

Введение Развитие промышленности неуклонно ведет к значительному увеличению образующихся отходов. Эти отходы повышают расходные коэффициенты сырья на тонну товарной продукции, а попадая в биосферу, загрязняют и отравляют ее. В связи с этим выявляются несколько проблем утилизации отходов: экономическая, экологическая и социальная, которые взаимосвязаны. Проблема охраны окружающей среды может быть решена двумя путями: переходом предприятий на малоотходные и безотходные технологии и комплексной переработкой образующихся отходов. В последнем случае необходимо создать условия, чтобы образующиеся отходы могли быть превращены в товарную продукцию или сырье для создания новой продукции. В промышленности органического синтеза стоимость сырья достигает 90-95% от стоимости готовой продукции, поэтому для улучшения технико-экономических характеристик основного процесса важно найти квалифицированное использование отходов. Переработка отходов должна стать самостоятельной отраслью химической технологии. Она требует дополнительных затрат, которые в некоторых случаях могут компенсироваться за счет стоимости реализуемого товарного продукта, полученного из отхода. В этом случае улучшаются технико-экономические показатели основного производства [1]. Все отходы производства классифицированы по их агрегатному состоянию твердые, жидкие, газообразные, и качественному составу - органические и неорганические. При выборе направления и способа их переработки этот критерий имеет решающее значение. Очевидно, что каждое мероприятие, осуществляемое в промышленности с целью сокращения и ликвидации отходов, является составляющим элементом создания безотходной технологии [2]. В данной работе рассматриваются вопросы использования отходов производства - флотогудрона (кубового остатка колонны окисления жирных кислот) и отходов производства электрохимического осаждения марганца, содержащих водные растворы солей марганца, такие как нитрат и ацетат марганца, в качестве сырья для производства сиккативов [3]. Сиккативами называют соли монокарбоновых кислот (мыла). Они служат катализаторами процесса аутоокислительной полимеризации растительных масел, продуктов их обработки и модификации, маслосодержащих пленкообразующих веществ, синтетических пленкообразующих - заменителей (аналогов) растительных масел. Наряду с этим, сиккативы являются также катализаторами отверждения ненасыщенных полиэфиров, полиуретанов и других подобных соединений. Кроме того, сиккативы выполняют функции поверхностно-активных веществ, улучшающих смачивание частиц пигментов и стабильность их дисперсий. Свойства применяемого сиккатива оказывают значительное влияние на механизм аутоокислительного превращения маслосодержащих материалов. В свою очередь, свойства самих сиккативов сильно зависят от применяемых для их получения материалов, а также способов их синтеза. В настоящей работе речь

пойдет о сиккативах, получаемых способом осаждения, потому что этот метод более изучен, особенно среди производителей сиккативов в Республике Татарстан. Осажденные сиккативы получают путем омыления органических жирных кислот с последующим осуществлением обменной реакции с водорастворимыми солями сиккативирующих металлов. Полученный таким образом сиккатив может быть выделен несколькими способами: Прокаливанием сиккативирующей соли после тщательной промывки водой, измельчение ее в случае необходимости и расфасовки концентрата в определенную тару в виде порошка. Порошкообразная сиккативирующая соль может быть растворена в горячем льняном масле (при температуре 90-130 °С) при соотношении 1:1. В этом виде сиккатив более технологичен и может использоваться при «холодном» смешивании с другими компонентами. Перспективным методом в настоящее время является проведение обменной реакции в присутствии органического растворителя, несмешивающегося с водой. Сиккатив по мере его образования уходит в фазу органического растворителя. Раствор сиккатива легко отделяется от маточного раствора, что дает возможность получить готовый продукт, минуя стадии сушки и последующего растворения. Принципиальная технологическая схема получения сиккатива методом осаждения состоит из двух стадий: омыление органической кислоты; замещение щелочного металла в мыле на сиккативирующий. Обобщив все вышеизложенное, нами было предложено использовать в качестве монокарбоновых кислот при производстве сиккативов флотогудрон - кубовый остаток колонны окисления жирных кислот производства синтетических жирных кислот с кислотным числом 50-70 мг КОН/г. Флотогудрон соответствует ТУ 18 РСФСР 744-77 (табл.1) [4].

Таблица 1 - Требования по органолептическим и физико-химическим показателям флотогудрона

| Наименование              | Показатели                 | Характеристики и нормы                                |
|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------|
| Внешний вид               | Густая, мазеобразная масса | Цвет От темно-коричневого до черного                  |
| Кислотное число, мг КОН/г | 50-70                      | Температура застывания жирных кислот, °С, не более 23 |
| Содержание влаги, %       | не более 5,0               | Содержание механических примесей, %, не более 0,04    |

Также объектом исследования в качестве растворов солей сиккативирующего металла служил отход производства электрохимического осаждения марганца с содержанием основного вещества 29,9 - 42,96 % масс. Эти отходы представляют собой жидкости светло-розового цвета, плотностью от 1,58 до 1,66 г/см<sup>3</sup> при 20 °С и значением pH от 1,2 до 1,95 ед. Отход производства электрохимического осаждения марганца представляет собой водные растворы солей марганца, такие как:  $Mn(NO_3)_2 + (NH_4)ClO_4$  или  $Mn(NO_3)_2 + Mn(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$  или  $Mn(NO_3)_2 + Mn(CH_3COO)_2 + (NH_4)ClO_4 + CH_3COOH$  [5]. Синтез сиккатива проводят в присутствии углеводородных растворителей. В данной работе применялись следующие компоненты: К-6 (тяжелый прямогонный бензин нефтепереработки), гексан, уайт-спирит, нефрас С4 150/200. Как уже было сказано выше, при получении сиккатива методом

осаждения проводят две стадии: омыления и замещения. На I стадии омыления обычно используют натриевую или калиевую щелочи. Они равноценны, но натриевая щелочь значительно дешевле, причем на омыление ее расходуется в 3-3,5 раза меньше, чем калиевой. Поэтому в выборе щелочи играет роль только экономическая целесообразность. При отсутствии дефицита лучший компонент - натриевая щелочь. В процессе омыления применяют раствор щелочи низкой концентрации - наиболее оптимальная концентрация - 5 %масс. Раствор данной концентрации можно приготовить как из кристаллической щелочи, так и из более концентрированного раствора по правилу креста. На первой стадии омыления флотогудрона в общем виде протекает следующая реакция: Процесс омыления флотогудрона проводили следующим образом. В стеклянный реактор с мешалкой объемом 250 мл подавали 35 г флотогудрона с кислотным числом 50-70 мг КОН/г, который при перемешивании нагревали до 90 °С и к нагретому флотогудрону по частям добавляли 5%-ный водный раствор КОН. Реакцию омыления проводили при перемешивании при температуре 80-90 °С.

Продолжительность процесса омыления составляло примерно 2 часа. Окончание реакции омыления определяли по pH реакционной массы. Величина pH должна была составлять 7-8 ед. Самое важное в проведении реакции омыления - не допустить излишней щелочности полученной реакционной массы, так как это приводит к образованию основных солей, которые нерастворимы в маслах. В свою очередь это пагубно влияет на свойства получаемых пленок пленкообразующего вещества, ведя к их растрескиванию и матовости. Для полного исключения образования основных солей процесс омыления проводили путем постепенной подачи щелочи в разогретый флотогудрон. Значение pH реакционной массы в этом случае росло постепенно с 2-3 ед. до 7-8 ед., что достаточно легко можно было проследить по лакмусовой бумаге. В этом случае передозировка щелочи была исключена. II стадия замещения. Полученное на первой стадии мыло - густая вязкая масса транспортировать сложно, и поэтому нами было предложено II стадию проводить в том же реакторе. Реакционная масса представляла собой смесь горячего мыла и воды, которая была использована для разбавления щелочей и которая образовывалась в процессе омыления. Необходимо отметить, что температура в реакторе на протяжении всех двух стадий не должна снижаться ниже 80°С и подниматься выше 100°С. Указанный температурный режим 80-90°С обеспечивает нормальное протекание обеих стадий технологического процесса. Повышение температуры выше 100°С не допускается, для предотвращения закипания достаточно большого объема воды в реакторе с последующим выбросом реакционной массы. II стадия предусматривает замещение щелочного металла в мыле на сиккативирующий металл и получение сиккатива в растворе. Для этого в реактор при температуре 80-90 °С и работающей мешалке подавалось рассчитанное количество соли сиккативирующего металла. Реакция замещения выглядит следующим образом:

Для экстракции полученного сиккатива из водного раствора к нему добавляли любой из указанных углеводородных растворителей: К-6, гексан, уайт-спирит, нефрас. Реакционную массу перемешивали примерно 30 мин, а затем давали системе отстояться. После добавления растворителя образовывалось два слоя: верхний раствор сиккатива в углеводородном растворителе (темно-коричневого цвета), нижний - водный раствор соли калия (натрия) с примесями (бесцветный или светло-желтого цвета). Нижний маточный раствор постепенно сливали. Количество растворителя рассчитывалось, исходя из требуемого содержания металла в растворе сиккатива (обычно 1,3-2,0 %масс. металла в растворителе). Свойства полученных сиккативов приведены в табл.2. Таблица 2 - Основные характеристики сиккативов, полученных по различным рецептурам

| Рецептура                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 1                                                | 2                              | 3                              | 4                              | 5                              | 6                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Номер образца                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Стан-дарт                                        | 1                              | 2                              | 3                              | 4                              | 5                              |
| Кислотное число                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | флотогудрона, мг КОН/г $\frac{3}{4}$             | 50                             | 70                             | 70                             | 50                             | 55                             |
| Состав соли                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | металла и содержание основного вещества, %масс.  | $\frac{3}{4}$ * 29,91          | ** 42,96                       | *** 31,35                      | * 29,91                        | ** 41,21                       |
| Растворитель                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $\frac{3}{4}$ К-6                                | К-6                            | К-6                            | гек-сан                        | уайт-спи-рит                   | неф-рас                        |
| Наименование показателя                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Цвет по йодометрической шкале, мг йода, не менее | 400                            | 400                            | 400                            | 400                            | 430                            |
| Масс. доля Mn, %, не менее                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | а) при изготовлении б) через 6 мес. хранения     | 2,0                            | 2,0                            | 2,0                            | 2,0                            | 2,0                            |
| Растворимость в сыром льняном масле или другой высыхающей среде                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | пленкообразующего нет                            | разде-ления или осаж-дения нет | разде-ления или осаж-дения нет | разде-ления или осаж-дения нет | разде-ления или осаж-дения нет | разде-ления или осаж-дения нет |
| Активность, час                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 24                                               | 19                             | 20                             | 22                             | 19                             | 15                             |
| Отметим, что в качестве стандарта использовался сиккатив, полученный методом осаждения в соответствии с ТУ 2022-004-12988979-9. Во всех случаях был получен сиккатив с высокой устойчивостью, представляющий собой прозрачную однородную жидкость, с хорошим распределением в пленкообразующих средах, свойства которого полностью удовлетворяют требованиям ТУ-2022-004-12988979-9, а по некоторым свойствам превышают эти требования. В свою очередь данные сиккативы позволяют получать с пленкообразователем покрытия, обладающие высокой твердостью, стойкостью к истиранию, блеском и достаточной водо- и атмосферостойкостью. Таким образом, использование отходов производства флотогудрона и растворов солей марганца после электрохимического осаждения последнего - позволяет значительно снизить стоимость ЛКМ, расширить сырьевую базу получения сиккативов, а также способствует улучшению экологической обстановки в районе химических и нефтехимических предприятий. |                                                  |                                |                                |                                |                                |                                |