

Т. Р. Сафиуллина, Н. Г. Гиниятуллин, И. В. Ковалевская, Л. А. Зенитова

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИККАТИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

*Ключевые слова:* сиккатив, метод осаждения, флотогудрон, растворы соли марганца, промышленные отходы.

*Представлены данные о возможности получения осажденных сиккативов на основе отходов растворов солей марганца и флотогудрона - кубового остатка колонны окисления жирных кислот производства синтетических жирных кислот с кислотным числом 50-70 мг KOH/г. Приведены основные характеристики полученных сиккативов и показана целесообразность использования данной технологии производства сиккативов.*

*Keywords:* siccative, sedimentation method, flotogudron, solutions of salts of manganese, industrial wastes.

*Are submitted data on possibility of receiving besieged sikkatives from waste solutions of salts of manganese and flotogudron - residuum of the oxidizing column of fatty acids production of synthetic fatty acids with acid number 50-70 mg KOH/g. The main characteristics received sikkatives are provided. Expediency of use of this production technology sikkatives is shown.*

### 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

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

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].

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 монокислот 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 показателей                           | 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                            |

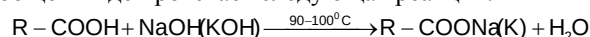
Также объектом исследования в качестве растворов солей сиккативирующего металла служил отход производства электрохимического осаждения марганца с содержанием основного вещества 29,9 - 42,96 % масс. Эти отходы представляют собой жидкости светло-розового цвета, плотностью от 1,58 до 1,66 г/см<sup>3</sup> 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 С<sub>4</sub> 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°C и подниматься выше 100°C. Указанный температурный режим 80-90°C обеспечивает нормальное протекание обеих стадий технологического процесса. Повышение температуры выше 100°C 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 °C и работающей мешалке подавалось рассчитанное количество соли сиккативирующего металла. Реакция замещения выглядит следующим образом:

Таблица 2 - Основные характеристики сиккативов, полученных по различным рецептурам

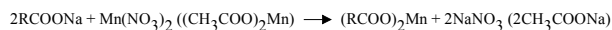
| Рецептура                                                                         | Номер образца               |                             |                             |                             |                             |                             |                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                                                                   | Стандарт                    | 1                           | 2                           | 3                           | 4                           | 5                           | 6                           |
| Кислотное число флотогудрона, мг КОН/г                                            | —                           | 50                          | 70                          | 70                          | 50                          | 55                          | 50                          |
| Состав соли металла и содержание основного вещества, %масс.                       | —                           | *                           | **                          | ***                         | *                           | **                          | *                           |
|                                                                                   |                             | 29,91                       | 42,96                       | 31,35                       | 29,91                       | 41,21                       | 29,91                       |
| Растворитель                                                                      | —                           | К-6                         | К-6                         | К-6                         | гексан                      | уйт-спирит                  | неф-рас                     |
| Наименование показателя                                                           |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |
| Цвет по йодометрической шкале, мг йода, не менее                                  | 400                         | 400                         | 400                         | 400                         | 430                         | 450                         | 440                         |
| Масс. доля Mn, %, не менее                                                        |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |
| а) при изготовлении                                                               | 2,0                         | 2,0                         | 2,0                         | 2,0                         | 2,1                         | 2,3                         | 2,4                         |
| б) через 6 мес. хранения                                                          | 2,0                         | 2,0                         | 2,0                         | 2,0                         | 2,05                        | 2,25                        | 2,35                        |
| Растворимость в сыром льняном масле или другой высыхающей среде пленкообразующего | нет разделения или осадения | нет разделения или осадения | нет разделения или осадения | нет разделения или осадения | нет разделения или осадения | нет разделения или осадения | нет разделения или осадения |
| Активность, час                                                                   | 24                          | 19                          | 20                          | 22                          | 19                          | 15                          | 14                          |

\*Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + (NH<sub>4</sub>)ClO<sub>4</sub>;

\*\*Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>COOH;

\*\*\*Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + (NH<sub>4</sub>)ClO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>COOH

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



Для экстракции полученного сиккатива из водного раствора к нему добавляли любой из указанных углеводородных растворителей: К-6, гексан, уйт-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.

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.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в 2013. Шифр 3.3024.2011.

### Литература

1. Ю.М. Петыхин, Л.В. Концова. В сб. *Отходы нефтехимических производств - сырье для синтетических продуктов. Тематич. обзор.* ЦНИИТЭНефтехим, Москва, 6, 72 (1991).
2. Г.Р. Хусаинова, Э.Р. Гараева, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2, 64-68 (2007).
3. И.В. Ковалевская, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова, А.З. Ахметова, Л.Н. Саттарова. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 15, 22, 122-124 (2012).
4. Пат. РФ 2175663 (2001).
5. Пат. РФ 2177020 (2001).

---

© **Т. Р. Сафиуллина** – канд. хим. наук, доцент, декан технол. факультета НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», saf-nchti1@yandex.ru; **Н. Г. Гиниятуллин** – канд. техн. наук, проф. каф. ХТОВ НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **И. В. Ковалевская** – ст. преп. каф. химии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **Л. А. Зенитова** – д-р технических наук, проф. каф. технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО «КНИТУ».