

УДК 66.063.72

Е. А. Каленников, зав.лаб.
НИЛ ПК БГТУ;
В. Ф. Барташевич, техниче-
ский директор БШК «Белши-
на»;
П. В. Васильев, нач. ЦЗЛ
БШК «Белшина»;
М. И. Залого, гл. инженер за-
вода «Оргсинтез» МПО
«Химволокно»;
И. В. Шелемова, мл. науч.
сотр.

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА
(ОСТАТКА 5) В НОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОДУКТ —
ПЛАСТИФИКАТОР РЕЗИН И ЕГО ВНЕДРЕНИЕ В
ПРОИЗВОДСТВО ШИН РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

New plastifiers of rubber for tyre production.

В результате интеграции народного хозяйства в бывшем СССР на территории Республики Беларусь был создан один из крупнейших в Европе комплекс химических предприятий, который стал поставщиком в окружающую среду республики значительных количеств газообразных, жидких и твердых химических отходов. Так, например, в настоящее время только на МПО «Химволокно» от производства полиэтилентерефталата количество жидких и твердых химических отходов достигает порядка 40 тыс. т в год, а на ПО «Азот» от производства капролактама их количество достигает 700 тыс. т в год, которые, как правило, утилизируются путем сжигания в котлах-утилизаторах или захоронением в почву.

Как показала практика рационального ведения химических производств, с учетом охраны окружающей среды в ряде развитых стран мира одним из экологически и экономически целесообразных путей утилизации химических отходов является переработка их в новые виды химической продукции.

В условиях энергетического и сырьевого дефицита, наблюдаемого в настоящее время в Республике Беларусь, переработка отходов химических предприятий имеет не только важное экологическое значение, но и приобретает экономически целесообразное направление,

которое может позволить получить на основе химических отходов новые виды химической продукции, в ряде случаев способной конкурировать с химической продукцией, ввозимой в Республику Беларусь по импорту, тем самым обеспечивать экономию валютных средств республики. С другой стороны, экспорт новых видов химической продукции, полученной с использованием отходов химических производств, открывает возможность поступления в Республику Беларусь дополнительных валютных средств.

Целесообразность выполнения данной научно-прикладной работы была обусловлена тем, что на территории Республики Беларусь расположен один из крупнейших шинных комбинатов Европы - Белорусский шинный комбинат "Белшина" (БШК «Белшина»), а также ряд заводов резинотехнических изделий, выпускающих как техническую продукцию, так и товары народного потребления (Бобруйский завод резинотехнических изделий, Кричевский завод резиновых изделий и др.).

Вся резинотехническая промышленность Республики Беларусь в основном базируется на импортном сырье. Одним из крупнотоннажных и многоассортиментных потребителей импортного сырья этой отрасли промышленности является БШК "Белшина". Так, для производства шин, кроме 5 видов импортных каучуков, БШК "Белшина" ввозит из ближнего и дальнего зарубежья порядка 50 ингредиентов резин и только 10 ингредиентов поступает с химических предприятий Республики Беларусь. В связи с этим организация на территории Республики Беларусь производства ингредиентов резин на основе крупнотоннажных отходов химических производств имеет не только важное техническое, но и экономическое значение.

Белорусским государственным технологическим университетом (БГТУ), Могилевским производственным объединением (МПО) "Химволокно" и Белорусским шинным комбинатом (БШК) "Белшина" в 1990 г. были начаты научно-прикладные работы по созданию на основе крупнотоннажного отхода производства диметилтерефталата - остатка 5 (в 1990 г. его количество составляло порядка 10 тыс. т в год), способа и технологии получения нового ингредиента резин. Ведется разработка новых рецептур резин шинного назначения с применением отхода производства диметилтерефталата.

Результаты изучения химического состава остатка 5 показали, что он представляет собой смесь метиловых и бензиловых эфиров фенолкарбоновых, дифенилдикарбоновых и дифенилтрикарбоновых кислот.

Первые поисковые научно-прикладные работы, выполненные в 1990-1991 гг. в БГТУ совместно с ЦЗЛ БШК "Белшина", позволили сделать вывод, что остаток 5 представляет практический интерес как ингредиент резин, но из-за низкой температуры размягчения (30-40°C), не отвечающий требованиям, предъявляемым к твердым пластификаторам, а также технологическим требованиям введения ингредиентов в резиносмеситель через автоматические весы (ингредиент должен быть жидким или твердым, сыпучим (гранулированным)), не может быть использован как ингредиент резин.

В результате высокой реакционной способности эфирных групп органических соединений, находящихся в остатке 5, в реакции с органическими соединениями, содержащими подвижные атомы водорода (с аммиаком, мочевиной, глицерином, этиленгликолем), нами впервые были получены четыре продукта химического превращения остатка 5 с температурой размягчения 80-90°C. Более высокая температура размягчения продуктов химического превращения остатка 5, по сравнению с температурой размягчения самого остатка 5, свидетельствовала о том, что химическое превращение последнего сопровождалось образованием в нем олигомерных соединений.

Предварительные исследования, проведенные в центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) БШК "Белшина", показали, что данные продукты могут быть использованы в качестве твердых пластификаторов в резинах шинного назначения.

В связи с тем, что организация производства нового ингредиента резин планировалась в цехе ЛиОР завода "Оргсинтез" МПО "Химволокно" из четырех продуктов химического превращения остатка 5, необходимо было выбрать продукт, способ получения которого отвечал бы техническим возможностям цеха (использовать имеющееся технологическое оборудование) и требованиям нормативной документации по пожаро- и взрывобезопасности цеха, а дополнительное химическое сырье было недефицитным и имело бы невысокую стоимость. С учетом этих требований способ переработки остатка 5, заключающийся в его взаимодействии с этиленгликолем, заводу "Оргсинтез" МПО "Химволокно" был наиболее приемлем. В связи с этим были выполнены научно-исследовательские работы по оптимизации условий синтеза нового химического продукта, получаемого по реакции взаимодействия остатка 5 с этиленгликолем, и по изучению его химического состава и физико-химических свойств.

Химизм взаимодействия остатка 5 с этиленгликолем заключался в перэтерификации эфирных групп ароматических соединений остат-

ка 5 этиленгликолем с образованием мономерных, олигомерных соединений и метанола:



где Ar и Ar₁ - ароматические радикалы ароматических соединений, входящих в состав остатка 5.

Количественный химический состав смолы АДМТ не установлен. По своему качественному химическому составу смола АДМТ представляет собой смесь эфиров этиленгликоля фенолкарбоновых, дифенилдикарбоновых и дифенилтрикарбоновых кислот.

В период с 1992-1993 гг. в ЦЗЛ БШК "Белшина" смола АДМТ была изучена в качестве пластификатора (взамен импортной стирольноинденной смолы - СИС и нефтебитумов различных марок) в резиновых смесях шинного назначения: протекторных, обкладочных, автокамерных и др. Расширенные испытания резиновых смесей и вулканизаторов, содержащих в качестве твердого пластификатора смолу АДМТ, как в ЦЗЛ БШК "Белшина", так и в производственных условиях позволили выработать рекомендации по применению смолы АДМТ в резинах шинного назначения и разработать 137 рецептур резин на основе каучуков общего назначения для всего ассортимента шин.

С применением смолы АДМТ при производстве шин на БШК "Белшина" был решен ряд проблем, которые позволили:

- заменить на смолу АДМТ частично или полностью закупаемые в странах зарубежья СИС и нефтебитумы различных марок;
- существенно снизить пористость профилированных деталей протекторов;
- достигнуть заданного фирмой "Треллеборг" уровня твердости сельскохозяйственных шин серии "TWIN";
- в обкладочных резиновых смесях повысить когезионную прочность и устойчивость обрезиненных кордов к разрыву;
- повысить когезионную прочность автокамерных резиновых смесей, что способствовало бы снижению дефекта автокамерных заготовок к "пролежням";
- повысить качество резиновых смесей для обрезинки бортовой проволоки;
- повысить качество резины для высокого наполнительного шнура легковых шин без применения отверждающей смолы АФЭС.

В 1993 г. на смолу АДМТ была разработана нормативно-технологическая документация (технические условия, технологический регламент) и на заводе "Оргсинтез" МПО "Химволокно" была выпущена ее первая опытно-промышленная партия.

В 1994 г. по безотходной технологии было начато промышленное производство смолы АДМТ.

В 1996 г. внедрена технологическая грануляция смолы АДМТ.

В 1994 г. на БШК "Белшина" начался промышленный выпуск шин разных типов и размеров, содержащих в резинах в качестве твердого пластификатора смолу АДМТ.

С 1998 г. этот продукт как твердый пластификатор вошел в перечень ассортимента технологических добавок Научно-исследовательского института шинной промышленности (НИИ ШП г. Москвы).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИТОГОВАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1. Научная новизна

1.1. Впервые на основе остатка 5, образующегося в качестве побочного продукта (отхода) при производстве диметилтерефталата, разработан способ получения твердого пластификатора резин - смолы АДМТ, а также способы получения 3-х продуктов химического превращения остатка 5, представляющие интерес как пластификаторы шинных резин:

- продукт взаимодействия остатка 5 с аммиаком (смесь амидов аммиака фенилкарбоновых, дифенилдикарбоновых и дифенилтрикарбоновых кислот);

- продукт взаимодействия остатка 5 с мочевиной (смесь амидов мочевины фенилкарбоновых, дифенилдикарбоновых и дифенилтрикарбоновых кислот);

- продукт взаимодействия остатка 5 с глицерином (смесь эфиров глицерина с фенилкарбоновыми, дифенилдикарбоновыми и дифенилтрикарбоновыми кислотами);

1.2. Впервые изучено влияние смолы АДМТ на свойства шинных резин и их вулканизатов и выявлено, что смола АДМТ способна заменять частично или полностью известные пластификаторы и улучшать свойства резин.

1.3. Впервые с учетом особенностей влияния смолы АДМТ на свойства шинных резин и их вулканизатов с применением смолы

АДМТ разработано 137 рецептур шинных резин для шин разного типа и размеров.

2. Народнохозяйственное значение работы

2.1. Впервые на основе отхода производства диметилтерефталата остатка 5, разработан способ получения нового ингредиента шинных резин - твердого пластификатора (смола АДМТ).

2.2. Впервые на заводе "Оргсинтез" МПО "Химволокно" в 1994 г. по безотходной технологии организовано промышленное производство твердого пластификатора шинных резин - смолы АДМТ.

2.3. Впервые завод "Оргсинтез" МПО "Химволокно" поставил в страны ближнего зарубежья (Россию, Украину) новый вид химической продукции - твердый пластификатор (смола АДМТ) порядка 1000 т.

2.4. Впервые смола АДМТ на БШК "Белшина" в 1994 г. начала применяться в серийном производстве шин. В настоящее время с применением смолы АДМТ выпускается весь ассортимент шин БШК "Белшина". Использование в рецептурах шинных резин смолы АДМТ позволило существенно сократить использование дорогостоящей импортной СИС и нефтебитумов различных марок.

2.5. Переработка отхода производства диметилтерефталата (остатка 5) в продукцию народнохозяйственного назначения - твердый пластификатор шинных резин (смола АДМТ), позволила сократить количество остатка 5, поступающего на сжигание в котлы-утилизаторы, что внесло вклад в охрану воздушного бассейна г. Могилева.

3. Известность работы внутри страны и за рубежом

Результаты данной работы докладывались на 2-х научно-технических конференциях БГТУ [1], на 2-х республиканских конференциях [2,3], на 2-х международных конференциях [4,5], а также были представлены на 2 республиканские и 2 международные выставки.

4. Защита приоритета Республики Беларусь в работе

Способ получения смолы АДМТ [6] и применение ее в качестве пластификатора шинных резин [7] защищены патентами Республики Беларусь.

5. Технический и экономический эффект от внедрения работы в народное хозяйство Республики Беларусь

5.1. Организация на заводе "Оргсинтез" МПО "Химволокно" промышленного производства твердого пластификатора резин - смолы

АДМТ и ее применение в производстве шин (на БШК "Белшина") взамен смолы СИС и нефтебитумов различных марок (поступающих по импорту) внесли вклад в экономию валютных средств Республики Беларусь.

5.2. Экспорт смолы АДМТ в страны ближнего зарубежья (Россию и Украину) внесет вклад в поступления валютных средств в Республику Беларусь.

5.3. От реализации 2538 т смолы АДМТ за период с 1995 г. по 1999 г. МПО "Химволокно" с учетом изменения индексов потребительских цен по годам получило экономический эффект в размере 64 тыс. долларов США.

От замены в рецептурах шинных резин импортного твердого мягчителя СИС и нефтебитумов различных марок на смолу АДМТ за период с 1994 г. по 1999 г. с учетом изменения индекса потребительских цен по годам позволила БШК "Белшина" получить экономический эффект в размере 516,083 тыс. долларов США.

Общий экономический эффект концерна "Белнефтехим" от внедрения данной работы за период с 1994 г. по 1999 г. составил 580,083 тыс. долларов США.

5.4. Использование твердого пластификатора шинных резин – смолы АДМТ вместо СИС и нефтебитумов при производстве шин позволило снизить их себестоимость, что способствовало потребительскому спросу на шины, экспортируемые БШК "Белшина" в страны дальнего и ближнего зарубежья.

За период с 1994 г. по 1999 г. шины, в резинах которых содержалась в качестве пластификатора смола АДМТ, были экспортированы в 32 страны мира (США, ФРГ, Англия, Франция, Россия и др.). За этот период от реализации шин в этих странах в Республику Беларусь поступило 409734,3 тыс. долларов США.

5.5. Данная научно-прикладная работа внесла определенный вклад в решение государственной программы по импортозамещению, ресурсосбережению, охране окружающей среды и способствовала поступлению валютных средств в Республику Беларусь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каленников Е.А., Залога М.И., Барташевич В.Ф. и др. Новые пластификаторы резин// Труды БГТУ. Химия и химическая технология. – Мн., 1999. - Вып.7. – С.110-113.
2. Каленников Е.А., Залога М.И., Васильев П.В. и др. Кубовый остаток производства диметилтерефталата – потенциальная сырьевая база для получения новых химических продуктов// Ресурсосберегающие и энергетически чистые технологии. Тезисы докладов третьей научно-технической конференции. 25-26 июня 1998 г./ Гродно: НАНБ, 1998 – С.131 – 132.
3. Каленников Е.А., Барташевич В.Ф., Шелемова И.В. и др. Разработка на основе отходов производства диметилтерефталата продукции малотоннажной химии// Новые материалы и технологии. 3-я Республиканская научно-техническая конференция. 21-22 мая. – Мн.: ИММС НАНБ, 1998. – Т.3. - №2. – С.138.
4. Каленников Е.А., Шелемова И.В., Александрова М.П. и др. Разработка на основе отходов производства диметилтерефталата новых импортозамещающих химических материалов и внедрение их в народное хозяйство Республики Беларусь // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности. Материалы Международной научно-технической конференции. – Мн.: БГТУ, 1999. – С.136-138.
5. Каленников Е.А., Залога М.И., Васильев П.В. и др. Кубовый остаток производства диметилтерефталата – потенциальная сырьевая база для получения новых химических продуктов “Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности”. Материалы конференции. – Мн.: БГТУ, 1998. – С.131-133.
6. Способ переработки отхода производства диметилтерефталата: патент № 2855 РБ: МКИ³ C07C 69/76, C07C 69/82, C08K 5/10.
7. Пластификатор эластомеров: патент № 2924 РБ. МКИ³ C08K 5/10, 11/00, C08α 9/06.