

Очистка и переработка отходов

УДК 44.726:614.894

Производство нетканых иглопробивных сорбционно-фильтрующих материалов из ионообменных волокнистых отходов

Эннан А.А., Асаулова Т.А., Байденко В.И.

*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН и НАН Украины (ФХИЗОСЧ), Одесса*

Представлены результаты разработки технологии производства из отходов текстильной переработки ионообменных волокон и изготовления противогазовых элементов сорбционно-фильтрующих нетканых иглопробивных материалов (СФИМ-О) респираторного назначения. На основании полученных данных о физико-механических и физико-химических свойствах опытных образцов и в соответствии с требованиями к сорбционно-фильтрующим материалам респираторного назначения изготовлена опытно-промышленная партия СФИМ-О. Респираторы «Снежок ГП-В», снаряженные противогазовыми элементами из материала СФИМ-О, внедрены в электролизном цехе.

Ключевые слова: отходы ионообменных волокон и материалов, нетканые иглопробивные материалы, статическая обменная емкость, противогазовый элемент.

Наведено результати розробки технології виробництва з відходів текстильної переробки іонообмінних волокон та виготовлення протигазових елементів сорбційно-фільтруючих нетканних голкопробивних матеріалів (СФГМ-О) респіраторного призначення. На підставі одержаних даних про фізико-механічні та фізико-хімічні властивості дослідних зразків та згідно з вимогами до сорбційно-фільтруючих матеріалів респіраторного призначення виготовлено дослідно-промислово партію СФГМ-О. Респіратори «Сніжок ГП-В», споряджені протигазовими елементами з матеріала СФГМ-О, впроваджені в електролізному цеху.

Ключові слова: відходи іонообмінних волокон та матеріалів, неткані голкопробивні матеріали, статична обмінна місткість, протигазовий елемент.

Серийное производство легких каркасных газопылезащитных средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) — респираторов «Снежок ГП-В» — было освоено в СССР в начале 1980-х гг. [1]. Это стало возможным, когда были разработаны хемосорбенты токсичных газов (HF, HCl, SiF₄, SO₂ и др.) нового поколения — ионообменные волокнистые материалы (ИВМ) на основе волокон природного и синтетического происхождения — и пришло по-

нимание того, что наилучшим образом «встраиваются» в респираторы противогазовые элементы (ПГЭ) из иглопробивных ИВМ [2].

Первым (из разработанных и выпущенных промышленными партиями) был среднеосновный иглопробивной анионообменный материал ЦМ-А2Н, изготавливаемый из анионообменных волокон ЦМ-А2 — продукта привитой сополимеризации вискозных волокон (ВВ) и полиметилвинилпиридина (ПМВП), алкилированного

диметилсульфатом (ДМС) или эпихлоргидрином (ЭХГ) [3]. Однако уже во второй половине 1980-х гг., когда респираторы «Снежок ПП-В» были внедрены в качестве штатных СИЗОД на предприятиях ВО «Союзалюминий» Минцветмета СССР и возросшие потребности в ИВМ ЦМ-А2Н начали опережать возможности производителей ионообменного волокна, возникла необходимость в разработке новых доступных и дешевых волокнистых сорбционно-фильтрующих материалов (СФМ).

Нами была теоретически обоснована возможность применения для хемосорбции кислых газов, образующих во влаге ионитов сильные или достаточно сильные кислоты (H_2SO_4 , HCl , H_2SiF_6 , HF и др.), вместо среднеосновного анионообменного волокна ЦМ-А2, содержащего функциональные группы с третичным и четвертичным атомами азота в качестве ионогенных центров (рис.1, структуры I и II), слабоосновных анионообменных волокон [4].

Практическая целесообразность подобного решения была доказана на примере волокна ЦМ-А1 — сополимера ВВ и ПМВП, а также волокна КМ-А1 — капронового (поликапроамидного) волокна, модифицированного полидиметиламиноэтилметакрилатом (ПДМАЭМА), содержащих функциональные группы с третичным атомом азота (рис.1, структуры I и III) [5]. Мотивацией для этого послужило следующее: хемосорбция кислых газов в обоих случаях осуществляется по механизму ионного обмена [6]; при производстве третичной формы ионообменного волокна отпадает необходимость в стадии алкилирования с использованием токсичных соединений, осуществление которой сопряжено с блокированием части ионогенных центров и значительным уменьшением в связи с этим его статической обменной емкости (СОЕ) [7]; в результате применения третичной формы ионообменных волокон уменьшается стоимость ИВМ и СИЗОД, улучшаются экология и безопасность труда на предприятиях, производящих и перерабатывающих ионообменные волокна и ИВМ, а также выпускающих СИЗОД.

Разработки технологии и освоение малотоннажного промышленного производства волокон ЦМ-А1 и КМ-А1, иглопробивных материалов рес-

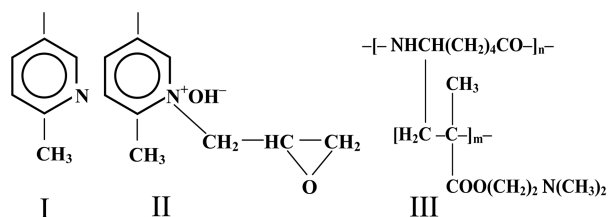


Рис.1. Ионогенные центры (структуры I, II, III).

пираторного назначения на их основе ЦМ-А1Н и КМ-А1Н, ЦМ-А1НД и КМ-А1НД были осуществлены в 1984–1985 гг. усилиями сотрудников ФХИЗОСич, Московского текстильного института им. А.Н.Косыгина, Рязанского завода «Химволокно», Волгоградского политехнического института, Волжского ПО «Химволокно», Рыбницкой фабрики нетканых материалов (Молдова), Литовского текстильного института (г. Каунас) [5]. К 1991 г. производство упомянутых материалов достигло рекордной величины — около 300 т /год.

К сожалению, в Украине мощности по производству ионообменных волокон не были созданы. В этой связи актуальным стало паллиативное решение проблемы дефицита дорогостоящего сырья за счет утилизации отходов ионообменных волокон и ИВМ.

В настоящей статье представлены результаты разработки технологии изготовления из утилизированных отходов ионообменных волокон ЦМ-А1 и КМ-А1, а также иглопробивных материалов ЦМ-А1Н и КМ-А1Н сорбционно-фильтрующих иглопробивных материалов СФИМ-О-ЦМ-А1 и СФИМ-О-КМ-А1 респираторного назначения.

Положительный исход предпринятой впервые в мировой практике НИОКР был априори предопределен тем, что базировался на опыте производств нетканых технических тканей из вторичного сырья, получаемого в результате переработки утилизированных текстильных изделий. Сложность актуализации известной технологии состояла в том, что потребовалось: во-первых, оценить применяемое в нашем случае вторичное сырье с точки зрения возможности его дальнейшей текстильной переработки и использования в качестве хемосорбента; во-вторых, осуществить химически обоснованный выбор связующего волокна; в-третьих, разработать технологию переработки вторичного сырья — волокон длиной менее 60 мм в СФИМ-О респираторного назначения.

В результате наблюдений было установлено, что при текстильной переработке первичного сырья — волокон длиной 65–70 мм — в СФИМ образуется около 10 % (мас.) некондиционного волокна ($l < 10$ мм) и 15 % (мас.) отходов в виде обрезной кромки, а при изготовлении из СФИМ ПГЭ, кроме того, 35 % (мас.) отходов в виде межлекальных выпадов, так что коэффициент использования первичного сырья составляет менее 50 %.

При производстве СФИМ-О добавляется стадия подготовки вторичного сырья, включающая операции рубки и разволокнения отходов СФИМ, приводящие к извлечению до 80 % (мас.) ионообменных волокон длиной 20–60 мм, СОЕ

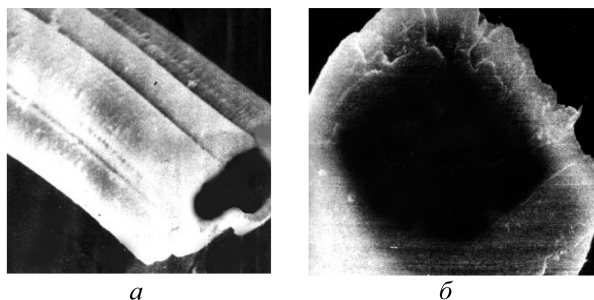


Рис.2. Микрофотографии поперечного среза волокон ($\times 3000$) ЦМ-А1 после удаления целлюлозной составляющей (а) и КМ-А1 после обработки активным красителем (б).

которых, как и исходных, составляет 1,56 мг-экв/г сухого волокна, а также к образованию до 20 % (мас.) коротких волокон ($l < 10$ мм) с СОЕ около 1,70 мг-экв/г сухого волокна.

Последний факт, а также образование относительно большого количества коротких, не подлежащих текстильной переработке в нетканый материал, ионообменных волокон ($l < 10$ мм) получили объяснение, когда было выполнено микрофотографирование среза волокон ЦМ-А1 и КМ-А1 (рис.2).

Очевидно, модификация и природных, и синтетических волокон в данном случае происходит лишь в поверхностном слое, толщина рубашки (слоя привитого полимера), а следовательно, емкость и прочность волокон, доступность ионогенных центров и скорость хемосорбции поглощаемого газа зависят от степени и равномерности прививки ПМВП и ПДМАЭМА, причем с увеличением количества привитого ПМВП и ПДМАЭМА прочность ионообменных волокон уменьшается [7].

По нашему мнению, большая часть коротких волокон ($l < 10$ мм) образуется вследствие разрыва более крупных ($l \leq 60-70$ мм) в местах наибольшего содержания привитого ПМВП либо ПДМАЭМА во время выполнения операций разволокнения отходов, прочесывания волокон и иглопробивания сформированного холста в процессе изготовления СФИМ-О.

При производстве технических нетканых материалов из вторичного сырья в качестве связующих используют, как правило, доступные синтетические волокна длиной 65–70 мм. В нашем случае затруднения с выбором связующего волокна были изначально обусловлены отсутствием опыта переработки некондиционного ионообменного волокна, необходимостью изготовления материалов, которые должны отвечать, прежде всего, санитарно-гигиеническим и санитарно-химическим требованиям, иметь соответствующие условиям эксплуатации технические характеристики.

Наиболее подходящими в этом отношении оказались вискозное — гидратцеллюлозное гидрофильное волокно, используемое в качестве сырья при производстве целлюлозных ионообменных волокон [8], и прочное синтетическое лавсановое волокно — гетероцепной полимер полиэтилентерефталат [9]. Первое из них получается регенерацией целлюлозы из растворов ксантогената целлюлозы (натриевой соли целлюлозоксантогенатовой кислоты) в разбавленной щелочи и содержит NaOH (об этом свидетельствуют увеличение pH дистиллированной воды от 5,5 до 6,5 при выдерживании в ней навески ВВ и его статическая сорбционная емкость (ССЕ), равная 1,15 мг-экв/г сухого волокна). Второе волокно привлекло наше внимание благодаря способности накапливать трибоэлектрический заряд, что очень важно при формировании холста из некондиционных волокон, а также из-за наличия в его структуре карбонильных групп с нуклеофильными гетероатомами кислорода [9], при посредничестве которых только и может осуществляться хемосорбция кислых газов. В пользу последнего свидетельствуют результаты определения ССЕ лавсанового волокна по раствору HCl концентрацией 0,1 моль/л: в условиях, идентичных условиям определения СОЕ ИВМ, она составила 1,37 мг-экв/г сухого волокна, что сопоставимо с СОЕ волокон ЦМ-А1 (1,56 мг-экв/г сухого волокна).

Основной, на первый взгляд, недостаток лавсанового волокна как хемосорбента — незначительное начальное равновесное влагосодержание (даже при 95 % относительной влажности оно не превышает 0,7 % [10]) нивелируется, скорее всего, в результате обводнения СФИМ-О за счет гидрофильных ионообменного и вискозного волокон, а происходящая вследствие хемосорбции кислых газов модификация (гидрофилизация) поверхности лавсанового волокна способствует набуханию волокон и дальнейшему

Таблица 1. Компонентный состав и технические характеристики образцов СФИМ-О-ЦМ-А1

| №№ п/п | Компонентный состав волокна, % (мас.) | | | Поверхностная плотность, г/м ² | Толщина, мм | ССЕ, мг-экв/г сухого волокна |
|--------|---------------------------------------|------------|-----------|---|-------------|------------------------------|
| | утилизированное ЦМ-А1 | лавсановое | вискозное | | | |
| 1 | 100 | — | — | 186 | 3,0 | 1,56 |
| 2 | 60 | 40 | — | 203 | 3,0 | 1,51 |
| 3 | 50 | 50 | — | 217 | 3,1 | 1,49 |
| 4 | 40 | 60 | — | 226 | 3,1 | 1,45 |
| 5 | 30 | 70 | — | 234 | 3,0 | 1,41 |
| 6 | 40 | 30 | 30 | 251 | 3,0 | 1,39 |
| 7 | 30 | 35 | 35 | 355 | 3,2 | 1,37 |
| 8 | 20 | 40 | 40 | 372 | 3,2 | 1,29 |

Таблица 2. Результаты определения защитной эффективности СФИМ-О

| Характеристики | СФИМ-О-ЦМ-А1 | СФИМ-О-КМ-А1 |
|---|--------------|--------------|
| Поверхностная плотность образца, г/м ² | 355 | 357 |
| Толщина, мм | 3,2 | 3,7 |
| Сопrotивление воздушному потоку, Па | 2,2 | 2,3 |
| Исходное влагосодержание, % (мас.) | 10,5 | 8,9 |
| ССЕ, мг-экв/г сухого волокна | 1,56 | 1,77 |
| Время защитного действия по HF, ч | 4,9 | 6,4 |

вовлечению в процесс хемосорбции менее доступных ионогенных группировок, расположенных на большем от поверхности волокна расстоянии.

Опытные образцы, а затем и опытные партии СФИМ-О изготавливали с помощью стандартного промышленного оборудования. Для измельчения и разволокнения отходов использовали машину АС-39 и агрегат Ч-22-III соответственно, для изготовления иглопробивных СФИМ-О — агрегат АИН-1800.

Извлеченное из отходов ионообменное волокно, а также вискозное и (или) лавсановое волокно, линейная плотность которых составляла 0,60 и 0,84 текс соответственно, в определенной пропорции подавалось в бункер чесальной машины; далее отвешенная самовесом порция сырья поступала на питающую решетку, подающую его к валам чесальной машины, где волокно перемешивалось и расчесывалось; формирование холста соответствующей толщины, ширины и массы производилось при помощи преобразователя прочеса волокон ПП-201, а затем сформированный холст транспортером подавался под игольницу агрегата АИН-1800. Готовый материал наматывался на сердечник резально-наматывающего устройства УРН-1800 в рулон определенной длины.

СФИМ-О с заданными техническими характеристиками (плотностью упаковки волокон, толщиной и шириной холста, ССЕ) получали варьированием плотности расположения игл в игольнице, скорости подачи холста, частоты и глубины прокола. В табл.1 для примера приведены данные о составе и технических характеристиках полученных образцов СФИМ-О-ЦМ-А1.

Исходя из представленных данных, а также с учетом физико-механических показателей и ожидаемой экономики производства СФИМ-О, нами для дальнейших исследований, определения времени защитного действия были выбраны материалы СФИМ-О-ЦМ-А1 (образец № 7, табл.1) и СФИМ-О-КМ-А1, технические характеристики которых приведены в табл.2. Для опытов использовали динамическую установку

ДП-3 [11]. Условия эксперимента были близки условиям эксплуатации газопылезащитных респираторов в электролизном цехе алюминиевого завода при выполнении работ средней тяжести: скорость пропускания и влагосодержание газовой смеси (ГВС) — 0,03 м/с и 70 %; концентрация HF в ГВС — 2,5 мг/м³ (5 ПДК [12]).

Как следует из табл.2, время защитного действия образцов СФИМ-О-ЦМ-А1 (4,9 ч) и СФИМ-О-КМ-А1 (6,4 ч) всего лишь на 15 и 20 % соответственно меньше, чем ИВМ, содержащих только ионообменные волокна.

На основании полученных данных разработана нормативно-техническая документация [13, 14] и выпущены Одесской фабрикой нетканых материалов опытно-промышленные партии (по 1500 м² каждая) материалов СФИМ-О-ЦМ-А1 и СФИМ-О-КМ-А1.

Респираторы «Снежок ГП-В», снаряженные ПГЭ из названных СФИМ-О, прошли испытания и внедрены в электролизном цехе ОАО «Запорожский производственный алюминиевый комбинат».

По результатам переработки СФИМ-О в противогазовые элементы установлено, что утилизация отходов ионообменных волокон и материалов позволяет увеличить коэффициент использования первичного сырья до 70–75 %.

Список литературы

1. А.с. 786088 СССР, МКИ А 62 В 7/10. Респиратор / А.А.Эннан, В.И.Байденко, О.А.Ковалев и др. — Оpubл. 07.12.80, Бюл. № 45.
2. Эннан А.А., Байденко В.И., Абрамова Н.Н. и др. Опыт разработки и внедрения облегченных фильтрующих газопылезащитных респираторов «Снежок ГП» // Тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве», Одесса, 11–13 сент. 2002 г. — Одесса : Астропринт, 2002. — С. 255–276.
3. А.с. 581973 СССР, МКИ В 01 D 39/00, 53/02. Фильтрующий материал / А.А.Эннан, Б.М.Кац, М.Ю.Лазарев и др. — Оpubл. 30.11.77, Бюл. № 44.
4. Эннан А.А. Координационные соединения четырехфтористого кремния и гидрофториды азотсодержащих оснований : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Одесса, 1975. — 35 с.
5. Эннан А.А., Асаулова Т.А. Разработка, производство и внедрение ионообменных волокнистых материалов на основе целлюлозы и поликапроамида // Тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве», Одесса, 11–13 сент. 2002 г. — Одесса : Астропринт, 2002. — С. 286–295.
6. Смирнов А.С., Перемыслова Е.С. К вопросу о сорбции кислот на анионитах // Докл. АН СССР. — 1948. — Т. 62, № 6. — С. 787–789.

7. Асаулова Т.А. Разработка хемосорбционных материалов на основе целлюлозы и поликапроамида для улавливания фтористого водорода : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Одесса, 1988. — 17 с.
8. Роговин З.А. Химия целлюлозы. — М. : Химия, 1972. — 519 с.
9. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. — М. : Химия, 1970. — Кн. 2. — 824 с.
10. Папков С.П. Полимерные волокнистые материалы. — М. : Химия, 1986. — 220 с.
11. ГОСТ 12.4.159-90. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным веществам. — Введ. 01.01.91 взамен ГОСТ 12.4.159-75, ГОСТ 10185-62.
12. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. — Введ. 01.01.89.
13. ТУ В 33.1-01530125.015:2007 «Полотно голкопробивне сорбційно-фільтруюче СФМ-ОП».
14. ТУ В 33.1-01530125.016:2007 «Полотно голкопробивне сорбційно-фільтруюче СФМ-ОП».

Поступила в редакцию 16.06.09

The Production of Nonwoven Needle-Punched Sorption and Filtering Materials from Ion Exchange Fibrous Wastes

Ennan A.A., Asaulova T.A., Baidenko V.I.

*Physicochemical Institute of Environment and Human Protection
of Ministry of Education and Science and NAS of Ukraine, Odessa*

The results of textile processing ion-exchange fibers wastes and gas-filter elements (PGE) of the needle-punched fabric sorption-filtering materials (SFNM-O) of the respirator function are presented. On the basis of the obtained data of physical and mechanical and physical and chemical properties of prototypes and in accordance with the requirements for respirator function sorption-filtering materials (SFM) the SFNM-O experimental-industrial set is produced. Respirators «Snezhok GP-V» equipped by SFNM-O material PGE are implemented in electrolysis section.

Key words: ion-exchange fibers and materials wastes, nonwoven needle-punched materials, static exchange capacity, gas-filter element.

Received June 16, 2009

УДК 669.628.314.2

Извлечение цветных металлов из шлама гальванического производства

*Клищенко Р.Е., Косоруков А.А.,
Чеботарева Р.Д., Гончарук В.В.*

Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев

Исследованы химический и фазово-дисперсный составы шлама гальванического производства предприятия электронной промышленности. Показано, что основными его компонентами являются соединения меди и железа, аналогичные природным минералам атакамиту и акаганеиту. Благодаря высокому содержанию соединений меди предложено проводить предварительное извлечение ее из шлама выщелачиванием растворами минеральных кислот или аммиака.

Ключевые слова: шлам гальванического производства, цветные металлы, кислотное выщелачивание.