

Утилизация отработанных катализаторов для уменьшения экологических рисков в производстве изоляционных материалов

А.Ф. Кемалов

д.т.н., ведущий научный сотрудник, профессор,
заведующий кафедрой¹
kemalov@mail.ru

Р.А. Кемалов

к.т.н., старший научный сотрудник, доцент¹
kemalov.ruslan@gmail.com

¹Кафедра высококачественных нефтей и природных битумов, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия

Приведены результаты исследований по пассивации ИМ-2201 и использованию в дальнейшем в составе изоляционных материалов.

Материалы и методы

Физико-механические свойства битумных изоляционных материалов, катализ, экологический мониторинг, утилизация, изоляционные материалы, трубопроводы.

Ключевые слова

пленкообразующие вещества, нефтехимия, отработанные катализаторы, термопластичные смолы, пигменты, физико-механические свойства покрытий

Известно, что одним из общепринятых способов улучшения физико-механических свойств тугоплавких битумов является их пигментирование, то есть введение в состав битумного изоляционного материала (БИМ) металлических включений переменной валентности с целью интенсификации процесса их отверждения [1, 2, 3, 4].

Пигменты наполняют органические покрытия (Пк) и придают им цвет, непрозрачность — «укрывистость», увеличивают твердость, атмосферостойкость, улучшают защитные, декоративные и другие свойства. Таким образом, в зависимости от назначения Пк, условий его эксплуатации, планируемого срока службы, методов нанесения и отверждения производится выбор пигментов, наполнителей или красителей, в соответствии с физико-химическими свойствами пленкообразующей композиции: химическая совместимость; адсорбционное соответствие; термическая стойкость и стойкость к излучению; цвет пигментов; экономические соображения; количественное соотношение.

Объектом исследования с точки зрения возможности использования в качестве наполнителя-наполнителя служит отработанный хром-алюминиевый катализатор ИМ-2201, выпускаемый по требованиям ТУ 38.103544-89. Предпосылкой для этого явилось наличие в его составе некоторого количества

соединений Cr^{4+} , являющегося, как известно, действующим началом хроматных противокоррозионных пигментов. Химический состав ИМ-2201, % мас.: Al_2O_3 — 73,6; Cr_2O_3 — 17,8; SiO_2 — 4,6; CrO_3 — 1,0; K_2O — 0,7; Fe_2O_3 — 0,3; H_2O — 2,0.

Установлено [3, 4], что с увеличением температуры размягчения (Траз) битума выше 100–110°C нарушается плотность упаковки наполнителя в объеме Пк. Это происходит за счет взаимного перекрывания частиц наполнителя с асфальтенами, что вызывает интенсивную коррозию металла во времени. Таким образом, в Пк необходимо создавать оптимальное объемное наполнение и использовать наполнители с дисперсностью порядка 20–30 мкм, при которых достигаются высокие деформационно-прочностные свойства с низкими внутренними напряжениями, не вызывающих разрушения Пк.

Для создания БИМ необходимо проведение расчета объемного содержания наполнителя (ОСП) с учетом плотности наполнителя и пленкообразователя. Плотность пленкообразователя равна 1, а плотность наполнителя находим по методике [5]. Плотность наполнителя равна:

$$\rho = 0,8810(49,6055 - 18,3396) / [(61,8700 - 18,3396) - (84,8359 - 49,6055)];$$

$$\rho = 3,3 \text{ г/см}^3$$

Большое значение при достижении оптимальных физико-механических характеристик Пк имеет содержание в них наполнителя. Обычно при разработке изоляционных композиций оперируют значениями ОСП. Основой разработки БИМ является критическое объемное содержание наполнителя (КОСП) в изоляционной пленке, при котором пространство между максимально плотно упакованными частицами заполнено пленкообразователем. Определение этой величины является основой расчета рецептур наполненных БИМ. Для оценки КОСП применяют методы, основанные на исследовании зависимостей эксплуатационных характеристик Пк от степени наполнения. Как правило, превышение величины КОСП приводит к возникновению в объеме изоляционной пленки дефектов в виде полостей, заполненных воздухом и следствием этого ухудшение физико-механических характеристик Пк. Следует отметить, что причиной образования дефектов пленок служат как упаковка частиц наполнителей в объеме пленкообразующего, так и их полидисперсность, влияющая на основные эксплуатационные характеристики БИМ. В частности, полидисперсность влияет на чистоту цвета наполнителя, агрегативную устойчивость суспензий, упаковку частиц наполнителя в составе БИМ. Таким образом, в Пк необходимо создавать оптимальное объемное наполнение и использовать наполнители с оптимальной дисперсностью, при которых достигаются высокие деформационно-прочностные



Рис. 1 — График зависимости дисперсности от времени

ОСП/ выдержка, сутки	Твердость ГОСТ 5233-89 (ISO 1522-73), усл. ед.		Изгиб ГОСТ Р 50500-93, баллы		Адгезия ISO 4626, кгс/см ²		Твердость ISO 15184, баллы		Адгезия ГОСТ 31149-2014, баллы	
	3	7	3	7	3	7	3	7	3	7
0,69	0,3779	0,4488	3	7	4	0	0	0	1	1
0,52	0,4128	0,4345	2	5	6	2	0	0	1	1
0,34	0,4535	0,4431	1	1	7	4	2	2	1	1
0,2	0,2384	0,3369	1	1	9	5	5	5	1	1
0,1	0,1047	0,1786	1	1	12	7	5	5	1	1

Таб. 1 — Деформационно-прочностные свойства наполненных БИМ

свойства при сравнительно низких внутренних напряжениях.

Основываясь научно-прикладными аспектами [6] создания наполненных защитных дисперсных материалов, процесс диспергирования частиц наполнителя ИМ-2201 (рис.1) характеризуется значительной продолжительностью в отличие от известных противокоррозионных пигментов (диоксид титана, алюминиевая пудра и т. д.), в виду сложного многокомпонентного химического состава наполнителя.

Испытания деформационно-прочностных свойств БИМ проводились на 3 и 7 сутки со дня нанесения, полученные результаты приведены в таб. 1.

Анализ деформационно-прочностных свойств свидетельствует, что повышаются адгезия и твердость (до ОСП 0,34 ед).

Для оценки электрохимических характеристик полученных БИМ проведены измерения электродных потенциалов металлических подложек, на которые были нанесены образцы БИМ. Результаты ускоренных испытаний наполненных БИМ (таб.2) по оценке интенсивности электрохимической коррозии свидетельствуют о том, что превалирует катодная реакция ионизации металла над анодной реакцией. Это подтверждается тем, что значения плотности тока находятся в положительной области, что приведет к увеличению скорости коррозии. Объяснением полученных результатов исследований может послужить тот факт, что пленкообразующая система наполненного БИМ является сильным окислителем вследствие высокого содержания порошка ИМ-2201. Таким образом, необходимо заключить о необходимости дополнительной модификации пленкообразующего материала ингибиторами антиокислительного характера, применение которых позволит избежать в дальнейшем окислительной активности. В роли таких могут выступать различные классы пленкообразующих систем термоэластопластов (ТЭП). В этой связи разнообразие применяемых наполнителей [6, 7] в составе БИМ обусловлено решением двух основных задач: 1) возможности использования наполненных БИМ в различных климатических условиях и механических нагрузках; 2) необходимостью декоративного оформления окрашиваемых поверхностей.

Вместе с этим композиционные БИМ, модифицированные ингибированными ТЭП, наряду с повышением оптических свойств обеспечивают увеличение изолирующей способности, уменьшение внутренних напряжений модуля упругости в Пк, а также увеличение адгезионно-прочностных свойств на металлических и железобетонных поверхностях. Одним из путей усиления межфазной адгезии в наполненных Пк является модифицирование поверхности дисперсной фазы. При выборе модификатора следует исходить из того, что он должен обладать высокими показателями физико-химического сродства как к поверхности дисперсной фазы, так и к пленкообразующему материалу [8]. Вместе с тем важно учитывать необходимость термодинамической совместимости, то есть близости параметров растворимости компонентов битума (14,3–29,3 (МДж/м³)^{0,5}). Анализ результатов проводимых исследовательских работ, позволили выбрать ТЭП для БИМ с параметром растворимости, равным 18 ((МДж/м³)^{0,5}), Пк на основе

которого отличаются высокой твердостью и прочностью. Сопоставление параметров растворимости позволяет прогнозировать хорошую совместимость ТЭП с ароматическими мальтенами.

Твердость полученных Пк составляет 0,12 усл. ед., адгезия и прочность Пк при изгибе сохраняются на высоком уровне и характеризуются 1 балл и 1 мм соответственно. При создании современных БИМ ставится задача модификации битумов ТЭП-полимерами с целью получения композиционного материала с преобладающими свойствами полимера. Как правило, это хорошая прочность, широкий интервал рабочих температур, высокая химическая стойкость, низкая электропроводность, хорошие гидроизоляционные свойства, стойкость к действию климатических факторов. Кроме этих свойств эластомеры придают композициям способность к большим эластическим деформациям. Наиболее широко распространенными материалов являются эластомеры — атактический полипропилен (АПП), дивинил стирольный термоэластопласт (ДСТ). Исходя из этого, при физико-химической модификации битумных Пк были использованы АПП, ДСТ, а также побочные продукты нефтехимии — полициклопентадиен (ПЦПД) и низкомолекулярный СЭВа (НМС). По физико-химическим характеристикам АПП относится к термопластам, материалы с высокой теплоустойчивостью от -15 до +130°C и повышенной солнечной радиацией. ПЦПД являются побочным продуктом производства изопрена, который содержит двойные связи и выступает в реакции диенового синтеза, а полученные БИМ способны к отверждению по реакции окислительной полимеризации. Отходы СЭВа образуются при его получении и композиций на его основе могут быть использованы для изготовления различных изделий технического назначения, а также клеевых композиций. Технология совмещения битума с полимерами зависит не только от вида и группы полимера, но также от состояния битума (расплав, эмульсия, раствор) и его вязкости. От выбора способа зависят технологические режимы получения композиций. Вид полимера и битума определяет их структуру в процессе совмещения, степень дисперсности, а, следовательно, структуру получения композиции, ее однородность и

время, необходимое для получения однородной композиции при данных условиях совмещения (температура и направление сдвига). С этой целью были определены температуры, при которых происходит полное растворение всех вводимых компонентов в ксилоле.

Исходя из результатов раннее проведенных исследований, направленных на изучение совмещения битума и эффективных полимерных пластификаторов ДСТ и НМС, определены условия введения и температуры полного растворения полимеров в ксилоле. Исходя из этого приготовлены растворы, состоящие из ТЭП и ароматических растворителей, в которые дозировались полимеры НМС и ДСТ

Совмещение битума с полученными растворами при участии ДСТ показало следующее: при 2–4% мас. полимера в растворителе с участием 8% мас. ТЭП полимерный раствор обладает хорошей совместимостью с битумом. Визуальная оценка приготовленных образцов БИМ свидетельствует о том, что при введении низкомолекулярных ТЭП более 6% мас. происходит обеднение пленкообразователя наполненного БИМ. Известно, что для придания модифицированному битуму свойств полимерного материала, необходимо образование в БИМ пространственной каркасной сетки полимера, что возможно при критической концентрации структурообразования (ККС). Модификацию битума полимерами можно охарактеризовать двумя критическими концентрациями структурообразования полимера в битуме — нижней и верхней. При малых концентрациях полимерного модификатора в битуме превалируют силы отталкивания. По достижении нижней критической концентрации структурообразования наблюдается равенство сил отталкивания и притяжения. Дальнейшее увеличение концентрации полимера в системе (в нашем случае более 2%) приводит к сближению частиц дисперсной фазы вследствие преобладания сил притяжения. Используя результаты проведенных исследований физического модифицирования БИМ вышеуказанными ТЭП, определена ККС, то есть при введении до 2% полимера в состав тугоплавкого битума происходит усиление основных физико-механических свойств — твердости и

ОСП / выдержка, сутки	Продолжительность диспергирования, мин							
	0	60	90	120	150	180	210	240
	3 / 7	3 / 7	3 / 7	3 / 7	3 / 7	3 / 7	3 / 7	3 / 7
	Плотность тока, мВ							
0,69	197/132	196/106	192/103	192/88	199/82	188/75	184/69	169/58
0,52	103/113	92/106	92/104	76/96	77/94	69/94	66/94	54/92
0,34	116/133	191/92	110/86	104/73	103/67	96/66	89/64	82/64
0,2	69/98	106/133	106/132	100/118	98/117	93/114	91/108	88/106
0,1	119/116	133/118	133/119	128/108	129/106	128/104	126/102	126/101

Таб. 2 — Электрохимические исследования наполненных БИМ

Наименование полимера	Содержание в полимерном растворе, %мас.	Температура полного растворения полимера, °C
ДСТ	2 / 4 / 6	41,5 / 44 / 46,2
АПП	2 / 5 / 6	33 / 36,2 / 36,2
НМС	2 / 4 / 6	45,7 / 49 / 55,5
ПЦПД	2 / 4 / 6	85

Таб. 3 — Влияние температуры полного растворения на содержание полимера

адгезионно-прочностных свойств, не изменяя гидрофобность материала.

Итоги

Полученные данные свидетельствуют о том, что проведенные ускоренные испытания электрохимического процесса у пигментированных БИМ превалирует катодная реакция ионизации металла над анодной. Это подтверждается тем, что значения плотности тока находятся в положительной области, что приведет к увеличению скорости коррозии. Объяснением полученных результатов исследований может послужить тот факт, что пленкообразующая система пигментированного БИМ является сильным окислителем вследствие высокого содержания порошка ИМ-2201. Таким образом, необходимо заключить о дополнительной модификации пленкообразующего материала ингибиторами антиокислительного характера, применение которых позволит избежать в дальнейшем окислительной активности

Выводы

В данной работе разнообразие применяемых

наполнителей в составе БИМ обусловлено решением двух основных задач:

- 1) возможности использования наполненных БИМ в различных климатических условиях и механических нагрузках;
- 2) необходимостью декоративного оформления окрашиваемых поверхностей. Так, модифицирование БИМ наряду с повышением оптических свойств покрытий приводит к увеличению изолирующей способности, внутренних напряжений, модуля упругости, а также адгезионно-прочностных свойств.

Список используемой литературы

1. Кемалов Р.А. Микронизация каталитических систем при получении битумных изоляционных материалов для защиты магистральных трубопроводов // Нефтяное хозяйство. 2014. №4. С. 100–104.
2. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Степин С.Н., Дияров И.Н. Пигментирование битумполимерного лакокрасочного материала порошком окатышей // Наука и технология углеводородов. 2003. №2. С.65–67.
3. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Ганиева

Т.Ф., Фахрутдинов Р.З. Улучшение свойств лакового специального битума на стадии его получения // Химия технологии топлив и масел. 2003. №5. С.15–17.

4. Кемалов, Р.А. Кемалов А.Ф. Пигментированные битумные изоляционные лакокрасочные материалы: состав, свойства, применение // Экспозиция Нефть Газ. 2009. №1. С. 14–16.
5. Кемалов, Р.А. Кемалов А.Ф. Пигментированные битумные изоляционные материалы на основе природных битумов // Экспозиция Нефть Газ. 2012. №5. С. 95–99.
6. Кемалов Р.А. Кемалов А.Ф. Научно-практические аспекты процессов коррозии и способов защиты. Казань: КГТУ. 2008. 280 с.
7. Кемалов Р.А. Кемалов А.Ф. Защитные лакокрасочные покрытия на основе продуктов нефтехимического сырья. Казань: КГТУ. 2008. 178 с.
8. Кемалов, А.Ф. Кемалов А.Ф. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем. Казань: КГТУ. 2008. 472 с.

ENGLISH

ECOLOGY

Utilization of fulfilled catalysts to reduce ecological hazards during isolation materials production

UDC 504.06

Authors:

Ruslan A. Kemalov — candidate of Technical Sciences, senior research associate, associate professor¹; kemalov.ruslan@gmail.com

Alim F. Kemalov — doctor of Engineering, leading researcher, professor, head of the department¹; kemalov@mail.ru

¹Department of high-viscosity oil and the natural bitumens, Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

Abstract

Results of researches on passivation by IM-2201 and to use as a part of insulating materials are given further.

Materials and methods

Physic mechanical properties of bituminous insulating materials, catalysis, ecological monitoring, utilization, insulating materials, pipe-line.

Results

The obtained data testify that the carried-out accelerated tests of electrochemical process at pigmented BIM cathodic reaction of ionization of metal over the anode prevails. It is confirmed

by that values of density of current are in positive area that will lead to increase in speed of corrosion. As an explanation of the received results of researches can serve that fact that the film-forming system of pigmented BIM is a strong oxidizer owing to the high content of powder IM 2201. Thus, it is necessary to conclude about additional modification of film-forming material inhibitors of anti-oxidizing character which application will allow to avoid further oxidizing activity.

Conclusions

In this work a variety of the applied fillers as a part of BIM is caused by the solution of two main objectives:

- 1) possibilities of use of the filled BIM in various climatic conditions and mechanical loadings;
- 2) need of decorative registration of the painted surfaces. So modifying of BIM along with increase of optical properties of coverings leads to increase in the isolating ability, the internal tension, the elasticity module, and also adhesive and strength properties.

Keywords

film-forming substances, petrochemistry, fulfilled catalysts, thermoplastic pitches, pigments, physic mechanical properties of coverings

References

1. Kemalov R.A. *Mikronizatsiya kataliticheskikh sistem pri poluchenii bitumnykh izolyatsionnykh materialov dlya zashchity magistral'nykh truboprovodov* [Micronization of catalytic systems when receiving bituminous insulating materials for protection of the main pipelines]. Oil industry, 2014, issue 4, pp. 100–104.
2. Kemalov R.A., Kemalov A.F., Stepin S.N., Diyarov I.N. *Pigmentirovanie bitum-polimernogo lakokrasochnogo materiala poroshkom okatyshey* [Pigmentation bitumen polymeric paintwork material powder of pellets]. *Nauka i tekhnologiya uglevodorodov*, 2003. Issue 2, pp. 65–67.
3. Kemalov R.A., Kemalov A.F., Ganieva T.F., Fakhrutdinov R.Z. *Uluchshenie svoystv lakovogo spetsial'nogo bituma na stadii ego polucheniya* [Improvement the varnish special bitumen properties at a stage of its receiving]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2003, issue 5, pp. 15–17.
4. Kemalov, R.A. Kemalov A.F. *Pigmentirovannye bitumnye izolyatsionnye lakokrasochnye materialy: sostav, svoystva, primeneniye* [Pigmented bituminous insulating paints and varnishes: structure, properties, application]. *Exposition Oil Gas*, 2009, issue 1, pp. 14–16.
5. Kemalov, R.A. Kemalov A.F. *Pigmentirovannye bitumnye izolyatsionnye materialy na osnove prirodnnykh bitumov* [Pigmented bituminous insulating materials on the basis of natural bitumens]. *Exposition Oil Gas*, 2012, issue 5, pp. 95–99.
6. Kemalov R.A. Kemalov A.F. *Nauchno-prakticheskie aspekty protsessov korrozii i sposobov zashchity* [Scientific practical aspects of corrosion processes and ways of protection]. Kazan: Kazan State Technology University, 2008, 280 p.
7. Kemalov R.A. Kemalov A.F. *Zashchitnye lakokrasochnye pokrytiya na osnove produktov neftekhimicheskogo syr'ya* [Protective paint and varnish coverings on the basis of products of petrochemical raw materials]. Kazan: Kazan State Technology University, 2008, 178 p.
8. Kemalov, A.F. Kemalov A.F. *Nauchno-prakticheskie osnovy fiziko-khimicheskoy mekhaniki i statisticheskogo analiza dispersnykh sistem* [Scientific and practical bases of physical and chemical mechanics and statistical analysis of disperse systems]. Kazan: Kazan State Technology University, 2008, 472 p.