

С.М. Романова, доц., канд. хим. наук;
Л.А. Фатыхова, доц., канд. хим. наук
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Россия)

УТИЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАЖДАНСКОЙ ПРОДУКЦИИ

В процессе производства сложных азотнокислых эфиров целлюлозы образуются значительные объемы твердых отходов, таких как обводненный шлам. Эти промышленные отходы могут включать остатки исходного сырья, промежуточные и некондиционные продукты, содержащие нитраты целлюлозы. Их объем может достигать 500 тысяч тонн в год, что представляет собой серьезную экологическую и технологическую проблему, требующую внимательного подхода к их утилизации и переработке.

Состав отходов разнообразен: он включает мелкие частицы нитрата целлюлозы (от 8 до 50%) и неорганические компоненты, такие как ионы кремния, карбонат кальция, оксиды алюминия и железа (от 10 до 50 %). Влажность шлама варьируется от 50 до 70 %, а увлажнённый осадок, извлечённый из шламонакопителей, имеет торфоподобную структуру и характерный коричневый оттенок [1].

Проблема усугубляется наличием в шламе нитросоединений, нитрат ионов и других токсичных веществ, и их поступление в природную среду, может привести к загрязнению почвы и водоемов, а также негативно сказаться на флоре и фауне. Например, нитраты способствуют эвтрофикации водоемов, что вызывает избыточный рост водорослей и ухудшение качества воды.

Особенности состава шлама, особенно наличие нитратов целлюлозы, представляет основную угрозу для экосистемы. Эти соединения обладают высокой устойчивостью в окружающей среде, что способствует их накоплению в почвах и донных отложениях. Кроме того, нитраты целлюлозы имеют канцерогенные, мутагенные и тератогенные свойства. Исследования показывают, что они оказывают острое токсическое воздействие на некоторые виды гидробионтов, такие как *Daphnia similis* и *Danio rerio*, при сбросах сточных вод с производств нитроцеллюлозы [2]. Накопление таких отходов с высокой стойкостью и токсичностью создает потенциальную техногенную опасность, как для промышленных объектов, так и для окружающей среды. Это подчеркивает необходимость

разработки и внедрения эффективных методов утилизации этих отходов для минимизации их негативного воздействия.

Нитраты целлюлозы с истекшим сроком хранения утилизируются, как правило, следующими основными методами: уничтожением путем подрыва, затоплением, сжиганием в специализированных печах.

Из анализа множества научных исследований [3-8] можно заключить, что химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы является одним из ведущих направлений в исследованиях последних лет, своевременность которого определяется, прежде всего, необходимостью решения экологических задач производства нитратов целлюлозы, а также возможной конверсией специальных производств. Среди методов утилизации устаревших нитратов целлюлозы их химическая модификация на сегодняшний день является наиболее перспективной с точки зрения экологической безопасности и экономической целесообразности.

Особенности строения молекул нитратов целлюлозы, заключающиеся в наличие функциональных групп, таких как нитратные и гидроксильные предполагает протекание реакции переэтерификации [9]. Благодаря наличию в нитратах целлюлозы реакционноспособных $-\text{ONO}_2$ групп существует возможность замещения их иными фрагментами. При этом в той или иной степени протекают четыре типа реакций: реакции по собственно нитратным группам; реакции по имеющимся свободным гидроксильным группам; реакции по гликозидным связям, приводящие к деструкции полимерной цепи; раскрытие цикла глюкопиранозы [10].

В научной литературе опубликованы сведения о взаимодействии азотнокислых эфиров целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот ароматического и алифатического рядов в присутствии катализаторов – кислот Льюиса (SnCl_4 , AlCl_3 , SbCl_5 , TiCl_4 , ZnCl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) [11]. Однако, использование в реакции дорогостоящих катализаторов усложняет процесс и требует дополнительных усилий на их улавливание и регенерацию. Исходя из этого, нами [12] разработан метод химической модификации нитроцеллюлозы хлорангидридом уксусной кислоты без применения катализаторов в среде пиридина, который образует с уксусным хлорангидридом комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOC}_2\text{H}_3]\text{Cl}$. Применение активного ацилирующего комплекса ускоряет процесс образования ацетилнитрата целлюлозы, что позволяет проводить реакцию в условиях, не требующих высоких температур и длительного времени выдержки, при этом пиридин в реакциях ацетилирования выполняет роль катализатора.

С учетом направления производственной деятельности, ориентированного на энергосбережение и рациональное использование ресурсов,

а также тенденции перехода к наилучшим доступным технологиям и экономике замкнутого цикла, производство лаковой основы из некондиционных отходов специализированной химии представляется наиболее экологически и экономически выгодным. В связи с этим проведено исследование химической модификации нитрата целлюлозы хлорангидридом пропионовой кислоты и рассмотрена возможность использования полученного модификата – сложного смешанного эфира целлюлозы пропионилнитрата целлюлозы (ПНП) в качестве дополнительного пленкообразователя эмали марки НЦ-218. Согласно ГОСТ 4976-83 эмаль марки НЦ-218 предназначены для отделки мебели и других изделий из древесины, эксплуатируемых внутри помещения, с последующей полировкой.

Проведенные исследования показали, что замена части пленкообразователя на ПНЦ позволяет значительно снизить расход эмали. Это, вероятно, связано с молекулярно-массовой однородностью ПНЦ. Высокая однородность молекулярной массы способствует равномерному распределению полимерных цепей в пленке, что в свою очередь улучшает механические характеристики, такие как прочность и эластичность. Кроме того, однородная молекулярная структура позволяет достичь более стабильных свойств при нанесении эмали, что приводит к улучшенной укрывистости и равномерному покрытию поверхности. Это может снизить количество необходимых слоев покрытия, тем самым сокращая расход материалов и время нанесения. Таким образом, использование ПНЦ не только повышает укрывистость, но и оптимизирует расход материалов, что является важным аспектом в производстве лакокрасочных изделий. В связи с чем, были получены опытные образцы нитроэмали марки НЦ-218. Пленкообразователь эмали образца I имел состав: лаковый сухой коллоксилин – 0,9; ПНЦ – 0,1 (масс. части). Пленкообразователь эмали образца II имел состав: лаковый сухой коллоксилин – 0,85; ПНЦ – 0,15 (масс. части). Полученные образцы нитроэмали испытаны на соответствие ГОСТ Р 51691-2008, ГОСТ 6631-74.

Доля нелетучих веществ, отражающая содержание пигментов, наполнителей, специальных добавок и связующего, то есть компонентов, из которых формируется красящая пленка и которые остаются на поверхности после испарения растворителей, у исследованных образцов находится в пределах нормы. Это связано с тем, что ПНЦ, по сравнению с НЦ, обладает более высокой химической устойчивостью и менее подвержен значительной потере массы при хранении.

Замена части пленкообразователя на ПНЦ позволяет сохранить условную вязкость в рамках стандартов ГОСТ, несмотря на то, что вязкость ПНЦ ниже, чем у исходного нитрата целлюлозы (примерно в 1,5 раза). При этом условная вязкость при замене 15 % пленкообразователя оказывается ниже, чем при замене на 10%. Результаты испытаний образцов с частичной заменой пленкообразователя на ПНЦ в полной мере соответствуют требованиям ГОСТ Р 51691- 2008, ГОСТ 6631-74.

Таким образом, можно сделать вывод, что использование модифицированных сложных смешанных азотнокислых эфиров целлюлозы в составе нитроэмалей не только не ухудшает свойств пленки в соответствии с требованиями ГОСТ, но и снижает затраты на производство. Кроме того, этот подход помогает решить проблему накопления и хранения, пожароопасных многотоннажных отходов специальных производств, что, безусловно, представляет интерес, как вариант ресурсосбережения и замкнутого цикла производства.

Полученные результаты исследования имеют практическое значение. Основываясь на них, можно улучшить характеристики нитропленки, не ухудшая ее качества. В частности, возможно, добиться таких положительных свойств, как пониженная горючесть и сокращение расхода эмали при производстве благодаря улучшенной укрывистости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валишина З.Т., Романова М.А., Гафарова Г.Х. Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, № 9. С. 140-143.
2. Chatterjee S., Deb U., Datta S., Walther C. Chemosphere. 2017. Vol. 184. P. 438—451.
3. Борбузанов В.Г., Матухин Е.Л., Валишина З.Т., Галиуллина Г.Н., Косточко А.В. Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 18. С. 80-86.
4. Романова С.М., Мадякина А.М., Сабирова Д.И. Химия растительного сырья. 2017. № 2. С. 19-34.
5. Романова С.М., Фатыхова Л.А., Сабирова Д.И. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 4. С. 129-131.
6. Голубев А.Е., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А. Российский химический журнал. 2015. Т. 59, № 5. С. 98-112.
7. Кувшинова С.А., Голубев А.Е., Бурмистров В.А. Российский химический журнал. 2016. Т. 60, № 1. С. 69-84.
8. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. 2014. Т. 7, № 1. С. 151-158.

9. Романова С.М., Фатыхова Л.А., Мартышкин К.Н. Вестник КТУ. 2017. Т. 20, № 13. С. 5-11.
10. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Известия высших учебных заведений. 2021. Т. 64, № 5. С. 30-34.
11. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Вестник технологического университета. 2023. Т. 26, № 12. С. 23-30.
12. Поляков А.И. Высокомолекулярные соединения. 1972. Т. 6. С. 1278-1282.

УДК 628.381.1

В.Н. Марцуль, проф., канд. техн. наук;
И.В. Войтов, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ КАНАЛИЗАЦИИ И ОБРАЩЕНИЯ С НИМИ

Одной из актуальных проблем в области охраны окружающей среды, является обеспечение норм экологической безопасности при обращении с осадками очистных сооружений канализации (ОСК). Особенностью данного вида отходов является сложный многокомпонентный состав и уникальные свойства. С одной стороны – это опасные отходы, обращение с которыми требует соблюдения специальных мер предосторожности, с другой – ценный возобновляемый ресурс.

Осадки характеризуются весьма ценными агрохимическими свойствами, достаточно высокой теплотой сгорания, что позволяет их рассматривать в качестве ценного материала, использование которого при соблюдении определенных условий может способствовать решению проблем ресурсосбережения и охраны окружающей среды.

С обработкой, подготовкой к использованию, транспортировкой и другими операциями с ОСК связано воздействие на окружающую среду, которое обусловлено выбросами загрязняющих (в том числе дурнопахнущих) веществ и парниковых газов в атмосферный воздух, значительным энергопотреблением, отчуждением земельных ресурсов, загрязнением подземных вод и др. Однако при выборе соответствующих технологических решений и оборудования решение проблемы осадков может внести конкретный вклад в становление экономики замкнутого цикла и достижение углеродной нейтральности водопроводно-канализационного