

УДК 629.7.023.226

А.В. Истомин¹, С.Г. Колышев¹**ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-97-104

Проведен анализ отходов, образующихся в процессе производства высокотемпературной волокнистой теплоизоляции. Представлен способ переработки отходов с минимальным количеством технологических этапов. Оценены структура и механические характеристики полученного материала. Проведены натурные испытания материала при воздействии высокоэнтальпийного потока пламени пропан-кислородной горелки. Полученный материал пригоден для производства футеровки печей, термостойких подложек и контейнеров, пламяотсекающих экранов.

Ключевые слова: отходы производства, вторичное сырье, оксид циркония, высокотемпературные волокна, термообработка, теплозащитные материалы.

A.V. Istomin¹, S.G. Kolyshev¹**PROCESSING OF WASTES HIGH-TEMPERATURE
HEAT-PROTECTIVE MATERIAL**

The assessment of waste generated during the production of high-temperature fiber insulation. A method of waste processing with a minimum number of technological stages is presented. The structure and mechanical characteristics of the obtained material are estimated. Full-scale tests of the material under the influence of high-enthalpy flame flow of propane-oxygen burner were carried out. The resulting material is suitable for the production of furnace linings, heat-resistant substrates and containers, flame screens.

Keywords: production waste, secondary raw material, zirconium oxide, high-temperature fibers, heat treatment, heat-protective materials.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

С ростом промышленного производства и переходом на более производительные технологические процессы (с применением высоких температур) возрастает потребность в создании высокоэффективных теплозащитных систем как для производственного оборудования, так и для систем управления. Такой подход практикуется как в гражданской (нефтегазовая, химическая, металлургическая, энергетическая, транспортная и многие другие отрасли), так и в военной сферах промышленности [1–7]. Защита от теплового потока особенно актуальна в области авиационной техники. В процессе эксплуатации изделия авиационного назначения возникает ряд трудностей, связанных с разогревом элементов конструкции и электроники от камеры сгорания двигателя или вследствие трения о воздух при движении на больших скоростях. Для снижения тепловой нагрузки в производстве современной летательной техники широко применяют теплозащитные и теплоизоляционные материалы [8–12], которые можно разделить на жесткие и гибкие [5].

Среди высокотемпературных теплозащитных материалов, способных работать длительное время в окисляющей атмосфере при высоких температурах, наибольшее применение находят материалы на основе оксида алюминия и твердых растворов оксидов алюминия, кремния и других элементов [13]. Многими предприятиями и научными группами ведутся активные исследования по разработке технологии получения теплозащитных материалов на основе оксидов циркония и гафния. Разрабатываемые материалы обладают термостойкостью >2000 °С и находят применение в перспективных энергетических установках (магнетогидродинамических генераторах, турбореактивных установках), ракетно-космической и авиационной промышленности для создания летательных аппаратов нового поколения.

С ростом объемов производства и ассортимента теплоизоляционных материалов на основе высокотемпературных оксидных волокон увеличивается количество промышленных отходов.

Промышленными отходами принято считать вещества, материалы и изделия, образовавшиеся на разных этапах производственного процесса и не пригодные к последующему использованию для получения продукции в рамках применяемого технологического процесса. Выделяют следующие виды отходов:

- возвратные отходы;
- вторсырье;
- невозвратные отходы [14].

Для лучшего понимания проблемы переработки отходов рассмотрим один из важнейших этапов – разделение отходов – на примере вторичной переработки высокомолекулярных соединений. В современном мире основным источником загрязнения можно считать бездумное использование полимерных материалов [15]. Второй этап использования таких отходов начинается с измельчения и очистки от примесей: смазочных материалов и прочих антиадгезивов, минеральных примесей и металлов. Вторичная переработка отходов затруднена из-за большого ассортимента высокомолекулярных соединений, их различной природы и недостаточной совместимости между собой, что не позволяет проводить совместную переработку исходного сырья с получением продуктов надлежащего качества. Таким образом, самым трудным при повторном использовании материалов является достаточно сложный процесс их сортировки. В настоящее время эта проблема решается несколькими способами [16]:

- отдельный сбор отходов;
- ручное разделение отходов в пунктах приема;
- сепарирование отходов по плотностям (флотация и аэросепарация);
- электростатические методы разделения;
- ИК-спектроскопия для идентификации и разделения отходов;
- ультразвуковая и рентгеновская сепарация отходов.

Применение отдельных способов разделения в подавляющем большинстве случаев является недостаточным и малоэффективным. Осуществляя многоступенчатую очистку – начиная от отдельного сбора отходов и заканчивая высокоэффективными спектральными методами, возможно добиться практически стопроцентного разделения. Однако, такая сложная система сепарации достаточно дорога и не всегда целесообразна. В большинстве случаев применение классических методов разделения (ручного разделения сырья, флотационных и электростатических методов) позволяет добиться удовлетворительных результатов. Применяя подобный комплекс способов сепарирования, достигают чистоты полимерной крошки на уровне 98% [16], что вполне достаточно для изготовления изделий бытового назначения надлежащего качества. Перечисленные методы разделения отходов пригодны не только для высокомолекулярных соединений.

Во ФГУП «ВИАМ» организовано производство высокотемпературного оксидного волокна по золь-гель технологии с применением хлорсодержащих солей металлов и теплозащитных материалов на основе получаемого волокна [17].

Процесс получения высокотемпературного волокна состоит из нескольких стадий. Основой для производства волокон является водный формовочный раствор, состоящий из смеси волокнообразующего полимера (поливинилового спирта или поливинилпирролидона) и растворов солей, где катионами являются алюминий, цирконий или гафний. Подготовленный формовочный раствор поступает на стадию аэродинамического формования волокна. Под действием воздушных потоков, вытекающих из капилляров формовочного устройства раствор, вытягивается в тонкие струи, затвердевает в процессе удаления воды и формирует волокно, состоящее из волокнообразующего полимера с включениями неорганических солей. На заключительной стадии необходимо избавиться волокно от составляющих органической природы и сформировать термодинамически стабильную оксидную форму металла. Такой процесс возможен при длительной, многостадийной термообработке свежесформованного волокна при температурах от 400 до 1400 °С. Конкретный температурный и временной режим обработки зависит от используемого металла или смеси металлов и конечной кристаллической формы, получаемого оксидного волокна. Такой длительный и многостадийный технологический цикл невозможен без потерь сырья и полуфабрикатов.

В данной работе было необходимо найти наиболее эффективный метод переработки возвратных отходов без применения специализированного оборудования. Для решения поставленной задачи провели анализ отходов, образующихся в процессе производства тугоплавких оксидных волокон и теплозащитных материалов на их основе. Выделены три основных источника образования отходов:

- безвозвратные отходы хлороводорода, образующиеся в процессе термообработки свежесформованного волокна;
- возвратные отходы со стадии получения высокотемпературных оксидных волокон;
- возвратные отходы со стадии получения теплозащитных материалов.

Для понимания способов переработки отходов необходимо подробнее рассмотреть основные стадии технологического процесса получения высокотемпературных оксидных волокон и теплозащитных материалов на их основе, а также провести анализ отходов, образующихся в процессе производства.

Безвозвратные отходы хлороводорода образуются на стадии первичной термообработки свежесформованного волокна, состоящего из волокнообразующего полимера (поливинилового спирта или поливинилпирролидона) и оксихлорида металла (алюминия, циркония, гафния). Источником хлороводорода является соль металла, разрушающаяся под действием высоких температур.

Для утилизации образующейся кислоты производственная линия оснащена абсорбером, в котором происходит нейтрализация раствором гидроксида натрия выделяющихся продуктов разложения прекурсоров оксидных волокон. Продукт нейтрализации – раствор хлорида натрия – может быть утилизирован без дополнительной подготовки.

Возвратные отходы образуются на стадиях получения оксидного волокна и изготовления теплозащитных материалов. Сложность в переработке таких материалов заключается в неоднородности их состава и структуры. Отходы представляют собой разрозненные куски оксидного волокна, обрезки гибких теплоизоляционных материалов с включениями связующего, фрагменты жестких волокнистых теплоизоляционных материалов. Неоднородность материалов диктует условия переработки: сортировку, очистку от связующего, измельчение, для чего необходимо применение специализированного оборудования. Количество образующихся отходов при производстве 1 кг волокна или теплозащитного материала представлено в таблице.

**Отходы, образующиеся при производстве
высокотемпературного волокна и теплозащитного материала**

Тип отходов	Стадия технического процесса образования отходов	Агрегатное состояние отходов	Количество отходов, г	Метод переработки отходов
Безвозвратные	Термообработка свежесформованного волокна	Газообразный продукт	~250	Нейтрализация раствором гидроксида натрия в абсорберах и утилизация образующегося хлорида натрия
Возвратные	Получение высокотемпературного оксидного волокна	Жесткие и гибкие волокнистые теплоизоляционные материалы	25–30	Изготовление термостойких изделий
	Изготовление теплозащитных материалов		25–50	

В связи с различной структурой материала и его загрязненностью органическим связующим изготовление из него гибких волокнистых теплозащитных материалов крайне затруднительно. Для переработки образующихся отходов предложен метод получения высокоплотных термостойких материалов из отходов производства высокотемпературного оксидного волокна и теплозащитных материалов на их основе.

Материалы и методы

Вторичной переработке подвергали отходы, образующиеся в процессе получения высокотемпературного волокна на основе оксида циркония и различных теплозащитных материалов. Метод состоит из следующих операций: сортировка отходов, аппретирование оксидного материала, сушка полуфабриката, прессование и спекание заготовки.

Цель авторов данной статьи – разработка технологии переработки отходов с минимально возможным количеством технологических этапов и, как следствие, уменьшение затрат на изготовление материала. По этой причине основной стадией процесса является сортировка отходов, которая определяет дальнейший способ переработки сырья. В процессе получения высокотемпературного волокна и теплозащитных материалов образуются следующие возвратные отходы: гибкие волокнистые, жесткие низкоплотные и высокоплотные материалы. Первые два типа материалов образуют основную долю (~80%) образующихся отходов. Переработка гибких и низкоплотных материалов не требует дополнительной стадии измельчения, поэтому далее будет рассмотрена технология переработки именно первой группы отходов.

Второй стадией переработки является аппретирование и введение полимерного связующего в оксидное сырье. В качестве аппрета возможно применение поливинилового спирта или карбоксиметилцеллюлозы. Нанесение полимера осуществляли из водного раствора в количестве не более 0,5% от массы волокна (гидромодуль равен 5). Для гомогенизации пульпы использовали верхнеприводную мешалку, продолжительность приготовления пульпы составляла не более 10 мин.

Подготовленное сырье сушили при температуре 110–120 °С до постоянной массы, периодически перемешивая. После сушки получен гранулированный сыпучий материал, пригодный для прессования в заготовку. Запрессовку проводили при давлении 100–200 МПа по схеме с плавающей матрицей [18]. После формирования прессованием, заготовки готовы для высокотемпературного спекания при температуре 1500–1550 °С [19]. Для предотвращения образования трещин в процессе термообработки, скорость нагрева заготовки составила 100–120 °С/ч [19]. Термостатирование продолжалось в течение 60 мин. Образцы охлаждали совместно с муфельной печью без контроля падения температуры.

Результаты и обсуждение

Полученный материал подвергли рентгенофазовому анализу на установке ДРОН-3 (Cu K_{α} -излучение) при комнатной температуре. В материале идентифицирована фаза тетрагонального оксида циркония – угол $2\theta=30$ градусов соответствует дифракционной линии (111) тетрагональной фазы (рис. 1) [20].

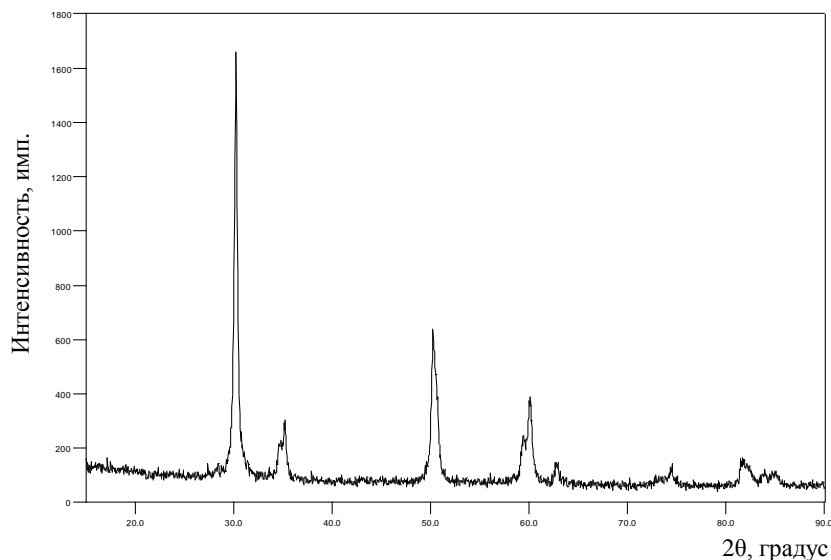


Рис. 1. Типичная дифрактограмма волокна на основе оксида циркония из отходов производства

Интенсивность дифракционного пика у термообработанного материала почти в 2 раза больше, чем у волокнистых отходов (рис. 2). Следует отметить, что термообработка при температуре 1500 °С приводит к совершенствованию тетрагональной структуры диоксида циркония и увеличению областей когерентного рассеяния, о чем свидетельствует уменьшение ширины рефлекса на полувысоте [21]. Для диоксида циркония спекание осуществляется за счет роста зерна тетрагональной фазы оксида циркония и уплотнения структуры материала [20].

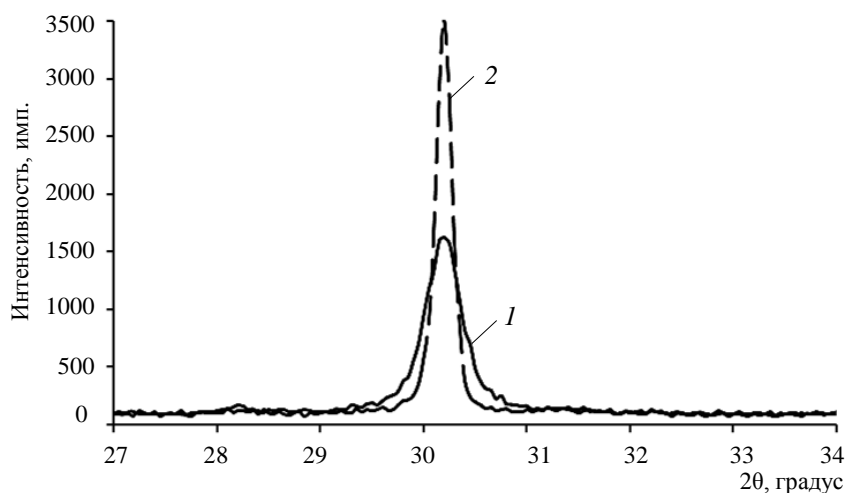


Рис. 2. Характеристический пик оксида циркония в виде волокнистых отходов (1) и жесткого материала, полученного из вторсырья (2)

На рис. 3 представлена микрофотография термообработанного материала, полученного из вторсырья. Видно, что после механического воздействия при аппретировании и прессовании заготовок большая часть волокон сохранилась. Это также подтверждается расчетным значением плотности материала $4,14 \text{ г/см}^3$, которое составляет $\sim 70\%$ от теоретического значения плотности диоксида циркония с тетрагональной кристаллической решеткой [18].

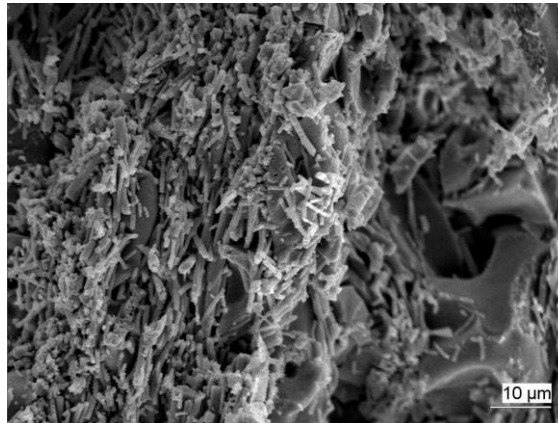


Рис. 3. Микроструктура материала, изготовленного из волокнистого вторсырья диоксида циркония

Для оценки механических характеристик изготовленного материала определена прочность при трехточечном изгибе, полученная на установке Instron 5965 с тензодатчиком на 5 кН при скорости нагружения 2 мм/мин, которая составила 30–32 МПа.

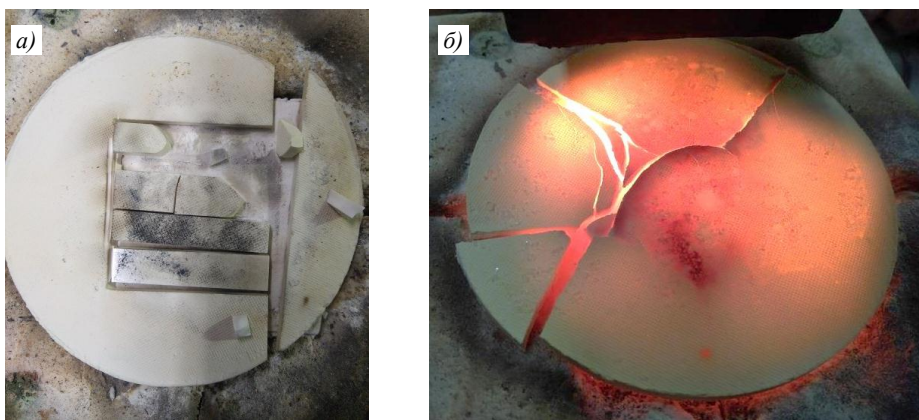


Рис. 4. Образцы керамики после воздействия газового потока, изготовленные из порошка диоксида циркония (а) и волокнистых отходов производства теплоизоляционных материалов (б)

Материал подвергали натурным испытаниям при воздействии высокоэнтальпийного потока пламени пропан-кислородной горелки (исследования проводили совместно с МГТУ им. Н.Э. Баумана). Для сравнения стойкости образцов к высокоэнтальпийному воздействию параллельно с экспериментальным материалом исследовали материал, полученный из порошкообразного сырья. Для создания газового потока применяли многосопловой газогенератор высокоэнтальпийного потока, работающий на компонентах топлива «пропан+кислород», с коэффициентом избытка окислителя 6–8 при рабочей температуре газа до $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости газового потока 94 м/с. Цель исследования – сравнение стойкости материала к температурному перепаду при нагревании. На рис. 4 представлены образцы плотной керамики из диоксида

циркония после воздействия газового потока с температурой ~1800 °С. Оба материала имеют существенные разрушения, но характер дефектов различается. Материал, изготовленный из порошкообразного сырья, при импульсном нагреве с продолжительностью воздействия газового потока 2 с разрушился с образованием мелких фрагментов. Из-за возникших внутренних напряжений в образце, в момент разрушения осколки имеют тенденцию разлетаться на значительное расстояние. Иной характер деградации наблюдается у материала, изготовленного из волокнистых отходов диоксида циркония. Первые трещины появились спустя 300 с от начала нагрева, по истечении 600 с на образце наблюдается несколько трещин, отсекающих большие участки, но при этом отдельные элементы сместились во время разрушения незначительно.

Заключения

В данной работе предложен способ переработки волокнистых отходов, образующихся при производстве высокотемпературных теплозащитных материалов, без применения специализированного оборудования.

Проведен анализ структуры, механических свойств и стойкости к термоудару при нагревании материала, полученного из волокнистых отходов производства теплозащитных материалов на основе диоксида циркония.

На основании проведенных исследований можно заключить, что образцы, изготовленные из отходов производства, лучше противостоят импульсному нагреву по сравнению с материалом, изготовленным из порошкообразного сырья. После доработки технологии изготовления материала, с целью повышения его механических характеристик, полученные изделия могут применяться в качестве футеровки печей, термостойких подложек и контейнеров, пламяотсекающих экранов и в других областях промышленности, в которых к материалам не предъявляются повышенные требования.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
4. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон α -Al₂O₃ // Авиационные материалы и технологии. 2012. №1 (22). С. 13–17.
5. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 380–385.
6. Ивахненко Ю.А., Баруздин Б.В., Варрик Н.М., Максимов В.Г. Высокотемпературные волокнистые уплотнительные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 272–289. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-272-289.
7. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
8. Истомин А.В., Кольшев С.Г. Электростатический метод формования ультратонких волокон тугоплавких оксидов // Авиационные материалы и технологии. 2019. №2 (55). С. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-02-40-46.
9. Истомин А.В., Беспалов А.С., Бабашов В.Г. Придание повышенной огнестойкости теплозвукоизоляционному материалу на основе смеси неорганических и растительных волокон // Авиационные материалы и технологии. 2018. №4 (53). С. 74–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-74-78.

10. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. №4. С. 7–11.
11. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // *Научно-технические проблемы освоения Арктики*. М.: Наука, 2015. С. 275–285.
12. Беспалов А.С., Нефедов Н.И., Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Бузник В.М. Особенности гидрофобизации высокопористых керамических материалов с помощью фторолигомеров // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №5 (77). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-41-51.
13. Балинова Ю.А., Щеглова Т.М., Люлюкина Г.Ю., Тимошин А.С. Особенности формирования α - Al_2O_3 в поликристаллических волокнах с содержанием оксида алюминия 99% в присутствии добавок Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №3. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-3-3-3.
14. Барабанщиков Д.А., Сердюкова А.Ф. Утилизация промышленных отходов // *Молодой ученый*. 2017. №25. С. 101–104.
15. Потапова Е.В. Проблема утилизации пластиковых отходов // *Известия Байкальского государственного университета*. 2018. Т. 28. №4. С. 535–544.
16. Кирин Б.С., Клокова А.Н. Современные технологии разделения отходов пластмасс // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. №3. С. 31–33.
17. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия: пат. 2395475 Рос. Федерация. №2008121990/03; заявл. 02.06.08; опубл. 27.07.10.
18. Лукин Е.С., Попов Н.А., Здвижкова Н.И. и др. Особенности получения плотной керамики, содержащей диоксид циркония // *Огнеупоры*. 1991. №9. С. 5–7.
19. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // *Journal of American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83. No. 3. P. 461–487.
20. Bokhimi X., Garcia-Ruiz A., Xiao T.D. et al. Transformation of yttrium-doped hydrated zirconium into tetragonal and cubic nanocrystalline zirconia // *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. Vol. 142. P. 409–418.
21. Попов В.В., Петрунин В.Ф. Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом ZrO_2 // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2007. №8. С. 8–13.