Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27 (1993) 163-178

Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ*, Bożena RAGER*, Marek MAIK*

UTYLIZACJA KRZEMIONKI ODPADOWEJ Z PRODUKCJI KWASU FLUOROWODOROWEGO

Przedstawiono sposób utylizacji odpadowych krzemionek z produkcji kwasu fluorowodorowego. Podano sposoby oczyszczania krzemionek z zanieczyszczeń związkami fluorowymi. Przytoczono wyniki badań nad zastosowaniem odpadowych krzemionek pofluorowych jako napełniaczy mieszanek kauczukowych i elastomerów uretanowych. Powierzchnię oczyszczonej krzemionki modyfikowano za pomocą metanolowych roztworów różnych silanolowych związków proadhezyjnych oraz roztworów tytanianowych związków proadhezyjnych w czterochlorku węgla. Zbadano wpływ rodzaju modyfikatora i jego ilości na właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego Ker 1500 i elastomerów uretanowych.

1. WSTĘP

Wykorzystanie we właściwy sposób odpadowych krzemionek z produkcji związków fluorowych jest, ze względów ekonomicznych i ekologicznych, poważnym problemem. Znaczne ilości krzemionek powstają podczas produkcji przemysłowej fluorku glinu i kwasu fluorowodorowego. Krzemionki te różnią się, zwłaszcza pod względem mikrostruktury, zanieszyszczenia i rozwinięcia powierzchni zewnętrznej (Krysztafkiewicz i in., 1981; 1988). Szczególne zastosowanie mogą znaleźć krzemionki odpadowe, wytrącające się w trakcie produkcji fluorowodoru (Krysztafkiewicz i in., 1990). W Poznańskich Zakładach Chemicznych im. R. Maya w Luboniu kwas fluorowodorowy otrzymuje się z kwasu fluorokrzemowego w reakcji z kwasem siarkowym stężonym (ok. 95%):

$$H_2SiF_6 + H_2SO_4 \longrightarrow SiF_4 + 2HF + H_2SO_4$$

$$SiF_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HF$$

*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, 60-965 Poznań

Mieszaninę $HF-H_2O-H_2SO_4$ rozdziela się różnymi sposobami, takimi jak: destylacja lub odpędzanie HF za pomocą węglowodorów. Zawierający HF poreakcyjny H_2SO_4 jest zawracany do rozkładu kwasu fluorokrzemowego. Odfiltrowana z układu reakcyjnego krzemionka jest stosunkowo uciążliwym odpadem zawierającym, oprócz stałej substancji, znaczne ilości wody (nawet do 70%). Odciek ze zwałowanej krzemionki odpadowej oraz wody pochodzące z wymywania hałd opadami atmosferycznymi mogą powodować poważne niebezpieczeństwo zatrucia wód otwartych (obecność fluorków). Z tych względów prowadzone są badania nad utylizacją krzemionki pofluorowej, przy czym możliwe są tu różne kierunki wykorzystania tych odpadów: przerób odpadowych krzemionek na roztwory metakrzemianu sodowego lub potasowego (tzw.szkła wodne), Na_2SiO_3 lub K_2SiO_3 o różnych modułach (Krysztafkiewicz i in., 1979; Czermiezow i in., 1961; Szmidt i in., 1960; Krysztafkiewicz, 1984); otrzymywanie krzemionki aktywnej jako medium filtracyjnego dla przemysłu farmaceutycznego, spożywczego i innych (Waren, 1971); produkcja średnio aktywnych napełniaczy dla polimerów lub nośników do preparatyki mas katalitycznych (Krysztafkiewicz, 1987); uzyskanie z krzemionki pofluorowej z dodatkiem gipsu zastępczych materiałów budowlanych; zastosowanie odpadowych krzemionek w pastach polerskich i kosmetycznych.

Warunkiem podstawowym dalszego zastosowania odpadowej krzemionki jest jej oczyszczenie, tzn. usunięcie zaokludowanych na jej powierzchni związków fluoru. Szczególnie jest to istotne w przypadku zastosowania krzemionek odpadowych w charakterze napełniaczy elastomerów.

Poszukiwanie źródeł uzysku dobrze zdyspergowanego napełniacza krzemionkowego jest bardzo istotne, ponieważ na rynku krajowym dotkliwie odczuwa się brak tego typu napełniaczy (Firlus i in., 1973). Obecnie w Polsce produkowany jest tylko jeden napełniacz krzemionkowy pod nazwą Arsil (Firlus i in., 1973; Firlus i in., 1971). Otrzymywany jest w skomplikowanym procesie strącania z roztworów metakrzemianu sodowego za pomocą kwasu siarkowego, jest zdyspergowaną krzemionkę aktywną.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Materiały

Krzemionki odpadowe pobierano z Poznańskich Zakładów Chemicznych im. dr. R. Maya w Luboniu bezpośrednio z produkcji kwasu fluorowodorowego. Do modyfikacji powierzchni krzemionki stosowano następujące związki proadhezyjne z grupy "silane coupling agents" (firmy Union Carbide): A-172 winylo-tri (β-metoksyetoksy)silan, A-189 γ-merkaptopropylotri-metoksysilan, A-1893 β-merkaptoetylotrietoksysilan, A-1100 γ-amino-propylotrietoksysilan, A-1120 N-β-(aminoetylo)-γ

-aminopropylotri-metoksysilan, A-151 winylotrietoksysilan, A-174 γ-metakryloksy-propylotrimetoksysilan,A-187 γ-glicydoksypropylo-trimetoksysilan, KR-TTS tytanian izopropylo, triizostearoilu. W celach porównawczych zastosowano w badaniach również krzemionki C-5 (Krysztafkiewicz, 1988), KS-300 (prod. Hoesch, Niemcy), Arsil (Firlus, 1973) oraz krzemionkę pirogenną Aerosil (prod.Degussa, Niemcy).

2.2. Metodyka badań

Przed zastosowaniem krzemionek odpadowych, powstających podczas produkcji kwasu fluorowodorowego w przetwórstwie elastomerów poddano, oczyszczano je z zanieczyszczeń poprodukcyjnych (szczególnie HF i H_2SiF_6). Ponieważ zarówno kwas fluorowodorowy, jak i fluorokrzemiany są dobrze rozpuszczalne w wodzie, zanieczyszczenia te usuwano za pomocą przemywania gorącą wodą. W tym celu na odpadową krzemionkę na filtrze działano gorącą wodą, a następnie suszono w temperaturze 105° C. Roztwory wodne, powstające po przemywaniu krzemionki, zawierające rozpuszczone związki fluoru (głównie fluorki i fluorokrzemiany), przepuszczano przez złoże zawierające tlenek wapniowy. Odfluorowaną w ten sposób wodę ponownie zawracano do procesu oczyszczania krzemionki surowej.

W badanych krzemionkach, po odwirowaniu i suszeniu, oznaczano zawartość wilgoci, krzemionki, fluoru, glinu, wapnia, magnezu i żelaza (Krysztafkiewicz i in., 1979). Powierzchnię właściwą krzemionek odpadowych oznaczano porównawczą metodą chromatograficzną (Paryjczak,1975). Wielkość cząstek badano techniką mikroskopii elektronowej prześwietleniowej, pośrednią metodą jednostopniowej repliki (Bradley,1954) pod mikroskopem elektronowym JEM-7A (Japonia). Stopień białości oznaczano za pomocą leukometru firmy Zeiss (Niemcy). Pozostałe parametry fizykochemiczne (gęstości nasypowe i chłonności wody oraz ftalanu dibutylu) oznaczano według ogólnie przyjętych metod badawczych dla napełniaczy wzmacniających układy polimerowe.

Powierzchnię krzemionek modyfikowano za pomocą silanowych i tytanianowych związków proadhezyjnych. W przypadku silanów modyfikację prowadzono z roztworów metanol-woda (4:1), tytanian natomiast rozpuszczano w czterochlorku węgla. Modyfikację prowadzono w urządzeniu składającym się z zamkniętego i wprawionego w ruch zbiornika w kształcie litery "V" z umieszczonym w jego wnętrzu dozownikiem roztworu modyfikującego i mieszadłem (Domka i in., 1982; Domka i in., 1983). Do modyfikacji odpadowej krzemionki używano roztworów zawierających od 0,5 do 3,0 cz. wag. substancji modyfikującej na 100 cz. wag. napełniacza.

Aby sprawdzić jakość otrzymanych modyfikowanych krzemionek, wykonywano badania kalorymetryczne w celu zmierzenia ciepeł zwilżania powierzchni tych krzemionek wodą (ciecz polarna) lub benzenem (ciecz niepolarna) kalorymetrem różnicowym typu KRM (Zielenkiewicz i in., 1966). Obliczano również stopnie hydrofobizacji (N) powierzchni modyfikowanych krzemionek ze wzoru

$$N = 100 \frac{(H^B)_m - (H_i^B)_n}{(H_i^B)_m} \ (\%),$$

gdzie: $(H_i^B)_m$ - ciepło zwilżania powierzchni modyfikowanej krzemionki benzenem,

$(H_i^B)_n$ - ciepło zwilżania powierzchni niemodyfikowanej krzemionki benzenem.

Niemodyfikowane i modyfikowane krzemionki odpadowe testowano w mieszankach kauczukowych. W tym celu użyto kauczuku butadienowostyrenowego Ker 1500 (prod. Zakładów Chemicznych Oświęcim). Skład mieszanki był następujący (w cz. wag.): Ker 1500 (100); tlenek cynkowy (3); kwas stearynowy (2); krzemionka odpadowa (50); przyspieszacz DM (2,2); przyspieszacz M (1,4); siarka (2). Wulkanizację prowadzono w prasie hydraulicznej z ogrzewaniem parowym w temperaturze 143° C pod ciśnieniem w cylindrze prasy 150 atm. Czas wulkanizacji wynosił 20-40 min.

W dalszej kolejności badano wpływ śladowych ilości związków fluoru zawartych w krzemionkach odpadowych na procesy starzeniowe gumy. Badania polegały na porównaniu właściwości mechanicznych próbek gumy bezpośrednio po wulkanizacji z analogicznymi parametrami po starzeniu w następujących warunkach: temperatura 50° C, 100° C; czas 144 h, 72 h. Badania prowadzono w termostatowanej suszarce, zapewniającej ciągły przepływ powietrza o określonej temperaturze.

Wykonano również badania aplikacyjne krzemionek w kauczuku w skali technicznej. Krzemionkę odpadową wprowadzono do kauczuku naturalnego, skład tej mieszanki był następujący: kauczuk naturalny RSS I (100); tlenek cynku (5); krzemionka (58,60); Polnox R (1); przyspieszacz DM (0,80); przyspieszacz D (1,20); stearyna (3); siarka (2,5). W celach porównawczych sporządzono powyższą mieszankę z użyciem jako napełniacza: krzemionki C-5, KS-300 oraz Arsilu. Optimum wulkanizacji kauczuku naturalnego określano reometrem oscylującym Monsanto.

Wybrane krzemionki odpadowe (głównie modyfikowane aminosilanami) użyto jako napełniaczy poliuretanów. Do syntezy poliuratanów stosowano diizocyjanian toluilenu (Izocyn T-80, prod. "Zachem" Bydgoszcz,

zawartość grup izocyjanianowych 42%), glikol polioksypropylenowy (Rokopol 2002, prod. Nadodrzańskich Zakładów Przemysłu Organicznego "Rokita", Brzeg Dolny, średnia masa cząsteczkowa 2000) oraz triol polioksypropylenowy (Rokopol 330,prod. Nadodrzańskich Zakładów Przemysłu Organicznego "Rokita", Brzeg Dolny, średnia masa cząsteczkowa 3600). Katalizatorem syntezy był oleinian fenylortęci (Bayer, RFN) (Krysztafkiewicz i in., 1992).

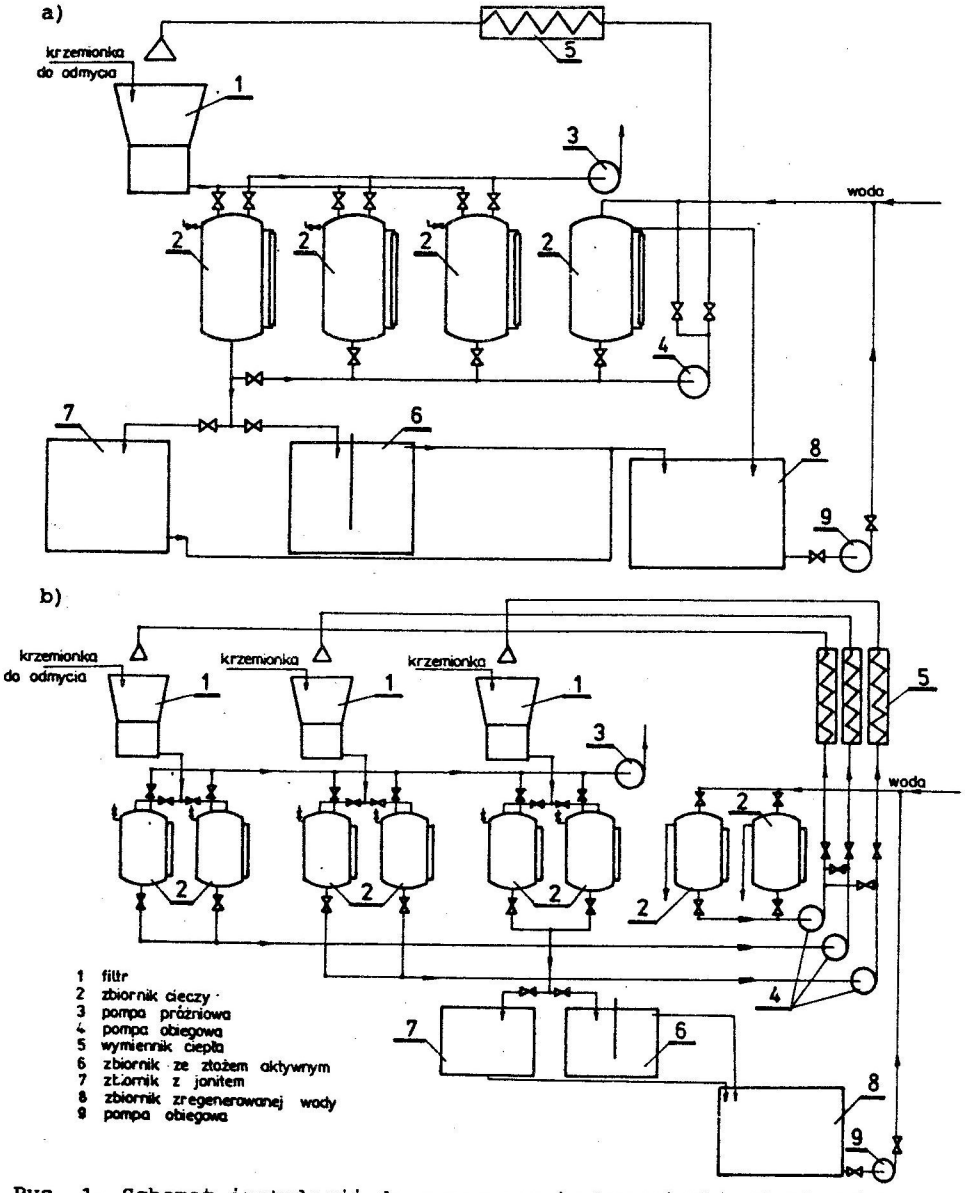
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na rysunku 1 przedstawiono schematy instalacji do oczyszczania krzemionki odpadowej. Według pierwszej wersji (rys. 1a) surową krzemionkę, bezpośrednio z produkcji kwasu fluorowodorowego, podaje się na filtr, gdzie periodycznie przemywa się ją gorącą wodą o temparaturze ~ 80 ^{o}C. Rozpuszczalne w wodzie fluorki wypłukuje się w nadmiarze wody.W celu oszczędności w zużyciu wody podaje się ją porcjami i po przemyciu kieruje do szeregowo umieszczonych zbiorników cieczy. Przez odpowiednią regulację zaworami, za pomocą pompy obiegowej - ze zbiorników podaje się wodę o różnym stopniu nasycenia związkami fluoru z przemycia poprzednich partii krzemionek na filtrze. Wodę o największym stopniu nasycenia związkami fluoru, po kolejnym przemyciu świeżo podanej krzemionki na filtr, przekazuje się na instalację usuwającą rozpuszczone w niej fluorki. Wodę można oczyszczać dwoma sposobami.

W pierwszej wersji, na odpowiednio spreparowanym złożu aktywnym zawierającym tlenek wapniowy lub, w przypadku małych stężeń fluorków, na złożu aniono-wymiennym. W ten sposób zamyka się praktycznie obieg wody w układzie. Zregenerowaną wodę, poprzez zbiornik pośredni, pompę i wymiennik ciepła, kieruje się na filtr do przemywania kolejnych porcji krzemionki odpadowej.

Według drugiej wersji (rys. 1b), wymywanie fluorków prowadzi się w podobnych warunkach w gorącej wodzie, z tą różnicą, że stosuje się baterię szeregowo ustawionych filtrów próżniowych do oczyszczania krzemionki odpadowej. Filtry pracują na zasadzie kaskady, tak że w ostatnim filtrze woda po pierwszym przemyciu placka filtracyjnego jest maksymalnie nasycona związkami fluoru i kierowana na instalację regeneracyjną. Instalacja regeneracyjna może pracować w dwóch systemach, jak w metodzie pierwszej.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego krzemionek bezpośrednio z produkcji HF i po oczyszczeniu gorącą wodą na filtrach według dwóch wersji oczyszczania. W tabeli 2 natomiast podano wyniki oznaczeń podstawowych parametrów fizykochemicznych oczyszczonych, wysuszonych krzemionek pofluorowych.



Rys. 1. Schemat instalacji do oczyszczania krzemionki odpadowej z produkcji kwasu fluorowodorowego: a) wersja pierwsza - z zastosowaniem pojedyńczego filtru do przemywania krzemionek gorącą wodą, b) wersja druga - z zastosowaniem baterii filtrów ustawionych szeregowo

Fig. 1.Installation for purification of silica waste from hydrofluoric acid production: a) version I - adaptation of single filter to purification of silica in hot water, b) version II - adaptation of battery filtres of connected in series

Tabela 1. Skład chemiczny odpadowych krzemionek pofluorowych surowych i po oczyszczeniu na filtrach
Chemical composition of waste silicas directly after production and following purification on the filter press

Skład % wag.	Krzemionka surowa bezpośrednio z produkcji HF	Krzemionka po filtracji (wariant I)	Krzemionka po filtracji (wariant II)
SiO_2	57,8	88,2	88,5
wilgoć	30,7	3,4	3,5
Al_2O_3	1,2	0,2-0,3	0,2
F^-	1,6	0,1-0,2	0,1
CaO	0,18	0,02	0,01
MgO	0,05	0,02	0,01
Fe^{+2} i Fe^{+3}	0,21	0,01	0,02
P_2O_5	0,12	0,01	0,01

Własności fizykochemiczne krzemionek odpadowych, które przemywano wodą, niezależnie od wariantu filtracji są prawie identyczne. W dalszych badaniach nad powierzchniową modyfikacją stosowano krzemionkę odpadową przemywaną na baterii filtrów wg wariantu II.

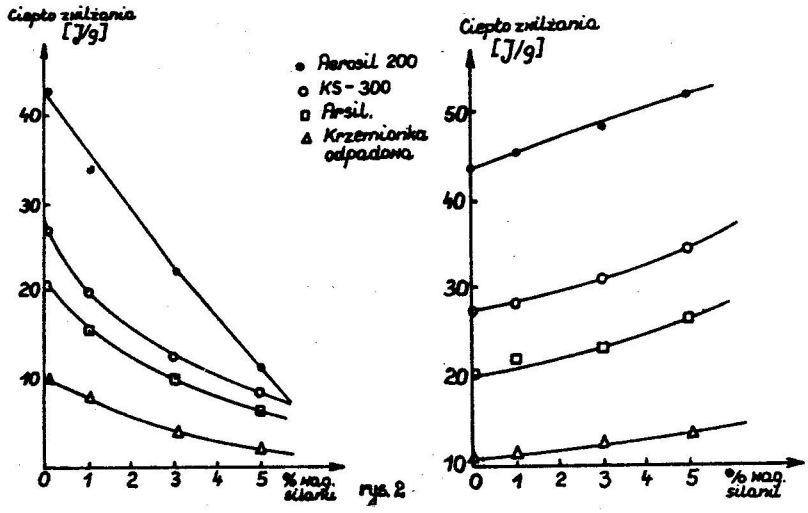
Wpływ silanowych związków proadhezyjnych, użytych do modyfikacji powierzchni odpadowej krzemionki na zmianę jej hydrofobowości, badano metodą kalorymetryczną. Wzrost wartości ciepła zwilżania powierzchni krzemionki benzenem świadczy o zwiększonej hydrofobowości tej powierzchni. W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań nad oznaczaniem ciepła zwilżania powierzchni krzemionki odpadowej wodą i benzenem. Zamieszczono tylko wyniki uzyskane z wybranymi związkami proadhezyjnymi.

Na rysunku 2 wykreślono zależności ciepeł zwilżania wodą powierzchni krzemionek modyfikowanych merkaptosilanem A-189 (rys. 2a) i aminosilanem A-1120 (rys. 2b) od ilości użytych silanów.

Jak wynika z tabeli 3, wszystkie związki proadhezyjne przyczyniają się do wzrostu stopnia hydrofobizacji powierzchni krzemionek odpadowych. Najsilniejszą hydrofobizację powoduje tytanianowy czynnik proadhezyjny - tytanian izostearoilu KR TTS (stopień hydrofobizacji *N* przy użyciu 3 cz. wag. tytanianu ma 100 cz. wag. krzemionki wynosi prawie 50%). Podczas modyfikacji wszystkimi silanowymi czynnikami proadhezyjnymi osiąga się

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne krzemionek odpadowych po oczyszczeniu gorącą wodą
Physico-chemical properties of waste silicas after purification in hot water

Parametry fizykochemiczne	Krzemionka po filtracji (wariant I)	Krzemionka po filtracji (wariant II)
wygląd	biały proszek	biały proszek
struktura	amorficzna	amorficzna
pH dyspersji wodnej	6,0	6,0
ciężar właściwy, g/cm^3	2,05	2,06
gęstość nasypowa, g/dm^3	150	150
gęstość usadowa, g/dm^3	225	220
chłonność wody, g/100g	350	350
chłonność ftalanu dibutylu, g/100g	380	400
stopień białości, %	80,5	81,3
powierzchnia właściwa, m^2/g	30,4	30,5
wielkość cząstek, nm	100	100



Rys. 2. Ciepło zwilżania wodą powierzchni badanych krzemionek modyfikowanych w zależności od ilości związków proadhezyjnych: a) merkaptosilanu A-189, b) aminosilanu A-1120

Fig. 2. Effect of coupling agents used to modify the waste silica surface on the heat of wetting with in water: a) mercaptosilane A-189, b) aminosilane A-1120

Tabela 3. Ciepło zwilżania wodą (H_i^W) i benzenem (H_i^B), powierzchnie właściwe i stopnie hydrofobizacji powierzchni krzemionek odpadowych niemodyfikowanych i modyfikowanych silanowymi i tytanianowymi związkami proadhezyjnymi
Compilation of the heats of immersion in water (H_i^W) and in benzene (H_i^B), specific surface areas and hydrophobization degrees of waste silicas (unmodified and modified with silane and titanate coupling agents)

Czynnik proadhezyjny	Zawartość (% wag.)	S (m^2/g)	H_i^W (J/g)	H_i^B (J/g)	N* (%)
Krzemionka niemodyfikowana	-	30,5	11,0	10,9	-
Merkaptosilan A-189	1	29,0	7,0	15,0	27,3
	2	29,0	5,6	16,8	35,1
	3	28,6	4,5	18,0	39,4
Merkaptosilan A-1893	1	29,2	7,4	14,5	24,8
	2	29,0	6,7	16,2	32,7
	3	28,8	5,5	17,4	37,4
Aminosilan A-1100	1	29,0	12,9	14,1	22,7
	2	29,3	13,6	16,0	31,9
	3	29,1	14,7	17,1	36,3
Winylosilan A-172	1	29,1	7,5	14,6	25,3
	2	29,2	6,4	16,2	32,7
	3	29,0	5,2	17,5	37,7
Tytanian KR TTS	1	29,5	6,7	18,4	40,9
	2	29,6	4,9	20,0	45,5
	3	29,5	3,8	21,3	48,8

*stopień hydrofobizacji

niższe stopnie kondensacji - w granicach 25-40% w zależności od ilości modyfikatora. Charakterystyczny jest wzrost ciepła zwilżania wodą powierzchni krzemionek modyfikowanych aminosilanami A-1100iA-1120 (tab. 3, rys. 2). Przyczyną tego wzrostu jest oddziaływanie cząsteczek wody z grupami aminowymi silanu zaadsorbowanego na powierzchni krzemionki, w wyniku którego tworzą się wiązania wodorowe.

Tabela 4. Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów napełnionych różnymi próbkami przemytej krzemionki odpadowej z produkcji HF niemodyfikowanej i modyfikowanej na bazie kauczuku Ker 1500 (czas wulkanizacji 40 min.)
Physico-mechanical properties of Ker 1500 vulcanizates filled with waste silicas from HF production after purification (unmodified or modified), vulcanization time - 40 min

Rodzaj silanu lub tytanianu grupa funkcyjna	Ilość silanu (cz.wag.)	H (^{o}Sh)	E * (%)	M-100 (MPa)	M-200 (MPa)	M-300 (MPa)	E_r (%)	R_r (MPa)	E_t (%)
bez modyfikacji	-	68	44	2,9	3,9	4,8	310	6,1	10
A-172 winylowa	1	68	44	3,2	4,7	5,9	310	7,4	10
	2	68	44	4,1	6,2	7,2	310	8,6	12
	3	68	45	4,8	6,9	8,0	310	9,4	12
A-189 merkaptanowa	0,5	69	45	3,5	5,0	5,9	310	7,6	10
	1	69	45	3,9	5,7	6,8	310	8,0	10
	2	68	44	4,7	7,3	8,3	340	10,9	12
	3	70	46	5,8	8,2	9,4	360	12,9	12
A-1893 merkaptanowa	1	69	45	3,9	5,5	6,7	310	8,0	10
	2	69	46	4,7	7,3	8,2	320	11,1	12
	3	69	45	5,8	8,1	9,4	320	12,5	12
A-1100 aminowa	1	68	45	3,1	4,4	5,4	310	7,3	10
	2	69	45	3,9	6,0	6,6	310	8,5	12
	3	68	45	4,3	6,6	7,5	310	8,9	12
A-1120 aminowa	1	69	45	3,3	4,4	5,5	320	7,3	12
	2	69	45	3,9	6,2	6,9	310	8,4	12
	3	69	46	4,5	6,7	7,4	320	9,1	12
A-151 winylowa	1	68	44	3,3	4,6	5,8	310	7,5	12
	2	68	45	4,1	6,2	7,2	310	8,7	12
	3	68	45	5,0	7,1	8,1	310	9,5	12
A-174 metakrylowa	1	68	45	3,5	4,8	5,8	310	7,6	12
	2	68	46	4,3	6,4	7,4	320	9,0	12
	3	69	46	5,1	7,3	8,1	310	10,5	12
A-187 glicydoksy-	1	69	45	3,5	4,7	5,6	310	7,7	12
	2	68	46	4,3	6,3	7,0	310	8,9	12
	3	68	46	5,1	7,2	7,9	320	9,6	12
KR TTS izostearoilu	1	69	45	4,5	6,0	7,2	310	8,9	12
	2	69	45	5,2	7,7	8,9	320	11,2	12
	3	69	46	6,3	8,8	10,0	320	14,0	12

* elastyczność

W tabeli 4 zestawiono wskaźniki fizykomechaniczne wulkanizatów gumowych napełnionych krzemionkami odpadowymi niemodyfikowanymi i modyfikowanymi różnymi ilościami związków proadhezyjnych. Jak wynika z zamieszczonych w tabeli 4 wyników, dodatek krzemionki odpadowej tylko w niewielkim stopniu zmniejsza elastyczność kauczuku. Krzemionka odpadowa niemodyfikowana w niewielkim stopniu poprawia wytrzymałość na rozciąganie oraz moduły wulkanizatów. Krzemionka ta jest więc mało aktywna i może być stosowana jedynie w takich wyrobach gumowych, które nie wymagają wysokich parametrów. Zastosowanie modyfikowanych krzemionek w zasadniczy sposób wpływa natomiast na poprawę parametrów fizykomechanicznych napełnionych kauczuków butadienowo-styrenowych. Modyfikacja powierzchni tych krzemionek silanowymi związkami, realizowana według własnej opracowanej metody, prowadzi do otrzymania wulkanizatów o większej wytrzymałości na rozciąganie oraz do wyraźnego wzrostu ich modułów.

Krzemionki modyfikowanej związkami proadhezyjnymi można zaliczyć do napełniaczy średnio aktywnych, bardzo poszukiwanych na krajowym rynku. Najkorzystniejszy, spośród użytych silanowych związków proadhezyjnych, wpływ modyfikujący zaobserwowano po użyciu merkaprosilanów A-189 i A-1893. Świadczą o tym najwyższe wartości modułów i wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego napełnionych odpadowymi krzemionkami modyfikowanymi, 2-3 cz. wag. silanowych związków proadhezyjnych. Zdecydowanie jednak najkorzystniejszy wpływ na parametry fizykomechaniczne zaobserwowano po napełnieniu kauczuku odpadową krzemionką modyfikowaną, 1-3 cz. wag. tytanianu izostearoilu.

Tabela 5. Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów napełnionych różnymi rodzajami krzemionek na bazie kauczuku Fer 1500 (czas wulkanizacji 40 min)
Physico-mechanical properties of Ker 1500 vulcanizates filled with various silicas (vulcanization time - 40 min)

Krzemionka	H (^{o}Sh)	E_1 (%)	M-100 (MPa)	M-200 (MPa)	M-200 (MPa)	E_r (%)	R_r (MPa)	E_t (MPa)
bez napełniacza	48	60	1,9	1,7	-	220	1,9	4
odpadowa z prod.HF	68	44	2,9	3,9	4,8	310	6,1	10
C-5	75	46	5,7	9,1	12,8	360	21,5	20
KS-300	76	41	4,9	8,8	10,5	420	20,7	20
Arsil	70	43	4,1	7,8	10,3	370	20,2	10
Aerosil 200	77	42	6,7	9,2	11,5	300	25,8	6

W tabeli 5 zestawiono wskaźniki fizykomechaniczne wulkanizatów gumowych napełnicnych krzemionkami aktywnymi (C-5, K-300, Arsil i Aerosil). Wyraźnie widać, że krzemionki aktywne sieciują wulkanizaty o znacznie wyższych parametrach wytrzymałościowych (moduły i wytrzymałość na rozciąganie są o 100-150% wyższe aniżeli dla wulkanizatów napełnionych odpadową krzemionką niemodyfikowaną). Wpływ zanieczyszczeń związkami fluoru zaokludowanych na powierzchni odpadowych krzemionek na własności fizykochemiczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego obserwowano w trakcie badań starzeniowych (tab. 6).

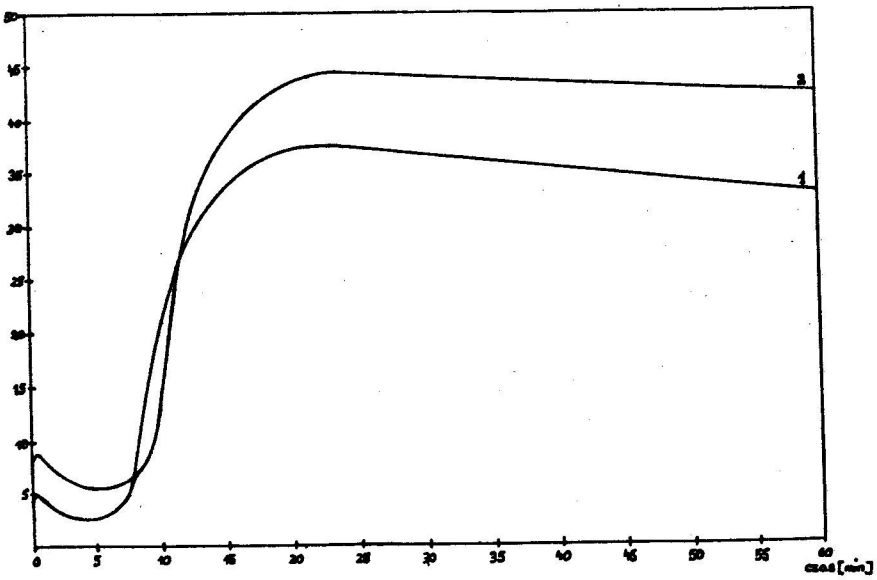
Tabela 6. Starzenie przyśpieszone wulkanizatów w atmosferze powietrza
Accelerated ageing of vulcanizates in air

Krzemionka	Temp.50°C, czas 144h				Temp.100°C, czas 72h			
	R_r (MPa)	ΔR_r (%)	M-100 (MPa)	Δ(M-100) (%)	R_r (MPa)	ΔR_r (%)	M-100 (MPa)	Δ(M-100) (%)
odpadowa surowa								
szarża 1	5,2	-50,2	2,1	-49,5	5,1	-50,5	2,0	-49,0
szarża 2	5,3	-49,3	2,4	-49,0	5,0	-51,0	2,1	-50,1
odpadowa po filtracji i modyfikacji silanem A-189								
szarża 1	11,6	-5,9	4,0	-5,1	11,3	-6,4	3,8	-5,5
szarża 2	12,9	-4,2	5,8	-5,0	12,8	-4,3	5,4	-5,4
KS-300	18,8	-1,1	5,2	-1,9	18,6	-2,1	5,0	-5,7

Parametry wytrzymałościowe wulkanizatów zawierających krzemionki odpadowe nieoczyszczone ulegają wyraźnie pogorszeniu pod wpływem przyspieszonego starzenia (wytrzymałość na rozciąganie obniża się o około 50% w stosunku do wytrzymałości mierzonej bezpośrednio po wulkanizacji). Wulkanizaty zawierające krzemionki oczyszczone i dodatkowo modyfikowane merkaptosilanem wykazują natomiast minimalną tendencję do obniżania parametrów wytrzymałościowych w wyniku starzenia (zarówno wytrzymałość na rozciąganie, jak i moduł M-100 obniżają się

Tabela 7. Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów napełnionych badanymi krzemionkami (mieszanki sporządzono w skali technicznej)
Physico-mechanical properties of vulcanizates filled with investigated silicas (rubber mixtures prepared in technological scale)

Krzemionka	R_r (MPa)	M-300 (MPa)	E_r (%)	H (^oSh)
odpadowa z produkcji HF przemywana i modyfikowana 3 cz.wag. silanu A-189	12,5	4,6	500	62
Arsil	19,5	9,0	525	65
C-5	22,2	10,5	500	65
KS-300	22,0	10,4	510	65



Rys 3. Krzywe reometryczne, wyznaczone na reometrze Monsanto dla przebiegu wulkanizacji mieszanek z kauczukiem Ker 1500 napełnionym krzemionkami: 1. krzemionka odpadowa oczyszczona modyfikowana 3 cz.wag. silanu A-189, 2. krzemionka strącana, Arsil

Fig. 3. Curves of the vulcanization course for Ker 1500 rubber compounds filled with silicas: 1. silica waste after purification and modification with 3 w/w of mercaptosilane (A-189), 2. precipitated silica (Arsil)

Tabela 8. Parametry fizykomechaniczne poliuretanów napełnionych krzemionką odpadową oczyszczaną, niemodyfikowaną i modyfikowaną wybranymi silanowymi środkami proadhezyjnymi
Physico-mechanical parameters of polyurethane elastomers filled with silica waste after purification (unmodified or modified by silane coupling agents)

Zawartość krzemionki (%)	M-100 (MPa)	R_r (MPa)	E_r (%)	H (^{o}Sh)
0	0,76	0,92	100	39
Krzemionka odpadowa niemodyfikowana				
10	0,90	1,44	160	43
20	1,25	1,72	160	52
30	1,82	2,04	240	62
40	-	0,80	40	67
Krzemionka odpadowa modyfikowana 2 cz.wag. silanu A-189				
30	2,15	2,32	240	62
Krzemionka odpadowa modyfikowana 2 cz.wag. silanu A-1100				
30	2,75	3,12	250	63
Krzemionka odpadowa modyfikowana 2 cz.wag. silanu A-1120				
30	2,88	3,39	250	63

zaledwie w przedziale 5-7%, co jest zgodne z normą na wyroby gumowe typu uszczelek, korków itp. produktów).

Wulkanizaty zawierające krzemionkę KS-300 praktycznie nie starzeją się i mogą z powodzeniem być używane bez ograniczeń w różnych technologiach. Badania starzeniowe potwierdziły więc zdecydowanie negatywny wpływ związków fluoru na parametry wytrzymałościowe wulkanizatów. Krzemionki odpadowe z produkcji kwasu fluorowodorowego po przemyciu gorącą wodą mogą być z powodzeniem użyte w gumach jako napełniacze średnio aktywne. Należy jednak zaznaczyć, że użycie oczyszczonych krzemionek pofluorowych jako napełniaczy elastomerów powinno się ograniczyć do wyrobów, które nie są w dużym stopniu narażone na przyspieszone procesy starzeniowe (np. wysoka temperatura i wysokie ciśnienie).

W tabeli 7 podano parametry fizykomechaniczne wulkanizatów uzyskanych w skali technicznej, na rysunku 3 natomiast przedstawiono wykres reometryczny.

Wprowadzenie oczyszczonej krzemionki odpadowej z produkcji kwasu fluorowodorowego do elastomeru uretanowgo wywołuje regularny wzrost parametrów wytrzymałościowych, takich jak naprężenie przy 100% wydłużeniu (moduł M-100), wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne, twardość itp. (Krysztafkiewicz i in., 1992). W tabeli 8 przedstawiono parametry fizykomechaniczne elastomerów uretanowych napełnionych różną ilością krzemionki odpadowej oczyszczonej, niemodyfikowanej i modyfikowanej. Optymalne wartości parametrów wytrzymałościowych uzyskuje się przy 20-30% zawartości krzemionki w masie elastomeru. Szczególnie wyraźne efekty wzmacniające zaobserwowano w elastomerach uretanowych napełnionych odpadowymi krzemionkami oczyszczonymi modyfikowanymi aminosilanami A-1100 lub A-1120. Istotny wpływ ma ilość tego silanu, ekonomicznie uzasadnione jest użycie 2 cz. wag. tych silanów w stosunku do 100 cz.wag. krzemionki odpadowej.

4. WNIOSKI KOŃCOWE

1. W celu usunięcia zanieczyszczeń fluorkami (powodują one silne procesy starzeniowe polimerów napełnionych odpadowymi krzemionkami) krzemionkę odpadową z produkcji kwasu fluorowodorowego przemywano gorącą wodą na filtrze lub baterii filtrów. Opracowano również sposoby neutralizacji kwaśnych roztworów po przemyciu krzemionek. Otrzymywano krzemionki o zadowalającym stopniu wyługowania fluorków.

2. Modyfikacja powierzchni oczyszczonych krzemionek odpadowych zapewnia zwiększenie aktywności tych napełniaczy. Modyfikacja powierzchni tych krzemionek silanowymi i tytanianowymi związkami proadhezyjnymi prowadzi do wzrostu powinowactwa chemicznego napełniaczy do polimeru, a zwłaszcza do zmiany charakteru hydrofilowego na hydrofobowy. Aktywność krzemionek odpadowych po modyfikacji silanami, a zwłaszcza tytanianem izostearoilu, wzrasta o około 100-150% w stosunku do krzemionek niemodyfikowanych. Modyfikowane krzemionki odpadowe są więc bardzo przydatne jako napełniacze kauczuków i elastomerów uretanowych, a ich użyteczność jest porównywalna z jedyną dostępną w kraju krzemionką Aerosil.

3. W przypadku napełniania kauczuku butadienowo-styrenowego odpadowymi krzemionkami najlepsze wyniki uzyskuje się po zastosowaniu do modyfikacji tych krzemionek merkaptosilanów (A-189 i A-1983) oraz tytanianu izostearoilu (KR TTS) w ilościach 2-3 cz. wag. w stosunku do 100 cz.wag. krzemionki.

4. Zależność właściwości wytrzymałościowych poliuretanów od zawartości oczyszczonej krzemionki odpadowej ma charakter ekstremalny - optymalne wytrzymałości mechaniczne elastomer osiąga po napełnieniu

krzemionką 20-30%. Powyżej tej ilości powstają defekty sieciowe w strukturze poliuretanów - wyraźnie obniżają się ich parametry fizykomechaniczne. Modyfikacja powierzchni krzemionek odpadowych, zwłaszcza aminosilanami (A-1100 i A-1120) w ilości 2-3 cz.wag. powoduje wyraźny wzrost parametrów wytrzymałościowych poliuretanów w porównaniu z użyciem w tych polimerach krzemionek niemodyfikowanych.

LITERATURA

Bradley D.E., (1954), *Brit.J.Appl.Phys.*, 5, 65.
Czermiezow W.A., Baranow G., (1961), *Chimicz.Promyszl.*, 2, 53.
Domka L.,Krysztafkiewicz A., Krysztafkiewicz W., (1982), Pat. PRL 119 358.
Domka L., Marciniec B., Krysztafkiewicz A., (1983), Pat.PRL 115 671.
Firlus L., Bob R., (1971), Chemik, 24, 292.
Firlus L., Bob R., (1973), Prace rozwojowe dla potrzeb nieorganicznych związków krzemu, s.7-48, *Seminarium N-T*, Wyd.OPT Katowice.
Firlus L., Dacy Z., Szyszka K., Jurga J., (1973), Pat.PRL 91 219.
Krysztafkiewicz A., Domka L., (1979), *Szkło i Ceramika*, 30, 271.
Krysztafkiewicz A., Domka L., Wieczorek W., (1981), *Polimery*, 26, 221.
Krysztafkiewicz A., (1984), *Chemia Stosowana*, 28, 477.
Krysztafkiewicz A., (1987). *Chemia Stosowana*, 31, 127.
Krysztafkiewicz A., (1988), *J.Adhesion Sci.Technol.*, 2, 203.
Krysztafkiewicz A., Wieczorek W., (1988), *Przemysł Chemiczny*, 67, 29.
Krysztafkiewicz A., Maik M., Rager B., (1990), *Inżynieria Materiałowa*, 11, 125.
Krysztafkiewicz A., Maik M., Rager B., (1992), *J.Mater.Sci.*, 27, 3581.
Paryjczak T., (1975), *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, PWN Warszawa, s.96.
Szmidt W., Philip W., (1960), Wasserglass in der Giesserei Technik, Giesserei-Praxis, nr 8.
Waren D., (1971), Precept development in silicate based foundary processes Brit. Foundrumen, T.64, nr 12.
Zielenkiewicz W., Kurek T., (1966), *Przemysł Chemiczny*, 45, 247.

Krzysztafkiewicz A., Rager B., Maik M., (1993), Utilization of silica waste from hydrofluoric acid production, *Phycicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 163-178 (Polish text)

A procedure for utilization of waste silica from the hydrogen fluoride syntheses is presented. A method of purifying silica from fluorine impurities is given. The results of studies on the application of the by-product silicas from the fluorine processing as fillers for rubber mixtures and urethan elastomers have been given. The surface of the refined silica has been modified by using methanol solutions of various silane coupling agents or titanate coupling agents solution in carbon tetrachloride. The effect of the type of the modifier used and of its amount on the strength of butadiene-styrene rubber vulcanizates and urethan elastomers has been determined.