материалы, которые обладают высокой огнегасящей способностью.

В зону горения огнегасящий порошок подается с помощью газа, находящегося под высоким давлением. Такой газ может заранее находиться под давлением в баллоне вместе с порошком или производится за счет химических реакций непосредственно в процессе тушения возгорания.

Порошковые огнетушители имеют значительные сроки хранения, которые обусловлены только возможной потерей давления в течение времени и возможным изменением физической структуры порошкового материала под воздействием различных физико-химических факторов.

Одним из таких факторов, влияющих на эффективность пламегашения и способность порошкового материала сохранять свои свойства в течение длительного срока ожидания является склонность порошка к поглощению влаги из окружающей среды и склонность порошкового материала к слеживанию.

Гидрофобизация огнетушащих составов является актуальным вопросом, так как данная область применения гидрофобизирующих агентов крайне специфична: гидрофобизатор подвергается воздействию высоких температур в очаге горения, плюс требует эффективной технологии

равномерного смешения с мелкодисперсными частицами при минимальных затратах времени и энергии. Гидрофобизатор должен разлагаться на безвредные материалы, быть не токсичным для человека и окружающей среды, легко смешиваться с порошком [3].

Требования к огнетушащим составам определяет ГОСТ Р 53280.4 – 2009 [5]. В соответствии с ним качество порошка определяют следующие показатели:

- 1) кажущаяся плотность неуплотнённого порошка;
- 2) массовая доля влаги;
- 3) склонность к влагопоглощению;
- 4) склонность к слеживанию;
- 5) текучесть;
- 6) огнетушащая способность;
- 7) срок сохраняемости.

Гидрофобный порошок обладает значительно меньшей гигроскопичностью по сравнению с необработанным аналогом, что позволяет уменьшить в нём содержание влаги и склонность к влагопоглощению, исключает образование комков при хранении. Более того, учитывая, что огнетушащие составы, попадая в очаг горения, уменьшают его температуру, расходуя теплоту на разложение, гидрофобизатор может улучшить огнетушащую способность порошка также за счёт высокой энтальпии разложения его на составляющие [2].

Таким образом придание частицам дисперсной смеси гидрофобных свойств позволят улучшить их качество по показателям ГОСТ Р 53280.4 – 2009.

Все гидрофобизаторы можно разделить на две группы: вещества, образующие эмульсии, и вещества, обладающие большим поверхностным натяжением, чем вода [1]. К первой группе относятся:

- 1) алкилированная янтарная кислота и ее производные, например, эфиры;
- 2) эфиры жирных кислот и многоатомных спиртов, например, сорбита;
- 3) производные оксикарбоновых кислот, например, сложный эфир лимонной кислоты;
- 4) оксиэтилированные жирные кислоты;
- 5) азотсодержащие соединения;
- 6) производные алкилимидазолина или его соли с длинноцепными карбоновыми кислотами.

Ко второй группе относятся:

1. Соли металлов и металлокомплексные соединения
 - 1) комбинации солей алюминия с парафином или воском;
 - 2) комбинация солей циркония с воском;
 - 3) комплексные соединения хрома и жирных кислот;
 - 4) перфторированные комплексные соединения хрома и жирных кислот.
2. Соединения со свободной или подвижной карбоксильной группой и комплексно - активные эмульгаторы
 - 1) жирные кислоты;
 - 2) эфиры жирных кислот;
 - 3) поликарбоновые кислоты.
3. Полимеризованные длинноцепные жирные кислоты или их соли.
 - 1) эфиры фосфорной кислоты;
 - 2) производные имидоуксусной кислоты;
 - 3) производные алкиладипиновой кислоты.
4. Азотсодержащие соединения хлорид алкилоксиметилпиридиния и подобные соединения
 - 1) N -алкил, N' –алкиленмочевина;
 - 2) изоцианаты
5. Силиконаты или другие перфторированные соединения
 - 1) полиалкилгидросилоксаны;
 - 2) олидиметилсилоксаны;
 - 3) полидиметилсилоксановые каучуки;
 - 4) фторкарбоновые смолы.

Для гидрофобизации огнетушащих составов следует рассматривать только устойчивые к воспламенению соединения.

Наиболее широко используемыми являются кремнийорганические гидрофобизаторы. Их

используют для уменьшения гигроскопичности строительных материалов и продуктов лакокрасочной промышленности [7]. Однако при высоких показателях водоотталкивающих свойств и достаточной устойчивости к воспламенению (воспламенение происходит только при предварительном нагревании), эти вещества достаточно токсичны, в условиях высоких температур могут вызвать временную потерю трудоспособности. Так же можно охарактеризовать и стеариновую кислоту, которая оказывает ещё более агрессивное действие на живые организмы.

Хорошие водоотталкивающие свойства поверхностям придают катионные ПАВ [7]. Их существует огромное количество, не все они проходили оценку в качестве гидрофобизаторов, поэтому данное направление представляет особый интерес для исследований. К катионным ПАВ относятся:

1. Алифатические:
 - 1) соли аминов;
 - 2) соли четвертичных аммониевых соединений;
 - 3) сульфониевые и фосфониевые соединения.
2. Моноциклические:
 - 1) алкилбензиламмониевые соли;
 - 2) четвертичные пиридиновые аммониевые соли.
3. Полициклические.

В представленной работе проведены исследования смачиваемости сыпучих веществ и установление влияния различных факторов на их гидрофильные свойства.

Учитывая изложенное выше, считаем, что поставленная в работе задача имеет большое практическое значение и является, без сомнения, актуальной.

При внедрении результатов работы, кроме основной задачи, решается также актуальная проблема утилизации отходов бытовых полимеров, в частности наиболее распространенной тары для хранения пищевых и технических жидкостей, которые изготовлены из биологически не разлагаемого инертного материала – полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Высокая технологичность отходов ПЭТ и широкие возможности их использования сделали их самыми перерабатываемыми в мире. Ежегодный выпуск первичного ПЭТ бутылочного назначения превышает 20 млн т. По оценке экспертов, общее количество произведенных из них единиц, главным образом в форме бутылок, превосходит 500 млрд шт. [6]. Использование такого количества бутылок создает, несмотря на их полную инертность и безопасность, проблемы с захлапленностью среды обитания.

Таким образом, утилизация отходов пластических масс, в частности ПЭТ, является актуальной задачей.

Изложение основного материала исследования. В качестве метода переработки ПЭТ нами был выбран низкотемпературный пиролиз без доступа воздуха. Для изучения процесса термической деструкции ПЭТ нами была собрана установка, представленная на рис.1. Термическую деструкцию полиэтилентерефталата проводили при температуре 400 °С с улавливанием продуктов разложения.

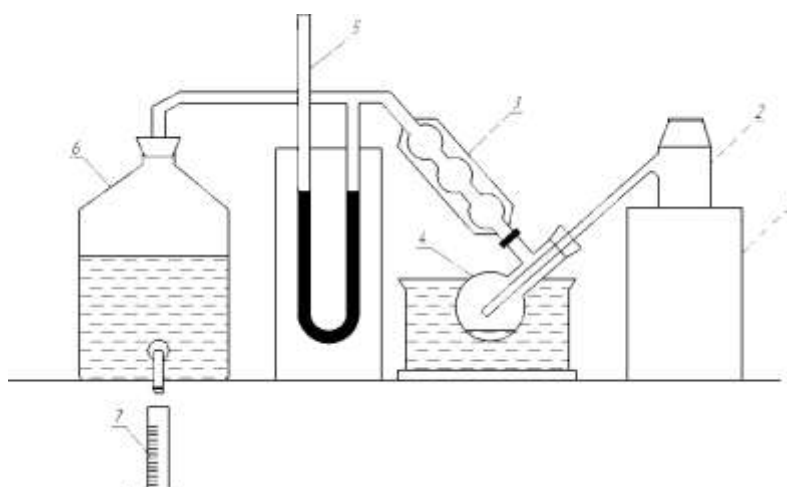


Рис.1 Схема установки пиролиза полиэтилентерефталата:

1 – электропечь; 2 – реторта; 3 – холодильник; 4 – колба Вюрца; 5 – манометр; 6 – газосборник;
7 – мерный цилиндр.

Полученные в результате пиролиза полиэтилентерефталата бензойная и терефталевая кислоты обладают гидрофобными свойствами.

В связи с этим было решено провести исследования влияния указанных кислот на гидрофобные свойства различных порошковых материалов.

Для проведения исследований в качестве стенда для оценки гидрофобных свойств порошковых материалов, в качестве прототипа, использовали установку, представленную в ГОСТ 14839.13-2013 [4] (рис 2).

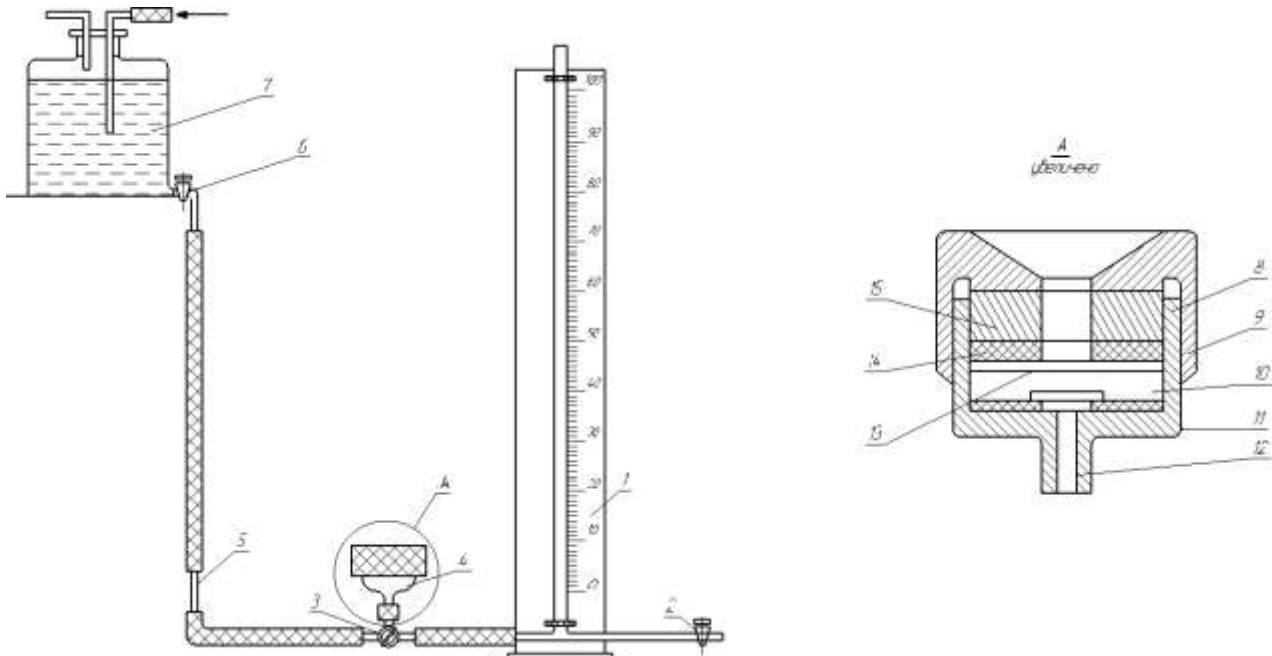


Рис.2 - Схема прибора для определения смачиваемости порошков:

1 – барометрическая трубка; 2 – спусковой кран; 3 – трехходовый кран; 4 – сборка; 5 – капиллярная трубка; 6 – регулировочный кран; 7 – напорный сосуд; 8 – корпус; 9 – крышка-гайка; 10 – испытуемое вещество; 11 – ограничитель; 12 – патрубок; 13 – кружки фильтровальной бумаги; 14 – резиновые уплотняющие кольца; 15 – металлическое прижимное кольцо

Для более наглядного представления результатов экспериментов предложено в качестве критерия смачиваемости использовать время, необходимое для полного заполнения пор в порошковом материале.

Исследуемый материал, высушенный при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, просеивали через сита с сеткой из цветного металла с номинальным размером сторон ячеек от 1,0 мм до 0,08 мм.

Для нанесения водоотталкивающей пленки на частицы порошка к исследуемому материалу определённой фракции в количестве 100 г приливали 35 мл раствора гидрофобизатора в бензоле, отстаивали в течение 30 минут. Затем исследуемый материал раскладывали тонким слоем на подложке и сушили при комнатной температуре в течение суток до воздушно-сухого состояния. Перед испытанием исследуемый материал тщательно перемешивали.

Для анализа отбирали пробу определённой фракции в количестве 30 г. Пробу помещали в подготовленную сборку (рис.2).

Постоянную скорость подъёма воды (константа гидродинамического прибора) поддерживали равной 20 см/мин.

Время смачивания определялось от момента подачи воды в сборку из напорного сосуда до момента появления влажного пятна на поверхности кружка фильтровальной бумаги, покрывающего слой исследуемого материала.

Для каждого образца проводили три параллельных определения, по результатам которых вычисляли среднее арифметическое, округляемое до 1 с.

Для проведения дальнейших исследований нами были выбраны наиболее значимые факторы, влияющие на скорость заполнения пор в порошковом материале:

- дисперсность исследуемого материала;
- химический состав исследуемого материала.

Для исследований зависимости гидрофобных свойств материала от его дисперсности (см. рис.3) использовали диоксид кремния фракций 1,0 – 0,5 мм, 0,315 – 0,250 мм, ≤ 0,250 мм.

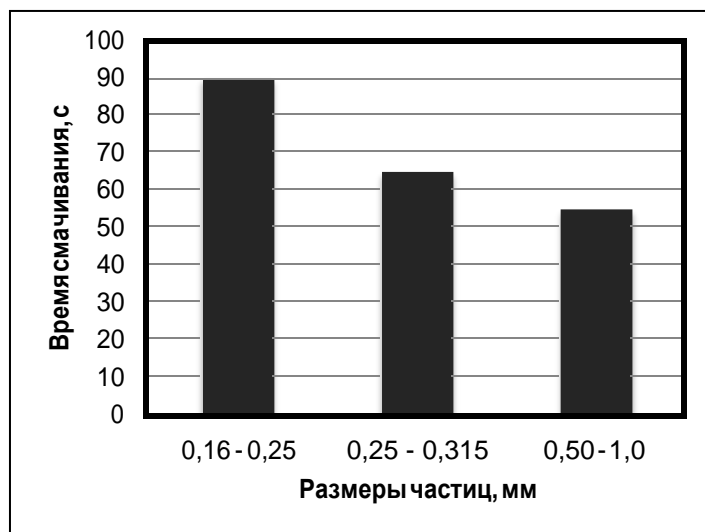


Рис.3 Зависимость времени смачивания песка от дисперсности

Как видно из диаграммы смачиваемость зависит от размера частиц исследуемого материала. Чем крупнее частицы, тем легче вода проникает в поры материала.

Дальнейшие исследования проводили с целью определения влияния гидрофобных добавок на смачиваемость порошковых материалов. Как было сказано ранее, в качестве гидрофобных добавок мы использовали полученные в результате пиролиза полиэтилентерефталата бензойную и терефталевую кислоты.

Для нанесения на частицы дисперсного материала нанопленок гидрофобизатора, последний растворяли в бензоле и полученным раствором обрабатывали дисперсный материал с последующей сушкой на воздухе (в вытяжном шкафу) при комнатной температуре.

Провели две серии экспериментов с диоксидом кремния фракции ≤ 0,250 мм.

В первом эксперименте диоксид кремния обрабатывали чистым бензолом (контрольная проба), а во втором – раствором гидрофобизатора в бензоле.

Результаты эксперимента представлены на диаграммах (рис.4, 5).

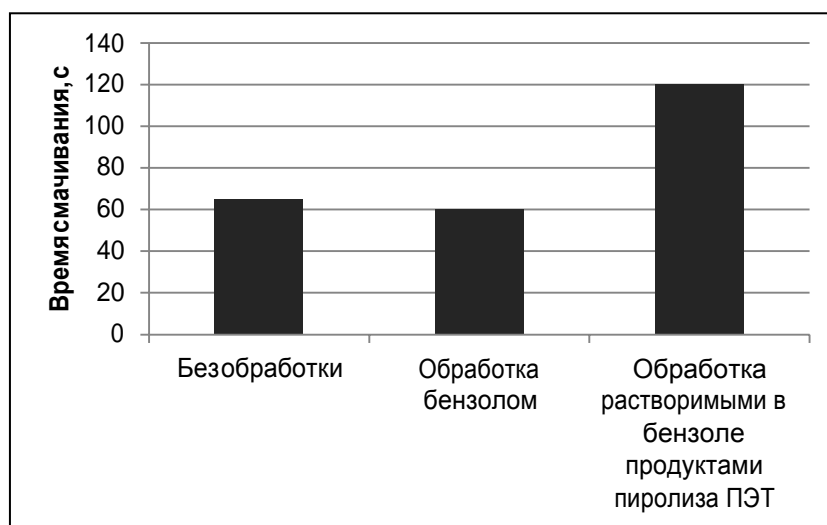


Рис.4 Зависимость времени смачивания песка от природы гидрофобизатора

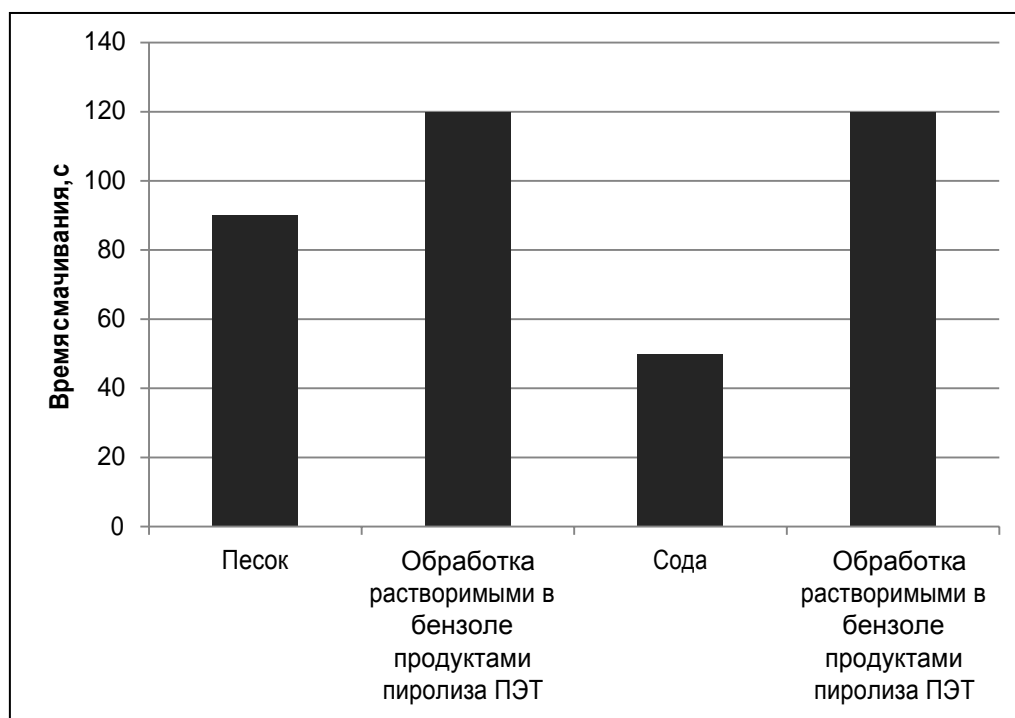


Рис.5 Зависимость времени смачивания от природы материала

Как видно из представленных на рисунках результатов, нанесение гидрофобизатора увеличивает время, необходимое для полного промокания порошкового материала в соответствии с ГОСТ 14839.13-2013 почти в два раза.

Незначительное уменьшение времени полного промокания порошкового материала после обработки чистым бензолом можно объяснить вымыванием жиров с поверхности указанного материала.

Выводы и перспективы дальнейших исследований. Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы. Смачиваемость зависит от размера частиц исследуемого материала. Чем крупнее частицы, тем легче вода проникает в поры материала. Нанесение на поверхность частиц сыпучего материала нанопленки гидрофобизатора значительно увеличивает время, необходимое для полного промокания порошкового материала. Показана возможность использования в качестве гидрофобизатора продукты пиролиза полиэтилентерефталата – бензойную и терефталевую кислоты.

Дальнейшие исследования планируется проводить, используя для гидрофобизации существующие огнегасящие порошковые составы, а также перспективные вновь разработанные.

Библиографический список

1. Артамонов А. Е. Применение гидрофобизирующих составов для водо- и грязеотталкивающей пропитки текстильных изделий на предприятиях химической чистки / А. Е. Артамонов // Траверс – Химия профессионалов, 2008 [Электронный ресурс].– Режим доступа: www.travers.su/pages/files/1267304816foborit_ya.doc (дата обращения: 02.02.2017).
2. Баратов А. Н. Огнетушащие порошковые составы / А.Н. Баратов, Л.П. Вогман – М.: Стройиздат, 1982. – 72 с.
3. Бобрышева С. Н. Технологические особенности обеспечения гидрофобности огнетушащих порошков / С. Н. Бобрышева, В. Б. Боднарук, Л. О. Кашлач, О. Г. Горовых // Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2008. – №2 (3). – С. 24-33.
4. ГОСТ 14839.13-2013. Вещества взрывчатые промышленные. Методы определения водоустойчивости. – Взамен ГОСТ 14839.13-69; введ. 2014-09-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 13с.
5. ГОСТ Р 53280.4-2009. Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования и методы испытаний. – Введ. 2009-02-18. – М.: Стандартинформ, 2009. – 13 с.
6. Керницкий В. И. Переработка отходов полиэтилентерефталата / В. И. Керницкий, Н. А. Жир // Полимерные материалы. – 2014. – №4. – С. 11-21.

7. Морозова Н. Н. Исследование гидрофобизации материалов пропиточными составами / Н. Н. Морозова, Л. М. Кузнецова, Т. Ф. Галлиев // Инновационная наука. – 2015. – №7. – С.48-50.

© А.В. Кипря, Ю.В. Манжос, Е.Л. Сокуренько, Д.А. Нестерова, 2017
Рецензент д-р техн. наук, проф. П.С. Паиковский
Статья поступила в редакцию 20.02.2017

POSSIBILITY OF USING PRODUCTS OF PROCESSING OF PLASTIC WASTE FOR IMPARTING WATER-REPELLING PROPERTIES OF EXTINGUISHING POWDER

Alexandr Vladimirovich Kipria, PhD in Chemistry,
Assistant Professor of the Chemical Technology of Fuel Department;
e-mail: alexandr-kiprya@yandex.ru;

Yurii Viktorovich Manzhos, PhD in Technical science,
Assistant Professor of the Chemical Technology of Fuel Department;
e-mail: u.manzhos@gmail.com,

Ekaterina Liudvigovna Sokurenko, e-mail: katerinka_dom75sok@mail.ru,
Senior Assistant of the Chemical Technology of Fuel Department;

Daria Alexandrovna Nesterova, e-mail: pashons26@gmail.com,
Student of Ecology and Chemical Technology Department;

Donetsk National Technical University

The article discusses the wettability of solids, it is determined the influence of various factors on their hydrophilic properties. It is overviewed requirements to extinguishing powder compositions. The detailed classification of repellents, which belong to the different classes of chemical compounds, is provided. The method for determining the wettability of powders is described in the text. The possibility of imparting water-repellent properties of powder materials by applying a thin hydrophobic film on the material particles is explored. It is proposed to use the products of low-temperature pyrolysis of household plastic waste as a repelling agent. It is given a method for thermal processing of PET waste.

Keywords: wettability; traceability; water repellent; pyrolysis; polyethylene terephthalate; extinguishing powder.