

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ и ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ **ВНЕДРЕНИЯ** ПОЛИМЕРНЫХ КОАГУЛЯНТОВ в процесс ВЫДЕЛЕНИЯ промышленных **ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ**

Показана целесообразность применения полимерных четвертичных солей аммония в качестве флокулянтов для выделения эмульсионных каучуков из латекса. На заводе «Воронежсинтезкаучук» апробирована новая технология коагуляции латексов с помощью поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида. Образцы резины отвечали требованиям ГОСТ. Применение флокулянтов не требует капиталовложений и существенных изменений в технологии выделения каучуков. Показано уменьшение экологического ущерба в России за счет разных факторов.



Введение

Общий объем производства эмульсионных каучуков только в России составляет более 315 тыс. т в год, в мире — более 4000 тыс. т в год. При этом доля эмульсионных каучуков составляет примерно 30 % от общего производства каучуков как в России, так и в мире [1]. Указанные объемы производств, безусловно, приводят к возникновению большого количества отходов в составе промышленных сточных вод. Ранее для различных типов промышленных эмульсионных каучуков авторами данной статьи была показана [2, 3] целесообразность замены широко применяемого промышленного коагулянта NaCl на разнообразные полимерные четвертичные аммонийные соли (ЧАС). Сообщалось [2] о реализации на ОАО «Воронежсинтезкаучук» в 1991-1993 гг. в промышленном масштабе нового разработан-

К.М. Дюмаев,
член-корреспондент РАН, советник, Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений РАСХН

С.С. Никулин,
доктор технических наук, профессор кафедры инженерной экологии и техноген-

ного процесса выделения каучука СКС-30 АРК из эмульсии с применением катионного полиэлектролита — поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (промышленная марка ВПК-402; производитель ОАО «Каустик», г. Стерлитамак, Башкирия). Следует отметить следующие положительные результаты проведенной работы:

- применение ВПК-402 не потребовало существенных изменений в технологии выделения каучуков из латексов и не потребовало дополнительных капиталовложений;
- были полностью отработаны режимы промышленного производства каучука СКС-30 АРК;
- суммарно было выпущено 327 т каучука;
- по своему качеству каучук отвечал требуемым ГОСТ и ТУ;
- разработанная и внедренная технология позволили значительно уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду;

*Адрес для корреспонденции: misin@sky.chph.ras.ru

не наблюдали отклонений режима работы заводских очистных сооружений от штатного режима работы.

К сожалению, эти работы были прекращены и продолжены на заводе «Воронежсинтезкаучук» лишь в настоящее время, но без ссылок на известные, ранее проведенные научно-исследовательские и прикладные работы.

В данной статье приведены экологические и экономические оценки предлагаемых и реализованных технических решений, базирующиеся на результатах анализа сточных вод, на объемах производства эмульсионных каучуков в России, а также на ценовых характеристиках изученных полимерных ЧАС.

Результаты и их обсуждение

Экологические аспекты разработанной новой технологии

После процесса коагуляции основная масса применяемых коагулянтов (хлориды металлов) удаляется из полимеризационной системы вместе с серумом и промывными сточными водами. Для выделения 1 т эмульсионного каучука необходимо использование до 170 кг NaCl и до 20 кг бишофита. Для обеспечения всего годового производства эмульсионных каучуков в России требуется до 53550 т NaCl и до 7250 т солей двухвалентных металлов (например, бишофита или CaCl_2), которые в дальнейшем сбрасываются со сточными водами на очистные сооружения. Коагулянты, попадающие в промышленные стоки, не улавливаются заводскими очистными сооружениями и далее вместе с очищенными в штатном режиме стоками попадают в реки. Внедрение новой технологии позволяет уменьшить сброс минеральных солей до величины 7870 т/год.

При использовании полимерных ЧАС количество NaCl в выделяющейся крошке каучука значительно уменьшается. Поэтому уменьшается количество воды, необходимой для промывки крошки каучука. Расчеты показывают, что применение новой разработанной технологии позволяет уменьшить экологический ущерб от производства эмульсионного каучука только за счет уменьшения объема промышленных стоков до величины 20 %.

Безусловно, нельзя исключать возможность попадания незначительного количества поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида вместе с серумом и промывными

ной безопасностью и кафедры высокомолекулярных соединений, ФГОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий

Х.В. Корнехо

Туэрос, аспирант, ФГОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий

Т.Н. Пояркова,

доктор технических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений, ФГОУ ВПО Воронежский государственный университет

В.М. Мисин*,

доктор химических наук, заведующий лабораторией, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

сточными водами в промышленные сточные воды. Однако поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид не является токсикантом: он не канцерогенен, не вызывает аллергии, не обладает хронической токсичностью, по параметрам острой токсичности относится к 4 классу малоопасных соединений. Этот полимер разрешен к применению для очистки питьевой воды. Более того, поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид является действующим веществом (субстанцией) в дезинфектанте «Септопол» [4]. Дезинфектант «Септопол» прошел доклинические и клинические исследования; он разрешен к применению Минздравом РФ и выпускается отечественной промышленностью. Номер госрегистрации средства в России №0046-99/9. С применением поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида разработан и зарегистрирован новый более эффективный дезинфектант «Септопол-плюс» [5, 6]. На основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида разработан фунгицид, предназначенный для защиты от фитофторы и гнили картофеля, томатов, огурцов и фасоли [7]. По этой причине попадание незначительных количеств поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида в почву не приведет к экологической катастрофе.

Основываясь на результатах, приведенных в [2], можно утверждать, что применение полимерных ЧАС приведет также и к уменьшению содержания токсичного лейканола (диспергатор) в сточной воде в ≈ 20 -40 раз в зависимости от выбранного коагулянта. Исходя из общего объема производства эмульсионных каучуков в России и необходимой загрузки лейканола в производстве 1 т каучука (0,3-0,5 масс ч. на 100 масс ч. каучука) общее количество применяемого в промышленности лейканола достигает 1260 т в год. При этом можно ожидать, что в стоки будет попадать не менее 630 т лейканола в год. Остальная часть должна будет захватываться каучуком. Сточные воды очистных сооружений не могут пройти полной очистки от всех компонентов эмульсионной системы (например, минеральные соли, лейканол и др.) и сбрасываются в водоемы. В дальнейшем эти компоненты попадают в подпочвенные грунтовые воды, а затем в воду артезианских скважин, обеспечивающих питьевой водой население. Имеются научные разработки по целевому улавливанию лейканола из стоков, однако они далеки от реального практического применения. В [8, 9] было показано, что четвертичные соли аммония практически полностью связывают лейканол

и другие компоненты эмульсионной системы. Использование в промышленности разработанного процесса может до 50 раз снизить количество компонентов эмульсионной системы, попадающих в сточные воды, сбрасываемые из цехов выделения в очистные сооружения.

Одновременно применение новой технологии выделения каучуков будет способствовать значительному уменьшению величины ХПК сточных вод с $\approx 1220-1270$ до $\approx 720-840$ мг·О₂/дм³ [2].

Таким образом, применение поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида не только позволяет резко уменьшить или даже исключить экологическую нагрузку на окружающую среду, оказываемую другими, применяемыми в настоящее время в промышленности, коагулянтами, но и само не создает экологическую нагрузку даже в случае его аварийного попадания в промышленные стоки или в почву.

Подобными положительными качествами обладает также катионный полиэлектролит поли-(N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний) хлорид (торговое название «Каустамин-15»). Сравнительный анализ результатов лабораторных исследований позволил в 2005 г. выбрать «Каустамин-15» для проведения опытных работ на пилотной установке по коагуляции латекса. С применением «Каустамина-15» были полностью отработаны режимы опытного производства каучука СКС-30 АРК и выпущена опытная партия каучука в количестве 230 кг. По своему качеству каучук полностью отвечал необходимым ГОСТ и ТУ. Анализ полученных результатов позволил оценить уменьшение экологического ущерба от производства каучука на величины, примерно схожие с величинами, полученными для ВПК-402:

- 8-10 % за счет уменьшения объема промышленных стоков;
- в 85 раз за счет уменьшения количества сбрасываемого в промышленные стоки хлорида натрия.

«Каустамин-15» не токсичен для теплокровных и обладает противомикробной, противовирусной и противогрибковой активностью. В соответствии с санитарно-эпидемиологическим заключением (№ 77.99.04.222.Д.007095.10.02 от 16.10.2002 г.) он предназначен в качестве коагулянта для очистки питьевой воды в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения и очистки сточных вод.

Таким образом, в случае перехода на новую технологию всех производств эмуль-

Ключевые слова: локальная очистка сточных вод процесса крашения, кожевенное производство, реагентное коагулирование, доза коагулянта, железопероксидные окислительные методы

сионных каучуков в России экологический ущерб от применения хлоридов металлов может быть уменьшен в год за счет:

- отсутствия сброса, по крайней мере, 53550 т/год хлорида натрия;
- уменьшения объема промышленных стоков на 756 000 м³/год;
- уменьшения содержания лейканола (ПАВ) в сточной воде на величину не менее, чем 630 т/год.

Базируясь на известных положительных результатах по применению полимерных ЧАС, некоторые предприятия, например Воронежский завод синтетических каучуков, активно начинают использовать в технологии выделения каучуков из латексов катионные полиэлектролиты, в частности ВПК-402.

В настоящее время проведен цикл достаточно полных дополнительных лабораторных исследований по использованию в качестве коагулянтов различных сополимеров N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (*табл. 1*).

Сравнительный анализ результатов лабораторных исследований различных флокулянтов и положительные результаты исследований поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний хлорида («Каустимин-15») [10] позволил выбрать его для проведения опытных работ на пилотной установке по коагуляции латекса. Дополнительным фактором, способствующим этому выбору, являлось соотношение цен различных полимерных солей (*табл. 1*) в пользу «Каустамина-15». С его применением в 2005 г. была выпущена опытная партия каучука СКС-30 АРК в количестве 230 кг на пилотной установке опытного цеха ОАО «Каустик» (г. Стерлитамак, Башкирия).

Экономические аспекты разработанной новой технологии

Таким образом, как в лабораторных условиях, так и в промышленном (опытно-промышленном) масштабе испытан ряд полимерных ЧАС [2, 3], отличающихся технологическими и ценовыми характеристиками. В *табл. 1* приведены сравнительные свойства полимерных коагулянтов класса полимерных ЧАС, которые могут быть использованы для организации промышленного выпуска эмульсионных каучуков.

Исходя как из расходных норм, так из ценовых характеристик преимуществом обладает «Каустамин-15». К сожалению, недостаточный объем производства «Каустамина-15» не позволяет пока рекомендовать его для промышленного исполь-

Таблица 1

Сравнительные свойства полимерных ЧАС

Коагулянт	Расходная норма в кг на 1 т СК	Наличие на рынке	Ориентировочная цена в \$ США за 1 т
Поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ВПК-402)	3,0-5,0	Промышленное производство большого объема	3447
Сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с SO ₂ (ВПК-10)	3,0-5,0	Промышленное производство	3330
Сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой (ВПК-10М)	4,5-5,0	Пилотная установка	3298
Сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом	2,0-3,5	Отсутствует	Отсутствует
Поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний хлорид («Каустамин-15»)	3,0-3,5	Промышленное производство	2166

зования в качестве коагулянта латексов каучуков различных марок.

Весь цикл исследовательских и прикладных работ в целом показал необходимость и возможность полного отказа от применения неорганических солей для выделения промышленных эмульсионных каучуков. Для решения этой технической задачи могут быть использованы полимерные ЧАС. Реализация предлагаемой технологии в промышленности синтетических каучуков позволит решить важные экологические проблемы.

Следует подчеркнуть, что применение катионного полиэлектролитов не требует существенных изменений в технологии выделения каучуков из латексов и не требует никаких капиталовложений.

Безусловно, прямые расходы на выделение каучуков, связанные с применением неорганических солей, много ниже расходов, связанных с использованием полимерных ЧАС. Поэтому формально и экономически более выгодно применение традиционных технологий. Однако косвенные убытки, связанные с экологическим ущербом водным ресурсам России, многократно превышают расходы, связанные с использованием полимерных ЧАС.

Таким образом, экономическая эффективность новой предлагаемой технологии выделения промышленных эмульсионных каучуков определяется следующими факторами:

- не требуется существенных изменений в технологии выделения каучуков из латексов и дополнительных капиталовложений;

- не потребуется введение дополнительной стадии очистки стоков от лейканола;
- исчезают косвенные убытки, связанные с экологическим ущербом водным ресурсам России.

Заключение

Впервые в мире проведен большой комплекс исследований и доказано, что полимерные четвертичные соли аммония могут служить эффективными коагулирующими агентами в технологическом процессе выделения промышленных эмульсионных каучуков из латекса.

Для практической реализации рекомендована и в промышленном масштабе апробирована новая технология коагуляции латексов эмульсионных каучуков с помощью катионного полиэлектролита поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида.

С помощью поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний хлорида выпущена опытная партия каучука СКС-30 АРК в количестве 230 кг на пилотной установке опытного цеха ОАО «Каустик».

Все полученные образцы каучука и резины отвечают требованиям ГОСТ и ТУ.

Применение катионных полиэлектролитов не требует существенных изменений в технологии выделения каучуков из латексов и дополнительных капиталовложений.

Разработанные реальные промышленные технологии позволяют существенно умень-

шить количество загрязненных сточных вод и количество сбрасываемых в стоки вредных веществ цехами выделения каучука из латекса. Экологический ущерб в России может быть уменьшен в год за счет:

- отсутствия сброса, по крайней мере, 53550 т/год хлорида натрия;
- уменьшения объема промышленных стоков на 756000 м³/год;
- уменьшения содержания лейканола (ПАВ) в сточной воде на величину не менее чем 630 т/год.

В мире соответствующий ущерб может быть уменьшен на величины 9600000 т/год NaCl и на 3120000 м³/год объема промышленных стоков.

Литература

1. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности: В 2 т. Казань: КГТУ. 2010.
2. Мисин В.М., Никулин С.С. Применение четвертичных солей аммония для выделения синтетических каучуков в России. Технологические и экологические аспекты. // Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Г.Е. Заикова. С.-Петербург: НОТ. 2008. С. 371-401.
3. Misin V.M., Nikulin S.S., Technological and ecological aspects of the practical application of quaternary ammonium salts in Russia in production of synthetic emulsion rubbers // Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research: Synthesis, Properties and Applications / Ed. By R.A. Pethrick, G.E. Zaikov, J. Pielichowski. New York, Nova Science Publishers inc. 2008. Chapter 21.
4. Федорова Л.С. Исследование бактерицидной, туберкулоцидной и фунгицидной активности нового отечественного дезинфектанта «Септопол» / Л.С. Федорова, И.М. Цвирова, В.М. Мисин, Г.М. Зайдлин // Дезинфекционное дело. 2000. №4. С. 40-42.
5. Мисин В.М. Новый отечественный дезинфектант широкого спектра действия на основе полимерных четвертичных солей аммония / В.М. Мисин, В.Г. Акимкин // Тр. VI Всерос. науч. семинара с молодежной науч. школой «Химия и медицина», 2007. Уфа: Гилем, С. 193-194.
6. Misin V.M. New desinfectant and fibrous materials based on it / V.M. Misin, L.S. Fedorova // Rare Metals. 2009. V. 28. Iss. 10. P. 600-603.
7. А. с. 1444982 СССР. Фунгицид и бактерицид / Абеленцев В.И., Санин М.А., Кукаленко С.С., Андрианова Н.И., Курганова Л.Б., Курилов В.И., Иванченко Л.В., Борисенко А.С., Черкашин М.И., Мисин В.М., Родоман В.Е. Заявлено 01.10.1986. Непублик.
8. Вережников В.Н. Выделение каучука из латекса СКС-30 АРК с помощью полимерного флокулянта поли-N-диметиламиноэтилметакрилата / В.Н. Вережников, Т.В. Плаксицкая, Т.Н. Пояркова, Ю.К. Гусев, В.Н. Панков, Ю.В. Бредун // Мат. III Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («Фагран-2006»). Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2006. Т. 2. С. 716.
9. Никулин С.С. Применение сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой для выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып.8. С.1382-1388.
10. Никулин С.С. Коагуляция бутадиен-стирольного латекса поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний хлоридом / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 6. С. 996-1000.

K.D. Dyumaev, S.S. Nikulin, Kh.V. Kornekho Tueros, T.N. Poyarkova, V.M. Misin

ECOLOGIC AND ECONOMIC ASPECTS OF POLYMERIC COAGULATE INTRODUCTION IN SEPARATION PROCESS OF INDUSTRIAL EMULSION RUBBER

Applicability of polymeric ammonium quaternary salts as flocculants for rubber separation from latex was shown. A new technology of latex coagulation using poly-N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride was tested and obtained samples of rubber were up to a federal standard. The flocculant application is cost-efficient and is not require serious technology changes.

Key words: latex, coagulation, polymeric ammonium salts, ecology