

Таблица 1 - Значение динамической сорбционной емкости и полной сорбционной емкости ГрСМ

Показатель мг/г	Значение	Объем пропущенной воды, дм ³
ДСЕ	4,8	174,5
ПСЕ	6,9	250,4

По уравнению Шилова [4-5] рассчитано время τ и коэффициент K защитного действия слоя ГрСМ: $\tau = 95,2$ ч; $K = 612,6$ ч/м.

Для расчета технико-экономических показателей предложено применение сорбента, ГрСМ в системе очистки стоков ТОО «Актобе нефтепереработка».

Библиографический список

1. Sun X, Treatment Of Phenolic Wastewater By Combined Uf And Nf/Ro Processes. / Sun X, Wang C, Li Y, Wang W, We J. // Desalination. -2015- №355. - P. -68–74.
2. Уланова О.В., Комплексное Устойчивое Управление Отходами. Жилищно-Коммунальное Хозяйство: Учеб. Пособие. / Уланова О.В., Салхофер С.П., Вюнш К. – М.: Издательский Дом Академии Естествознания. - 2016. – 520 С.
3. Лупейко Т.Г., Исследование Техногенного Карбонатосодержащего Отхода Для Очистки Водных Растворов От Ионов Никеля (II) / Т.Г.Лупейко, Е.М. Баян, М.О. Горбунова. // Журнал Прикладной Химии. - 2004. - №2. - С.87-91.
4. Николаева Л.А., Очистка производственных сточных вод от нефтепродуктов модифицированными сорбционными материалами на основе карбонатного шлама / Николаева Л.А., Голубчиков М.А. // Водоснабжение И Санитарная Техника.- 2016 - №11. - С. 50-57.
5. Экология Нефтегазового Комплекса: В 2 Т. Т. 1 / Под Ред. А.И. Владимирова, В.В. Ремизова. – М.: Нефть И Газ, 2013. – 416 С.

УДК 661.72.886

Романова С. М., канд. хим. наук, доц.,
Фатыхова Л. А., асс.
(КНИТУ, г. Казань, Россия)

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ УСТАРЕВШИХ ПОРОХОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Промышленная утилизация нитратцеллюлозных порохов с истекшим сроком гарантийного хранения методом химической модификации – это один из наиболее перспективных и безопасных с точки зрения экологии способов.

Ключевые слова: нитраты целлюлозы, утилизация, химическая модификация, хлорангидриды карбоновых кислот, электрофильное замещение, пиридин.

Промышленная утилизация боеприпасов военного назначения, выведенных из боевого состава, представляет собой общегосударственную проблему. Значение проблемы утилизации боеприпасов в современных условиях существенно возросло в связи с действием международных договоров по сокращению вооружений, наличием значительных запасов вооружений, в том числе и с истекшим гарантийным сроком хранения, а также с высокими требованиями по обеспечению экологической и взрывопожарной безопасности арсеналов и баз Министерства обороны России. В связи с этим Правительством РФ утверждена Федеральная целевая программа «Промышленная утилизация вооружений и военной техники», которая предусматривает проведение комплекса научных исследований в сфере утилизации вооружения, исключение экологически вредных способов уничтожения боеприпасов, возвращение содержащихся в боеприпасах значительных количеств ценных материалов и продуктов в гражданский и оборонный сектора экономики.

Проблема утилизации порохов является столь же масштабной, что и утилизация взрывчатых веществ из расснаряжаемых боеприпасов. Одним из способов утилизации пироксилиновых порохов является химическая модификация их основы – нитрата целлюлозы, заключающаяся в целенаправленном введении в макромолекулу азотнокислого эфира целлюлозы различных функциональных групп [1,2,3,4]. Химическая модификация нитрата целлюлозы низкомолекулярными соединениями позволяет изменять в заданном направлении молекулярный состав, физические и химические свойства, а также энергетические и эксплуатационные характеристики получаемых из него новых соединений.

Исследована химическая модификация высокоазотного нитрата целлюлозы с эмпирической формулой $C_6H_7O_2(OH)_{0,46}(ONO_2)_{2,54}$, содержание азота 12,87 % хлорангидридами уксусной, пропионовой, масляной и изомасляной кислот.

В результате взаимодействия из реакционной массы были получены как нерастворимые в воде продукты в виде мелкодисперсного порошка желто-оранжевого цвета, хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, ТГФ, ацетоне и других растворителях, так и водорастворимые продукты желтоватого оттенка, выпавшие из раствора при отгонке растворителя и воды. На основании элементного анализа на содержание углерода, водорода, азота были рассчитаны рациональные формулы продуктов реакции. Согласно данным

элементного анализа полученных соединений можно сделать вывод, что увеличение времени процесса приводит к снижению содержания азота и увеличению степени электрофильного замещения нитратных групп на ацильные. Хлорангидрид уксусной кислоты в среде пиридина реагирует с нитратом целлюлозы наиболее активно при температуре 60 °С (рисунок 1).

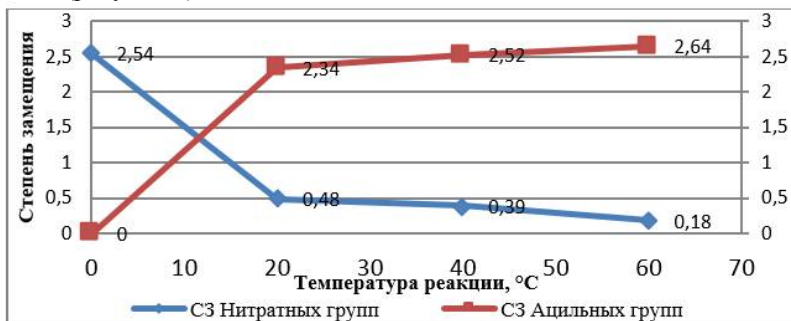


Рис. 1 – Кинетика накопления CH_3CO -групп в продуктах денитрования нитрата целлюлозы хлористым ацетилдом

По мере увеличения продолжительности взаимодействия прогрессивно увеличивается степень замещения ацильных групп и соответственно уменьшается степень замещения по нитратным и гидроксильным группам. Преимущественно протекает процесс замещения нитратных групп, на это указывает существенное снижение степени замещения нитратных групп у полученных продуктов по сравнению с исходным нитратом целлюлозы. Ацетилнитрат целлюлозы $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,18}(\text{ONO}_2)_{0,18}(\text{OCOCH}_3)_{2,67}$, полученный при 6 часовом времени выдержки, имеет степень замещения нитратных групп 0,18, что в 14 раз меньше, чем у исходного пироксилина. Тогда как степень замещения гидроксильных групп уменьшилась всего в 2,5 раза.

Та же тенденция прослеживается при взаимодействии нитроэфира целлюлозы с хлорангидридами пропионовой и масляной кислот, хотя значения степеней замещения в этих случаях несколько меньше, чем в случае реакции протекающей с участием хлорангидрида уксусной кислоты. Наименее реакционноспособен в реакциях с нитратом целлюлозы хлорангидрид изомасляной кислоты. При модификации нитрата целлюлозы этим электрофилом за то же время взаимодействия, что и с другими реагентами, достигается наименьшая степень замещения ацильных групп – 1,83, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,19}(\text{ONO}_2)_{0,99}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_{1,83}$. Что вероятно, обусловлено затруднением подступа к реакционному центру молекулы

хлорангидрида для образования ацилирующего комплекса, ввиду стерических препятствий.

Установлено, что оптимальными условиями протекания реакции переэтерификации нитратов целлюлозы со всеми исследованными хлорангидридами карбоновых кислот являются температура 60 °С и время выдержки 6 часов (рисунок 2). Дальнейшее повышение температуры и времени реакции приводит к существенному снижению выхода целевого продукта, что является нецелесообразным.

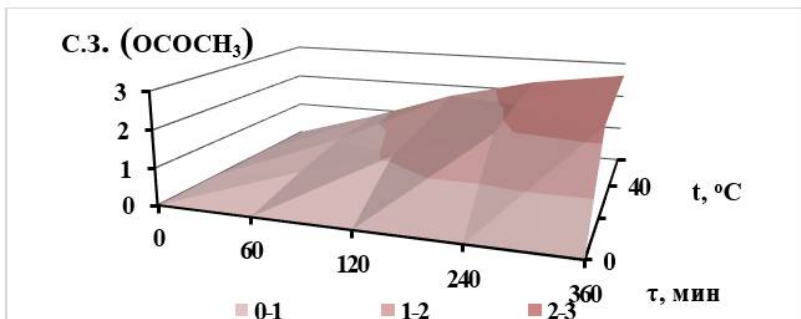


Рис. 2 - Оптимальные условия синтеза ацетилнитратов целлюлозы

Для изучения молекулярной структуры и свойств синтезированных высокомолекулярных соединений применялось несколько методов.

ИК-спектры записывались на спектрометре Avatar – 320 Nicolet (USA). Образцы для исследования готовили в виде таблеток с бромидом калия.

Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker MSL-400, ν= 400 МГц. Внутренний стандарт (CH₃)₄Si, растворитель – (CD₃)₂SO.

Спектры ЯМР ¹³C снимались на спектрометре Bruker MSL-400, ν=100,32 МГц. Химические сдвиги ядер углерода указаны относительно (CH₃)₄Si, растворитель - (CD₃)₂SO.

Молекулярно-массовые характеристики были получены на хроматографе Viscotec GPC max VE-2001, растворитель – тетрагидрофуран (ТГФ).

Для оценки термической устойчивости полученных соединений применяли метод термогравиметрического анализа (ТГА). С этой целью использовался дериватограф Mettler Toledo TGA/DSC 1 STAR^e System.

Характеристическая вязкость определена в капиллярном вискозиметре Убеллоде с подвесным уровнем. В качестве растворителя использовался – ацетон.

На основании совокупного метода исследования физико-химических, молекулярно-массовых, кинетических характеристик всех синтезированных ацилнитратов целлюлозы проведена оценка возможности практического применения синтезированных сложных эфиров целлюлозы:

На Федеральном казенном предприятии «Казанский пороховой завод» испытаны пропионилнитраты целлюлозы в качестве пленкообразователя эмали марки НЦ 218.

В клеевой лаборатории ОАО «КВЗ» проведены испытания ацетилнитрата целлюлозы в качестве основы нитроклея АК-20.

Результаты проведенных испытаний показали, что частичная замена исходного коллоксилина позволяет улучшить свойства, как нитроэмали, так и нитроклея при сохранении остальных физико-химических показателей на уровне требований ГОСТ. Синтезированные соединения характеризуется пониженной горючестью, что позволит снизить риск возгорания данных материалов и повысит пожаробезопасность производства изделий из них.

Для товаров народно-хозяйственного назначения важным показателем является токсичность исходного сырья. Поэтому на кафедре терапии и клинической диагностики Казанской Ветеринарной академии проведены исследования по изучению острой токсичности синтезированных соединений, в результате которых все соединения были отнесены к 4 классу опасности, а также изучена биологическая активность производных нитратов целлюлозы и выявлена их акарицидная активность.

Синтезированные соединения могут послужить сырьем для производства лакокрасочных и клеевых материалов, обладающих биоцидными свойствами, которые придадут дополнительную защиту от биоповреждений изделиям, применяющимся в строительстве, медицине и различных областях техники, при этом не будут являться токсичными.

Утилизация устаревших пироксилиновых порохов позволит минимизировать отрицательную нагрузку на окружающую природную среду от традиционных методов уничтожения некондиционных боеприпасов методом подрыва и сократит потерю ценного компонента – нитрата целлюлозы.

Библиографический список

1. Романова С. М., Реакции взаимодействия нитрата целлюлозы со спиртами / Романова С. М., Мухетдинова А.М., Фатыхова Л. А., Фридланд С. В. // Вестник КГТУ. - № 12. - 2011. - С. 44-50.

2. Романова С. М., Поиск альтернативных путей утилизации устаревших боеприпасов на основе нитратов целлюлозы. / Романова С. М., Фатыхова Л. А., Сабирова Д. И. // Вестник КТУ. – 2012. - № 14. – С. 74-79.

3. Романова С. М., Алкоксилирование нитратов целлюлозы / Романова С. М., Мадякина А. М., Фридланд С. В., Фатыхова Л. А. // Журнал общей химии. - Т.83. № 1. - 2013. - С. 65-69.

4. Романова С. М., Синтез новых соединений на основе эфиров целлюлозы. / Романова С. М., Фатыхова Л. А., К. Н. Мартышкин. // Вестник КТУ. – 2017. Т. 20. - № 13. – С. 5-11.

УДК 661.728.86:662.236.7

**Романова С.М., канд. хим. наук, доц.,
Сабирова Д.И., ассистент,
Семина Е.И., студент
(КНИТУ, г. Казань, Россия)**

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ УСТАРЕВШИХ ПИРОКСИЛИНОВЫХ ПОРОХОВ

В работе исследовано взаимодействие нитрата целлюлозы, основного компонента пироксилиновых порохов, с дифениламином. На основании физико-химических методов анализа определены химический состав и структура полученных соединений, выявлены основные пути реакции.

Ключевые слова: утилизация пироксилиновых порохов, нитрат целлюлозы, дифениламин, химическая модификация, нуклеофильное замещение.

Актуальность проблемы утилизации пироксилиновых порохов с истекшим гарантийным сроком хранения обусловлена необходимостью ежегодного уничтожения десятков тонн опасного отхода, хранящихся на производственных складах [1, 2]. Применяемый на практике метод открытого сжигания с экологической и экономической точки зрения нецелесообразен [3, 4]. Перспективным способом утилизации пироксилиновых порохов является химическая трансформация основного компонента (нитрата целлюлозы) с целью последующего использования полученных модификатов для изготовления продукции гражданского и оборонного назначения [1-4].

В настоящей работе исследуемым объектом является азотнокислый эфир целлюлозы с содержанием азота 11,46 % и со степенью замещения нитратных групп 2,6. Реакция нитрата целлюлозы (НЦ) с дифениламином (ДФА) проводилась при 70 °С и времени выдержки 3ч в гетерогенной среде бензола и в гомогенных средах диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО).