

# ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРИ ИХ ЛИКВИДАЦИИ

Г.М. Батракова, В.Н. Коротаев

*Представлены результаты исследования механизма и состава газовой фазы при термическом разложении образца композиционного материала на основе поли-*p*-фенилен-терефталамида и модифицированной эпоксидной смолы. В исследованиях использованы динамический термографический анализ и изотермический термографический анализ, совмещенный с гравиметрическим определением хлорсодержащих компонентов в летучих продуктах.*

В настоящее время для ликвидации крупногабаритных неразборных изделий и конструкций, выполненных из композиционных материалов, применяют методы механической дезинтеграции, захоронение и термическое обезвреживание. Композиционные материалы используют при изготовлении элементов конструкций автомобилей, речных судов, летательных аппаратов, ракетных двигателей, а также в качестве строительных материалов, аксессуаров индустрии отдыха и развлечений. Современные композиты состоят из двух или более компонентов (армирующей основы и связующего состава) и обладают особыми свойствами, отличными от исходных свойств составляющих их компонентов. Армирующие компоненты в виде волокон, жгутов и лент, изготовленных из органических, металлических, керамических материалов, связаны матрицей на основе полиэфиров, фенол-формальдегидных смол и других компаундов. Связующий состав обеспечивает равномерное распределение нагрузки между волокнами наполнителя и придает композиции жесткость. Наиболее широко применяются терморезистивные связующие (реактопласты или терморезистивные смолы), при нагревании которых происходят необратимые структурные и химические превращения [1].

Утилизация пришедших в негодность композиционных материалов *методом измельчения* характеризуется большим объемом образования дополнительных отходов, которые не всегда находят применение в качестве инертных наполнителей и вторичного сырья. При этом, уникальные свойства материалов конструкционного назначения, включая высокую удельную прочность, терморезистивность, устойчивость к агрессивным средам, хорошую адгезию с металлами огра-

ничивают использование механического измельчения.

*Метод захоронения* считается мало затратным, но в этом случае неразборные изделия или их части только перемещаются в пространстве без изменения своего состава. Учитывая высокую инертность материалов в неагрессивной среде, эти материалы могут подлежать повторному использованию с учетом энергетического и материального потенциала исходных составляющих композит.

Для материалов, характеризующихся высокой прочностью, устойчивостью к температурным воздействиям, неразъемными клеевыми соединениями, использование энергетического потенциала отходов является наиболее приемлемым способом их обезвреживания. В последнее время для утилизации отходов из композиционных материалов все большее развитие находят *термические методы*, в частности, пиролиз или коксование. Температурный интервал с максимумом  $600 \pm 30^\circ\text{C}$  относится к низкотемпературному пиролизу и характеризуется максимальным выходом твердого остатка и минимальным объемом газов с максимальной плотной сгорания. Основные экологические проблемы применения технологии пиролиза связаны с потерей тепла, удалением твердого остатка и шлака и обезвреживанием газообразных продуктов термического разложения полимеров [2,3]. Последнее требует обязательного оснащения установок термической деструкции композиционных материалов устройствами для очистки пылегазовых выбросов, оборудованием экологического контроля эмиссии загрязняющих веществ.

Нами проведены исследования образцов органопластика (ОП) на основе оганожугта – представителя композиционных материалов конструкционного назначения, имею-

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРИ ИХ ЛИКВИДАЦИИ

шего соотношения армирующей основы и связующего состава 60:40% масс. Армирующая основа ОП выполнена из органожгута и представляет ароматическое полиамидное волокно на основе поли-*n*-фенилен-терeftаламида, связующий состав – в виде модифицированной эпоксидной смолы (ЭДТ-10), титансодержащего отвердителя и хлорсодержащего структурирующего агента, наружное покрытие – композиция на основе эпоксидных смол.

Для изучения механизма и состава газовой фазы при термическом разложении ОП был использован дифференциальный термографический анализ. Информация, получаемая с помощью термического анализа и его сочетания с другими методами диагностики, позволила нам определить параметры состояния материала при нагревании, кинетику изменений, параметры для контроля эмиссии хлорсодержащих продуктов пиролиза. Дери-

ватографические исследования были проведены в 2 этапа.

Первый этап включал исследование характера термического разложения образцов ОП и материалов, составляющих его композицию (органожгут, модифицированное эпоксидное связующее) методом динамического термографического анализа.

На втором этапе исследовалась газовая фаза, в том числе количество хлорсодержащих компонентов в летучих продуктах пиролиза методом изотермического термографического анализа, совмещенного с гравиметрическим определением.

Термографический анализ образцов исследуемых материалов проводился на приборе Q-1500Д. Разложение проходило в инертной среде при скорости нагрева 10°С/мин. Характер термического разложения отражен на рис.1 и таблице 1.

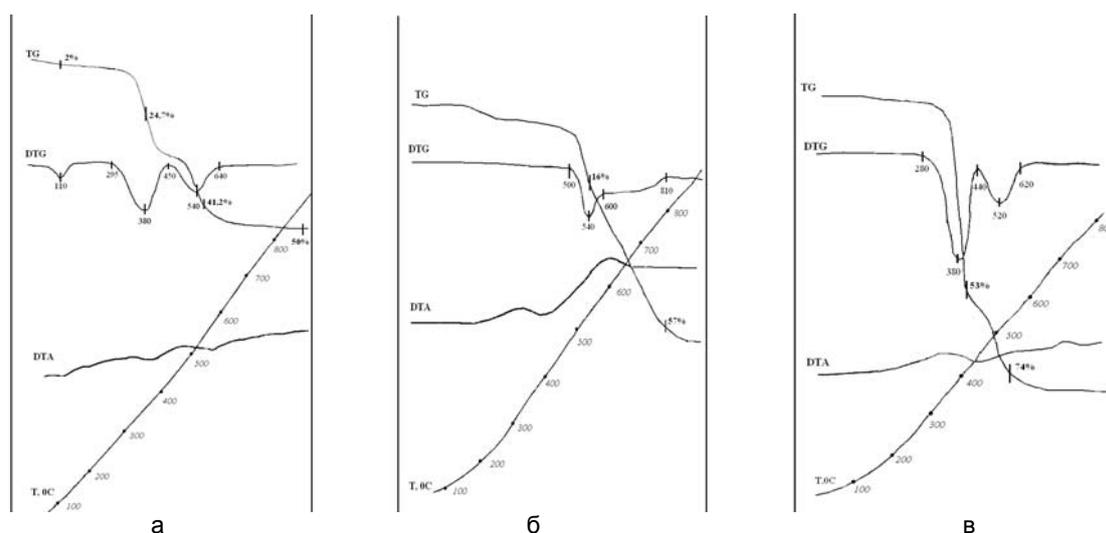


Рис. 1. Характер термического разложения образцов материала и его составляющих в среде гелия: а) образец органопластика; б) образец органожгута; в) образец эпоксидного связующего

Таблица 1

Образец	Число пиков разложения на кривой DTG	Изменение массы образца TG, %	Температурный интервал изменения массы на кривой DTG, °С		
			T <sub>нач</sub>	T <sub>макс</sub>	T <sub>конч</sub>
			УП	1	18
ОП	1	2	20	110	205
	2	24,7	295	380	450
	3	42	450	540	640
Органожгут	1	16	500	540	810
Связующий состав	1	53	280	380	440
	2	74	440	520	620

Разложение ОП в среде гелия протекало в несколько стадий, рис. 1: в интервале тем-

ператур от 20 до 150°С происходило выделение влаги с потерей 2 % массы образца; ос-

новное количество летучих компонентов выделялось в интервале температур 295-450°C/мин, а при более высоких температурах скорость потери массы снижалась до 42%, об этом свидетельствуют диаграммные кривые потери массы материала (TG) и кривая газовой выделения (DTG). Основное количество летучих компонентов выделялось в интервале температур 295 – 550°C, при более высоких температурах скорость потери массы снижалась.

Термическое разложение образца органоуглевода происходит при температуре выше 500°C. Потеря массы до 16 % наблюдалась при 540°C. Скорость потери массы при нагреве образца выше 600 °C мало изменяется во времени. При 810°C общая потеря массы исследуемого материала – 57%.

Анализ дериватограммы образца эпоксидного связующего показал, что разложение протекает при 280 – 440°C, максимальная потеря массы (53%) наблюдалась при 380°C, общая потеря массы образца составила 74%. Разложение материала сопровождается незначительным выделением теплоты.

Результаты первого этапа исследований показали, что при сравнении дериватограмм исследуемых образцов установлен интервал 280 – 450°C, в котором происходит разложение связующего состава, а при температурах 500 – 620°C – полиарамидных волокон. В условиях лабораторной установки на начальном этапе нагрева состав газовой смеси будет включать продукты разложения легкоплавких связующих составов (фенолформальдегидных и эпоксидных смол, клеев, растворителей, наружного защитного покрытия). Дальнейший нагрев и выдержка при максимальной температуре будут сопровождаться выделением газообразных продуктов обусловленных разложением композиций органоуглевода.

Исследование газовой фазы при термическом разложении ОП в опытной лабораторной установке показало следующее соотношение фаз продуктов пиролиза: влага - 1,9%; конденсирующаяся фаза - 29,5%; неконденсирующаяся фаза - 19,6%; твердый углеродный остаток (зола) - 49%. На предварительной стадии исследований был проведен контроль состава газов с помощью газоанализатора УГ-2.

Экспресс-контроль позволил определить наличие СО – свыше 120 мг/м<sup>3</sup> (6 ПДК<sub>рз</sub>) и Н<sub>2</sub>S – 3,6 мг/м<sup>3</sup> (в 450 раз превышает ПДК<sub>мр</sub> и в 10 ПДК<sub>рз</sub>). Тест, проведенный для выявления синильной кислоты (HCN) показал ее

присутствие с концентрацией до 4 мг/м<sup>3</sup> (13,3 ПДК<sub>рз</sub>). Тест на выявление фосгена (СОСl<sub>2</sub>) подтвердил его присутствие, наибольшее количество которого было обнаружено при 300°C и составляло 1,5 мг/м<sup>3</sup> (в 500 раз более ОБУВ и в 3 раза более ПДК<sub>рз</sub>).

Дальнейшие исследования включали идентификацию состава газовой фазы, выполненного методом хромато-масс-спектрометрического анализа. Отбор проб из лабораторной установки производили на два патрона для интервалов температур 200-400°C и 400-600°C. Для улавливания и концентрирования газообразных органических соединений использованы адсорбционные патроны, заполненные Тенакс GC. Удельная поверхность сорбента 20-30 м<sup>2</sup>\*г<sup>-1</sup> и средний размер пор 140 нм позволяют предположить, что в условиях лабораторного эксперимента созданы наилучшие условия для сорбции широкого спектра органических молекул, в том числе тяжелых органических компонентов, к которым относятся хлорпроизводные углеводороды.

Идентификация компонентов проведена по анализу фрагментации пиков масс-спектров. Установлено, что в начальный период нагрева ОП происходит выделение сложных элементарноорганических соединений, хлорсодержащих углеводородов, ароматических и гетероциклических структур. При дальнейшем прогреве материала преобладают структуры с конденсированными -С – С- связями, отмечается увеличение числа циклических структур, в том числе ароматических. Высокая стоимость анализа не позволила установить компонентный состав газовой фазы в более узких температурных интервалах деструкции ОП, но подтвердила наши предположения об изменении качественного состава продуктов при разных температурах.

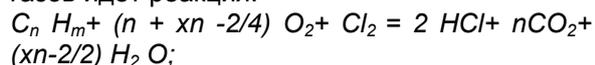
Для некоторых органических соединений в составе газовой фазы в настоящее время нет нормативных значений опасности для человека, но хорошо известно токсичное действие для классов обнаруженных соединений, – раздражение слизистых тканей, угнетение центральной нервной системы, поражение иммунной системы из-за куммулятивного эффекта и др. В связи с этим, особое внимание уделено способу обезвреживания отходящих газов, как на этапе лабораторных исследований, так и при обосновании системы очистки отходящих газов в проектной документации. Как правило, обезвреживание газовых смесей со сложным составом проводят путем интенсивного дожигания при тем-

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ  
КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ  
ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРИ ИХ ЛИКВИДАЦИИ

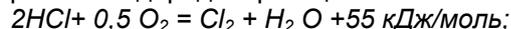
пературе 1100 – 1200<sup>0</sup>С, минимальном избытке воздуха  $\alpha_b = 1,05 - 1,1$  с образованием CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, соединений серы и др. [2,3]. Полное окисление органических продуктов и CO достигается при каталитическом окислении на циркониевой насадке. В связи с этим принято, что при соблюдении условий обезвреживания газов во всех блоках санитарной очистки наиболее опасным компонентом в составе эмиссии являются соединения хлора, в первую очередь хлористый водород.

Установлено, что основным материалом, поставляющим в газовой фазу хлорсодержащие соединения, является модифицированное связующее. Окисление органических соединений приведет к образованию HCl, это подтверждается тем, что:

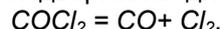
- при разложении органических соединений при температуре более 570<sup>0</sup>С сродство хлора к водороду выше, чем у кислорода, присутствующего в системе, в связи с этим во внутреннем объеме устройства дожигания газов идет реакция:



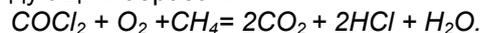
- во фронте пламени при горении хлорорганических соединений формируется хлористый водород по реакции Никона:



- при рабочих температурах процесса огневого обезвреживания фосген полностью подвергается диссоциации:

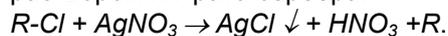


Газообразный хлор вступает в реакции с углеводородами с образованием хлористого водорода. В условии безокислительного пиролиза преобладают предельные и непредельные углеводороды. Полной диссоциации фосгена способствует отсутствие в продуктах горения оксида углерода. Разложение фосгена в присутствии метана происходит следующим образом:



Известно, что содержание молекулярного хлора и фосгена в продуктах сгорания органических соединений можно понизить при ведении процесса при температуре 800 – 1000<sup>0</sup>С.

Для изучения выделения хлорсодержащих компонентов при термическом разложении ОП был использован изотермический термографический анализ, совмещенный с методом гравиметрического анализа. Термографический анализ совмещен с измерением массы осадка, образующегося в реакции с раствором нитрата серебра:



Лабораторная установка с блоком для определения количества хлороводорода представлена на рис. 2. Исследуемый ОП измельчали, раскраивая до волокон органожгута, диаметром волокон составлял 25 - 30 микрон, что исключает влияние эффектов массопередачи и других физических процессов прогрева на материал на кинетику выделения летучих компонентов. Образец ОП массой 2,0 г помещался в платиновом тигле в лабораторную печь, в качестве эталона сравнения использован дисперсный оксид алюминия. Скорость нагрева 10<sup>0</sup>С/мин в инертной среде (He).

Показатели изменения массы образца определялись в температурных интервалах от 20 до 600<sup>0</sup>С с выдержкой нагрева при 250, 300, 380, 450, 500, 550 и 600С ± 5<sup>0</sup>С. Выдерживание образца при заданных температурах длилось 15-20 минут. Результаты термогравиметрических замеров представлены в таблице 2.

При нагревании образца выделение летучих продуктов происходило во внутренний объем печи (3), откуда по специальной отводной трубке (5) вместе с гелием, присутствующим в системе, поступали в поглотительный блок (11). Абсорбция хлорсодержащих продуктов происходила во внутреннем объеме поглотителя, заполненного 1% раствором AgNO<sub>3</sub>. Поглотительный сосуд термостатировался в водяной бане. По отводной трубке гелий и не прореагировавшие летучие компоненты удалялись. Конденсация спирта происходила в специальной ловушке (15), что позволяло возвращать спиртовой раствор в поглотительную систему.

Абсорбция летучих компонентов происходила в течение 15-20 мин, затем образованный хлопьевидный осадок отделялся от раствора, высушивался при температуре 110<sup>0</sup>С и взвешивался. В результате протекания реакции хлороводорода с ионами серебром происходит практически полное улавливание хлоридиона. Количество хлороводорода, содержащегося в летучих компонентах, эквивалентно образованному осадку AgCl:

$$nAgCl = m/M,$$

где m – масса осадка, мг; M – молекулярная масса AgCl.

Результаты проведенных экспериментов показаны в таблице 3.

Исследования газовой фазы, образующейся в процессе термической деструкции композиционного материала, позволили получить исходные данные для проектирования многоступенчатой схемы очистки газовых вы-

бросов и внести предложения по организации промышленного экологического контроля для опытно-промышленной установки пиролиза. Результатами исследований установлено, что нагрев образца от 450 до 550 °С сопровождается максимальным выделением хлороводорода, именно этот температурный диапазон рекомендован для контроля состава

газовой эмиссии. Экспериментально установленные значения использованы при моделировании зависимости массы выделяемого вещества от температуры во внутреннем объеме установки пиролиза и от скорости прогрева переменной толщины неразборной конструкции.

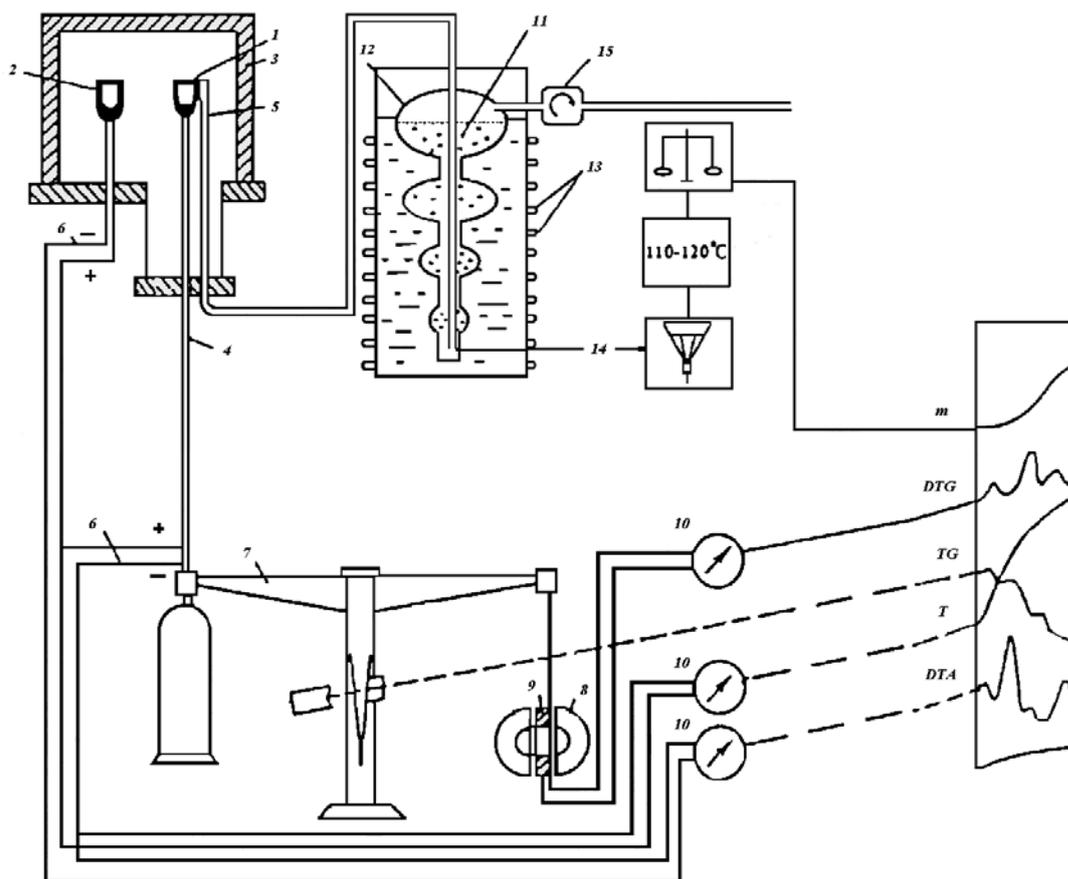


Рис. 2. Схема лабораторной установки для оценки количества связанного хлора в неконденсированной фазе при пиролизе ОП: 1 – исследуемый образец; 2 – эталон сравнения; 3 – печь; 4 – подача инертного газа; 5 – трубка для удаления летучих компонентов и транспортирующего газа; 6 – термопары; 7 – весы; 8 – постоянный магнит; 9 – катушка; 10 – самописцы; 11 – абсорбер со спиртовым раствором  $\text{AgNO}_3$ ; 12 – водяная баня; 13 – электронагрев; 14 – осадок  $\text{AgCl}$ ; 15 – ловушка паров спирта

Таблица 2

Характер терморазложения ОП при изотермическом нагреве

Температурный интервал, °С	Изменение массы TG, %	Температурный интервал изменения масс на кривой DTG, °С		
		$T_{\text{нач}}$	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{конч}}$
20 – 250 ± 5	4	20	110	200
20 – 300 ± 5	7	290	300	305
20 – 380 ± 2	18	290	350	380
20 – 450 ± 2	29	290	380	450
20 – 500 ± 2	36	450	480	500
20 – 550	41	450	540	550
20 – 600	43	450	550	595

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ  
 КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ  
 ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРИ ИХ ЛИКВИДАЦИИ

Таблица 3

Содержание хлора в летучих продуктах пиролиза ОП в условиях изотермического термографического анализа

Т, °С	Количество летучих, %	Среднее значение массы осадка AgCl, мг	Количество хлороводорода в пересчете на хлор, мг	Содержание хлора в образце ОП, %
250	4,5	0	0	0
300	8,0	1,5± 0,14	0,37	0,018
380	21,0	12,3± 0,8	3,04	0,152
450	29,0	19,2± 0,88	4,75	0,23
500	36,0	23,1± 0,97	5,72	0,28
550	43,0	26,9± 1,48	6,66	0,33
600	41,0	26,8± 1,52	6,63	0,33
630	41,0	26,0 ± 0,86	6,44	0,32

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по композиционным материалам в 2-х кн. / Пер с англ. - М.: Машиностроение, 1988. — 447с.

2. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. - М.: Химия, 1990. – 301 с.

3. Пальгунов П.П. Утилизация промышленных отходов. - М.: Стройиздат, 1990. — 347 с.