

## Использование отходов электрохимического производства для повышения огнестойкости полимерных теплоизоляционных покрытий

*А.А. Хабибулина*

*Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
Владимир*

**Аннотация:** Представлены результаты разработки полимерного огнестойкого теплоизоляционного покрытия, содержащего отходы электрохимического производства, для тепловой изоляции горячих металлических поверхностей промышленного оборудования и строительных конструкций, рабочих поверхностей трубопроводов. Покрытие разработано на основе акрилового связующего, полых углеродных микросфер, пеногасителя, пигмента и антипиреновой добавки на основе отхода электрохимического производства - гальванического шлама. Применение полых углеродных микросфер в качестве наполнителя в количестве 14,0 - 38,0 мас. ч. снижает теплопроводность покрытия, а использование в качестве антипиреновой добавки, предварительно просушенного и тонкозмельченного гальванического шлама в количестве 5 – 15 мас. ч., придает отвержденному теплоизоляционному покрытию огнестойкие свойства. Исследования показали, что применение данной композиции позволяет получить полимерное теплоизоляционное покрытие с хорошими физико-механическими и огнестойкими свойствами, при этом решается и другая задача – безопасная утилизация гальванического шлама.

**Ключевые слова:** полимерное теплоизоляционное покрытие, отходы электрохимических производств, антипиреновая добавка, полые углеродные микросферы, гальванический шлам, огнестойкость, безопасная утилизация

### Введение

Сфера применения полимерных композиционных материалов расширяется с каждым годом [1-3]. Большой интерес представляет их использование в качестве полимерных покрытий для тепловой изоляции нагретых бетонных и металлических рабочих поверхностей строительных конструкций и промышленного оборудования. Снижение тепловых потерь является одной из важнейших задач в повышении энергоэффективности производств, связанных с получением, использованием и передачей тепла [4, 5].

В зависимости от того, какие технические и эксплуатационные характеристики хотят придать конкретному полимерному покрытию, в т.ч. теплоизоляционному, и для каких целей оно будет использоваться, в качестве

---

связующего применяют различные полимеры и реакционноспособные олигомеры [6-8]. Для снижения теплопроводности покрытий в состав полимерных теплоизоляционных материалов часто вводят различные полые микросферы [9-11]. Кроме того, в составе полимерных композиционных материалов, в том числе и теплоизоляционных покрытий, для усиления прочностных и адгезионных свойств могут использоваться порошкообразные минеральные наполнители, а также пигменты, термостабилизаторы, различные целевые добавки [12-14]. За счет этого, теплоизоляционные полимерные покрытия обладают хорошими механическими и адгезионными свойствами, низким коэффициентом теплопроводности, низким водопоглощением, а нанесение покрытия на рабочую поверхность не вызывает технологических трудностей.

В то же время, существенным недостатком полимерных теплоизоляционных покрытий является их горючесть. Для снижения горючести и усиления эффекта самозатухания полимерных теплоизоляционных покрытий в их состав вводят целевые добавки - антипирены, в качестве которых используют различные неорганические и органические соединения (трехокись сурьмы, аммонийные соли серной и фосфорной кислоты, бром-, хлор- и фосфорорганические соединения, гидроксиды и оксиды металлов и т.д.) [15-17]. Применение антипиренов, в случае воздействия высоких температур, значительно затрудняет воспламенение полимерных теплоизоляционных покрытий, снижает скорость распространения огня, способствует эффекту самозатухания [18-20]. Но они обладают высокой стоимостью, а некоторые из них имеют высокий класс опасности, что заставляет усилить поиск в направлении получения и использования недорогих и более экологически безопасных добавок-антипиренов.

---

В данном исследовании рассматривается возможность использования в качестве антипиреновой добавки отхода электрохимического производства – гальванического шлама, а для снижения теплопроводности теплоизоляционного покрытия в качестве микросфер – полые углеродные микросферы. Цель работы заключается в получении полимерного покрытия с высокими теплоизоляционными, огнестойкими и прочностными показателями.

### **Материалы и методы исследования**

Для получения теплоизоляционного полимерного покрытия в качестве связующего была использована акриловая дисперсия «Акрэмос-101», представляющая собой водную дисперсию сополимера стирола и эфиров акриловой кислоты, полученная эмульсионным методом и изготовленная по ТУ 2241-124-05757593-2000. В качестве полых микросфер использовали полые углеродные микросферы (ПУМ), полученные путем пиролиза фенолформальдегидных полых микросфер в среде аргона при температуре 1200°C в течение 4 часов. Полученные микросферы имеют размер от 20 до 100 мкм.

В качестве антипиреновой добавки использовали гальванический шлам, образующийся при реагентной очистке сточных вод электрохимического производства гидроксидом кальция одного из машиностроительных заводов г. Владимира.

Гальванический шлам относится ко 2-3 классу опасности в зависимости от состава и способа очистки сточных вод электрохимических производств [21-23]. В составе применяемого в данной гальванического шлама содержатся гидроксиды металлов:  $Zn(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$ , оксиды  $CaO$ ,  $SiO_2$ . Гальванический шлам перед использованием просушивался при  $T=130^\circ C$  и подвергался тонкому помолу на шаровой мельнице.

Полученный тонкоизмельченный порошок имел степень перетирания не более 40 мкм (по ГОСТ 6589-74).

Элементный состав гальванического шлама был проанализирован на приборе «Спектроскан МАКС - G». Элементный состав гальваношлама представлен в таблице 1.

Таблица № 1

Таблица 1 – Элементный состав гальваношлама

Элемент (в составе оксида или гидроксида)	Количество, %
Zn	10,90
Cu	1,68
Ca	32,80
Ni	1,35
Fe	6,82
Mn	0,22
Cr	4,91
Si, O, H	остальное

Для получения покрытия в композиции также использовался пеногаситель марки ВУК-037 (производитель "ВУК-Chemie GmbH"), представляющий собой смесь гидрофобных компонентов и минеральных масел на основе парафина с содержанием силикона. В качестве пигмента использовался диоксид титана марки Р-02 (ГОСТ 9808-84). Коэффициент теплопроводности определяли по ГОСТ 23630-79 на приборе ИТ- λ-400. Предел прочности при растяжении и величину адгезии определяли по ГОСТ 18299-72.

Композиции для получения образцов теплоизоляционного покрытия готовили путем смешения компонентов в смесителе. В смеситель заливали акриловую дисперсию, затем добавляли ПУМ, гальванический шлам, пигмент, пеногаситель и тщательно перемешивали. Композиции готовились разных составов, с различным содержанием ПУМ и гальванического шлама,

согласно разработанным рецептурам. Готовые композиции тщательно перемешивали и наносили на металлическую подложку. Время сушки – 24 часа при комнатной температуре. Полученные образцы покрытий были испытаны по вышеприведенным методикам.

### **Результаты и их обсуждение**

Элементный состав гальванического шлама (см. таблицу 1) показывает, что наибольшее содержание в нем имеют гидроксиды кальция, цинка, железа и хрома. В случае резкого воздействия больших температур гидроксиды этих металлов разлагаются на оксиды металлов и воду, при этом реакция разложения является эндотермической, что приводит к значительному охлаждению полимерной структуры покрытия до температуры ниже точки воспламенения. Образовавшиеся водяные пары способствуют разбавлению горючих газов, выделяющихся при горении полимерной матрицы, ослаблению воздействия кислорода и значительному уменьшению скорости горения. Образовавшийся оксид кальция, в виде инертного тонкодисперсного порошка создает теплоизолирующий слой, способствующий прекращению горения воспламененных участков полимерного покрытия. Таким образом, гальванический шлам, находящийся в составе полимерного покрытия, в случае воздействия высоких температур, должен сработать как антипирен.

Применение ПУМ в рецептуре теплоизоляционного покрытия обеспечивает повышение прочностных свойств покрытия вследствие того, что углеродные микросферы имеют большую микрошероховатость поверхности, чем керамические или стеклянные микросферы, что увеличивает межмолекулярные силы сцепления между поверхностью ПУМ и акриловым связующим. Кроме того, ПУМ имеют коэффициент теплопроводности ниже, чем другие полые микросферы, поэтому их применение должно позволить получить покрытие с более высокими теплоизоляционными свойствами. В таблице 2 приведены составы

разработанных композиций для получения образцов теплоизоляционного покрытия и их физико-механические характеристики.

Таблица № 2

Составы композиций для получения образцов теплоизоляционного покрытия и их физико-механические характеристики

№ образца	Составы композиций*, мас.ч.			Физико-механические характеристики покрытия			
	Акриловая дисперсия	ПУМ	ГШ	Прочность при разрыве, кг/см <sup>2</sup>	Теплопроводность, Вт/м <sup>0</sup> С	Время горения после прекращения воздействия пламени, с	Прочность сцепления с металлом, кг/см <sup>2</sup>
1	44	38	5	94	0,011	9	7,2
2	32	26	15	91	0.013	5	6,3
3	56	14	10	89	0,015	8	6,7
4	32	50	10	88	0,012	7	6.1
5	44	38	35	84	0,015	6	5,8

\* - во всех рецептурах образцов пеногасителя – 0,3 мас.ч., пигмента - 2 мас.ч.

Из таблицы 2 видно, что при содержании гальванического шлама в композиции более 15 мас.ч. наблюдается ухудшение адгезионных свойств покрытия, увеличение вязкости композиции и вероятность увеличения технологического брака. При введении гальванического шлама менее 5 мас.ч. снижается эффект самозатухания теплоизоляционного покрытия, утилизируется меньшее количество шлама.

Добавление в композицию меньше 14 мас.ч. ПУМ не дает значительного эффекта повышения прочностных и теплоизоляционных свойств покрытия, увеличение содержания ПУМ свыше 38 мас.ч. в композиции приводит к нарастанию вязкости композиции, возможности получения технологического брака, ухудшению адгезионных свойств покрытия. Нами была произведена сравнительная характеристика разработанного теплоизоляционного покрытия с известным теплоизоляционным акриловым покрытием, содержащим акриловую дисперсию, полые стеклянные микросферы, антипиреновые добавки декабромдифенилоксид и гидроксид алюминия, а также пеногаситель ВУК-037 и пигмент диоксид титана [24]. Результаты сравнительной характеристики представлены в таблице 3.

Таблица № 3

Физико-механические характеристики известного и разработанного теплоизоляционного покрытия

Наименование показателя	Значение показателя	
	Известное теплоизоляционное покрытие	Разработанное теплоизоляционное покрытие
Прочность при разрыве, кг/см <sup>2</sup>	88	91-94
Теплопроводность, Вт/м·°С	0,015	0,011-0,013
Время горения после прекращения воздействия пламени, с	-	7-9
Прочность сцепления с металлом, кг/см <sup>2</sup>	6,3	6,3-7,2

Из таблицы 3 видно, что у разработанного теплоизоляционного акрилового покрытия физико-механические характеристики лучше, чем у известного теплоизоляционного покрытия.

### **Выводы**

Таким образом, использование тонкоизмельченного гальванического шлама в качестве антипиреновой добавки предполагает удешевление композиции с сохранением эффекта самозатухания отвержденного теплоизоляционного покрытия, а использование ПУМ снижает теплопроводность покрытия и повышает его прочность.

Разработанное полимерное теплоизоляционное покрытие обеспечивает хорошее сцепление с поверхностью, технологически легко на нее наносится, имеет повышенные прочностные и теплоизоляционные свойства, обладает эффектом самозатухания.

### **Литература**

1. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 5. С. 245-256.

2. Асташкин В.М., Мишнев М.В. Стеклопластиковые оболочки трехслойной структуры с легким наполнителем, изготавливаемые методом намотки // Инженерный вестник Дона. 2017. №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2017/4225](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2017/4225)

3. Корнейчук Н.С., Лескин А.И., Рахимова Н.А. Полимерно-битумное вяжущее на основе вторичного полипропилена для производства асфальтобетонных смесей // Инженерный вестник Дона. 2017. №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2017/4240](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2017/4240)

4. Белоусов А.В., Кошлич Ю.А., Гребеник А.Г. Комплексные меры по энергосбережению как основа современной концепции энергоэффективности // Южно-Сибирский научный вестник. 2015. № 1 (9). С. 40-45.

5. Ильин В.И., Губин А.Ф. Повышение энергоэффективности гальванического производства // Оборонный комплекс - научно-техническому прогрессу России. 2010. № 4. С. 109-111.

6. Кузнецова О.П., Степин С.Н., Светлаков А.П. Исследование противокоррозионных свойств полимерных композиционных покрытий // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 10. С. 141-145.

7. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 405-419.

8. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М., Сорокин А.Е., Юрков Г.Ю. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений // Труды ВИАМ. 2017. № 12 (60). С. 5.

9. Сокольская М.К., Колосова А.С., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. №10-2. С. 290-295.

10. Chukhlanov V.Y., Trifonova T.A., Selivanov O.G., Ilina M.E., Chukhlanova N.V. Thin-film coatings based on hollow inorganic microspheres and polyacrylic binder // International Journal of Applied Engineering. 2017. Vol.12. № 7. pp. 1194–1199.

11. Гринчук П., Акулич А., Чернухо Е., Стетюкевич Н., Хилько М. Покрытия с добавлением полых стеклянных микросфер // Наука и инновации. 2017. № 11 (177). С. 16-20.

---



12. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Утилизация керамических и полимерных отходов в производстве облицовочных композиционных материалов // Экология и промышленность России. 2019. №7. С. 36-41.
13. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Модификация полиорганосилоксаном связующего на основе полиуретана // Пластические массы. 2013. № 9. С. 8–10.
14. Ершова О.В., Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А., Бодьян Л.А. Изучение влияния состава неорганического наполнителя на физико-химические свойства полимерного композиционного материала // Фундаментальные исследования. 2014. № 12-3. С. 487-491.
15. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К., Кочнев А.М., Стоянов О.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. Замедлители горения для полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 7. С. 71-86.
16. Строганов И.В., Хайруллин Р.З., Тучкова О.А., Хайруллина Л.И. Полимерные композиции на основе эпоксидных полимеров с пониженной горючестью // Вестник Технологического университета. 2019. № 7. С. 87-89.
17. Булгаков Б.И., Попова М.Н., Ушков В.А., Соловьева Е.В. Модифицирование ПВХ фосфорсодержащим олигоэфирметакрилатом // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2015. № 7 (164). С. 12-16.
18. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Самозатухающие термоэластопласты // Пластические массы. 2013. № 2. С. 5-7.
19. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J. -M., Dubois Ph. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to

nanocomposites // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2009. Vol. 63(3). pp. 100-125.

20. Liang S., Matthias Neisius N., Gaan S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings // Progress in Organic Coatings. 2013. Vol. 76(11). pp. 1642-1665.

21. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №12. С. 52–55.

22. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Исследование возможности производства керамического кирпича на основе малопластичной глины с добавлением гальванического шлама // Успехи современного естествознания. 2015. № 10. С. 44-47.

23. Мальцева И.В. Об использовании шлама отходов при производстве строительных материалов // Инженерный вестник Дона. 2018. №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4880](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4880)

24. Гайдук А.А., Десятков Д.В. Энергосберегающее антикоррозионное покрытие с пониженной пожарной опасностью и способ его получения // Патент России № 2551363. 2015. Бюл. № 14.

### References

1. Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2018. № 5. pp. 245-256.

2. Astashkin V.M., Mishnev M.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2017, №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2017/4225](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2017/4225)

3. Kornejchuk N.S., Leskin A.I., Rahimova N.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2017, №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2017/4240](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2017/4240)



4. Belousov A.V., Koshlich Yu.A., Grebenik A.G. Yuzhno-Sibirskij nauchnyj vestnik. 2015. № 1 (9). pp. 40-45.
  5. Il'in V.I., Gubin A.F. Oboronnyj kompleks - nauchno-tehnicheskomu progressu Rossii. 2010. № 4. pp. 109-111.
  6. Kuznecova O.P., Stepin S.N., Svetlakov A.P. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2010. № 10. pp. 141-145.
  7. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Petrova G.N., Mekalina I.V. Aviacionnye materialy i tekhnologii. 2017. № 5. pp. 405-419.
  8. Kraev I.D., Popkov O.V., Shul'deshov E.M., Sorokin A.E., Yurkov G.Yu. Trudy VIAM. 2017. № 12 (60). P. 5.
  9. Sokol'skaya M.K., Kolosova A.S., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Fundamental'nye issledovaniya. 2017. №10-2. pp. 290-295.
  10. Chukhlanov V.Y., Trifonova T.A., Selivanov O.G., Ilina M.E., Chukhlanova N.V. International Journal of Applied Engineering. 2017. Vol.12. № 7. pp. 1194–1199.
  11. Grinchuk P., Akulich A., Chernuho E., Stetyukevich N., Hil'ko M. Nauka i innovacii. 2017. № 11 (177). pp. 16-20.
  12. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2019. №7. pp. 36-41.
  13. Chuhlanov V.Yu., Selivanov O.G. Plasticheskie massy. 2013. № 9. pp. 8–10.
  14. Ershova O.V., Mullina E.R., Chuprova L.V., Mishurina O.A., Bod'yan L.A. Fundamental'nye issledovaniya. 2014. № 12-3. pp. 487-491.
  15. Lomakin S.M., Zaikov G.E., Mikitaev A.K., Kochnev A.M., Stoyanov O.V., Shkodich V.F., Naumov S.V. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. T. 15. № 7. pp. 71-86.
  16. Stroganov I.V., Hajrullin R.Z., Tuchkova O.A., Hajrullina L.I. Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. 2019. № 7. pp. 87-89.
-



17. Bulgakov B.I., Popova M.N., Ushkov V.A., Solov'eva E.V. Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2015. № 7 (164). pp. 12-16.
18. Petrova G.N., Perfilova D.N., Rumyanceva T.V., Bejder E.Ya. Plasticheskie massy. 2013. № 2. pp. 5-7.
19. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J. -M., Dubois Ph. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2009. Vol. 63(3). pp. 100-125.
20. Liang S., Matthias Neisius N., Gaan S. Progress in Organic Coatings. 2013. Vol. 76(11). pp. 1642-1665.
21. Chuhlanov V.Yu., Usacheva Yu.V., Selivanov O.G., Shirkin L.A. Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye. 2012. №12. pp. 52–55.
22. Suharnikova M.A., Pikalov E.S. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2015. № 10. pp. 44-47.
23. Malceva I.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4880](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4880)
24. Gajduk A.A., Desyatkov D.V. Energoberegayushchee antikorrozionnoe pokrytie s ponizhennoj pozharnoj opasnost'yu isposob ego polucheniya. [Energy-saving anticorrosion coating with reduced fire hazard and method of production thereof]. Patent RF № 2551363. 2015. Bull. № 14.