

ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ БИНАРНОГО КОАГУЛЯНТА МЕЛАССА – ХЛОРИД НАТРИЯ

С. С. Никулин¹, В. Н. Вережников², Н. С. Никулина³, М. А. Провоторова¹, Т. М. Булатецкая¹

¹ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет инженерных технологий

²ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет

³ФГБОУ ВО Воронежский институт государственной противопожарной службы МЧС

Поступила в редакцию 27.09.2016 г.

Аннотация. В статье рассмотрена возможность применения в технологии производства эмульсионных каучуков коагулянта, состоящего из двух компонентов: меласса + хлорид натрия. Показано, что применение комбинированного коагулянта позволяет снизить расход коагулирующих агентов. Полученные каучуки, резиновые смеси и вулканизаты соответствовали предъявляемым требованиям.

Ключевые слова: латекс, хлорид натрия, меласса, бинарный коагулянт, выделение, каучук, показатели

Abstract. The article discusses the possibility of using the technology in the production of emulsion rubber coagulant consisting of two components: molasses and sodium chloride. It is shown, that the binary coagulant reduces the coagulating agents rate. These rubbers, rubber compounds and vulcanizates corresponds standard parameters.

Keywords: latex, sodium chloride, molasses, binary coagulant selection, rubber, indicators

В производстве эмульсионных каучуков проблематичной стадией является выделение полимера из латекса. Применение для коагуляции латексов низко- и высокомолекулярных четвертичных солей аммония позволяет исключить использование минеральных солей, уменьшить сбросы водно-солевых потоков из цехов выделения на очистные сооружения и снизить загрязнение окружающей среды [1, 2]. Полимерные четвертичные соли аммония (ПЧСА) обладают повышенной коагулирующей способностью, и невысоким расходом при выделении каучука из латекса (3-5 кг/т каучука) [2]. Однако дефицитность и высокая стоимость данных продуктов отражается на себестоимости каучука и, соответственно, изделий на его основе. Кроме того, ПЧСА обладают высокой антисептической активностью. Это требует соблюдения при коагуляции точных их дозировок, позволяющих если не исключить, то хотя бы уменьшить вероятность попадания

ПЧСА на очистные сооружения, что может привести к дестабилизации их работы. Поэтому поиск новых коагулирующих агентов, обладающих доступностью, невысокой стоимостью, нетоксичных, легко разлагаемых на очистных сооружениях - важная и актуальная проблема данной отрасли. В качестве таких коагулирующих агентов могут выступать отходы предприятий пищевой промышленности [3].

На предприятиях сахарной промышленности в качестве побочного продукта в больших количествах образуется отход – меласса, которая в настоящее время выпускается двух видах: классическая (ГОСТ 52304-2005) и обедненная (ТУ 9112-002-01503401-2011) [3]. Анализ компонентного состава показывает, что в данных отходах отсутствуют вредные и опасные для здоровья человека вещества. Меласса – сиропобразная жидкость темного цвета со специфическим запахом. В состав мелассы входит около 9 мас. % азотистых соединений, в частности бетаинов, которые сообщают этому продукту коагулирующую способность.

© Никулин С. С., Вережников В. Н., Никулина Н. С., Провоторова М. А., Булатецкая Т. М., 2017

Согласно опубликованным [4] данным, обеспечение полноты коагуляции требует значительного удельного расхода мелассы (до 200 кг/т каучука). С увеличением расхода мелассы для выделения каучука возрастает и расход серной кислоты для поддержания требуемой технологией кислой среды коагуляции ($\text{pH} \sim 3$), необходимой для полного перевода мыл карбоновых кислот (эмульгатора) в карбоновые кислоты. Так, при повышении расхода мелассы с 20 до 200 кг/т каучука расход серной кислоты возрастает с 12-15 кг/т каучука до 37-40 кг/т каучука. Повышенный расход серной кислоты создает дополнительные трудности в технологии выделения каучука из латекса (требуется применение кислотостойкого оборудования, специальных мер безопасности в работе, возникают экологические проблемы связанные с нейтрализацией кислых стоков, возрастает себестоимость получаемой продукции).

Цель данной работы – изучить возможность стабилизации расхода подкисляющего агента (серной кислоты) кислоты при выделении каучука из латекса СКС-30 АРК на требуемом технологией уровне ($\text{pH} \sim 3$) путем применения комбинированного коагулянта – смеси хлорида натрия и мелассы и оценить физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов изготовленных на основе каучука, выделенного бинарным коагулянтом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор мелассы (сухой остаток ~ 80 %, величина $\text{pH} = 11$) разбавляли водой до концентрации 15-20 %. Хлорид натрия использовали с концентрацией ~ 20 %. Процесс выделения каучука из латекса проводили при 20 °С. Сухой остаток латекса СКС-30 АРК составлял 21.2 %. Для подкисления использовали водный раствор серной кислоты с концентрацией ~ 2,0 %

Коагуляцию латекса проводили по следующей методике [5]. В емкость, помещенную в термостат, вносили 10 мл латекса. Термостатировали в течение 10-15 минут и совмещали при постоянном перемешивании с водным раствором индивидуального или бинарного коагулянта. После введения коагулирующих агентов систему перемешивали ~ 1-2 минуты и вводили подкисляющий агент (~ 2.0 % водный раствор серной кислоты). Образовавшуюся крошку каучука отделяли от водной фазы (серума), промывали водой и сушили при 80-85 °С.

Эффективность процесса коагуляции оценивали гравиметрически (по относительному коли-

честву выделенного коагулюма) и визуально – по прозрачности серума.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе проведена оценка удельного расхода индивидуальных коагулянтов хлорида натрия и мелассы при выделении каучука из латекса СКС-30 АРК. Установлено, что полное выделение каучука при использовании в качестве коагулирующего агента хлорида натрия достигается при его расходе 160 кг/т каучука и расходе серной кислоты 15 кг/т каучука. При этом величина pH коагулируемой смеси не зависит от расхода хлорида натрия и составляет ~ 3.0. Такое значение pH коагулируемой смеси обеспечивает в процессе коагуляции требуемую технологией полную конверсию мыл карбоновых кислот (эмульгатора) в карбоновые кислоты [6].

При использовании в качестве коагулянта мелассы как классической, так и обедненной найдено [4], что с увеличением её расхода возрастает и расход подкисляющего агента, необходимого для поддержания кислой среды коагуляции ($\text{pH} \sim 3.0$). Полноту выделения каучука из латекса достигали при расходе мелассы 140 кг/т каучука, что близко к расходу хлорида натрия, а расход серной кислоты возрастал до 25 кг/т каучука, то есть более чем в 1.5 раза. Повышенный расход серной кислоты вероятнее всего связано с тем, что кислота частично расходуется на взаимодействие с щелочными компонентами, присутствующими в мелассе (pH исходного реагента ~11) и в частности с бетаинами, которые определяют ее коагулирующую активность.

Особенностью бетаинов является наличие в их молекуле и анионных и катионных групп, позволяющих проявлять данным поверхностно-активным веществам свойства типичных цвиттерийонных ПАВ [7]. Механизм коагуляции, осуществляемый в кислой среде, может быть представлен как процесс нейтрализации поверхностного заряда латексных частиц за счет химического взаимодействия анионов эмульгатора и молекул бетаина в катионной форме с образованием нерастворимого слабо диссоциирующего ионно-солевого комплекса [2].

Таким образом, чем больше расход мелассы при коагуляции, тем выше и расход серной кислоты, расходуемой на зарядку азотсодержащих соединений, присутствующих в мелассе. Очевидно, что применение мелассы как экологически и

экономически привлекательного коагулянта латексов ставит вопрос о снижении расхода подкисляющего агента. Как показали дальнейшие исследования, этот вопрос может быть решен путем применения бинарного коагулянта, содержащего в своем составе и мелассу, и хлорид натрия.

Изучено влияние бинарного коагулянта на основе хлорида натрия и мелассы на полноту выделения каучука из латекса (табл. 1). Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что полное выделение каучука достигается при расходе комбинированного коагулянта 50-80 кг/т каучука, что в 2-3 раза меньше, чем при коагуляции хлоридом натрия и мелассой, взятых по отдельности. При этом расход солевой составляющей в бинарном коагулянте снижается в 5-8 раз, а мелассы в 2-7 раз. Таким образом в данном случае отчетливо обнаруживается синергизм коагулирующего действия компонентов при их совместном применении. Важно отметить, что в этих условиях необходимая кислотность среды (рН ~3) достигается без применения избыточных количеств

подкисляющего агента (удельный расход серной кислоты составляет 15 кг/т каучука). Данная технология выделения каучука из латекса обладает определенными преимуществами перед реально действующими технологиями и может быть перспективной для промышленного применения.

Следует отметить, что снижение доли солевой составляющей бинарного коагулянта (например, ниже 15 кг/т каучука) нецелесообразно, так как это влечет за собой повышение расхода мелассы, увеличение рН среды и соответственно – повышенный расход серной кислоты.

Обнаруженный эффект синергизма коагулирующего действия в системе меласса–хлорид натрия, по-видимому, связан с совокупным действием двух механизмов коагуляции. Введение неорганической соли обуславливает вклад концентрационного механизма - снижение потенциального барьера отталкивания частиц вследствие сжатия диффузных ионных слоев эмульгатора на их поверхности. Вместе с тем в кислой среде реализуется и нейтрализационный механизм за счет

Таблица 1

Выделение каучука из латекса СКС-30 АРК бинарным коагулянтom: хлорид натрия + меласса. Температура 20 °С. Последовательность ввода ингредиентов: хлорид натрия-меласса-серная кислота

Расход хлорида натрия 12 кг/т каучука						
Расход мелассы, кг/т каучука	20	40	60	80	100	120
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	15	17	20
рН водной фазы	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5	4.0
Выход коагулюма, %	81,5	82.0	86.5	87.5	89.0	90.5
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп
Расход хлорида натрия 15 кг/т каучука						
Расход мелассы, кг/т каучука	20	40	60	80	100	
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	15	17	
рН водной фазы	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5	
Выход коагулюма, %	79.8	84.4	88.1	89.2	90.3	
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	
Расход хлорида натрия 19 кг/т каучука						
Расход мелассы, кг/т каучука	20	40	60	80		
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	15		
рН водной фазы	3.0	3.0	3.0	3.0		
Выход коагулюма, %	82.0	85.2	93.5	93.0		
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кп	кп		
Расход хлорида натрия 25 кг/т каучука						
Расход мелассы, кг/т каучука	20	40	50	60	80	
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	15	17	
рН водной фазы	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5	
Выход коагулюма, %	78.5	87.7	91.6	92.2	93.0	
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кп	кп	кп	-
Расход хлорида натрия 30 кг/т каучука						
Расход мелассы, кг/т каучука	10	20	40	-	-	-
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	-	-	-
рН водной фазы	3.0	3.0	3.0	-	-	-
Выход коагулюма, %	71.3	91.5	92.1	-	-	-
Оценка полноты коагуляции	кнп	кп	кп	-	-	-

Примечание: оценка полноты коагуляции - коагуляция неполная (кнп); коагуляция полная (кп) – выход коагулюма более 90%.

Результаты испытаний резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК.

Наименование показателей	Результаты испытаний		
	Хлорид натрия	Меласса	Меласса + хлорид натрия
Коагулянт			
Вязкость по Муни резиновой смеси МБ (1: 4) 100 °С, усл.ед.	70	72	74
Продолжительность вулканизации, мин	60	60	60
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	13.8	14.2	14.8
Условная прочность при разрыве, МПа	24.6	25.2	25.8
Относительное удлинение при разрыве, %	490	540	510
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	12	14	12
Твердость по Шору	61	60	63
Эластичность по отскоку(н.у./100 °С), %	37/46	40/50	38/47
Прочность на раздир, кН/м	55	58	57

химического взаимодействия анионов эмульгатора и молекул бетаина в катионной форме с образованием нерастворимого слабо диссоциирующего ионно-солевого комплекса [4].

Образцы каучука, выделенного бинарным коагулянтом, промывали в воде, сушили и использовали для приготовления резиновых смесей и вулканизатов по общепринятой методике (ТУ 38.40355-99).

Проведенными испытаниями установлено (табл. б), что вулканизаты, полученные на основе этих образцов, соответствуют предъявляемым требованиям и аналогичны контрольному образцу, полученному из латекса с применением хлорида натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При совместном применении двух коагулянтов неорганической соли (хлорида натрия) и мелассы в процессе выделения каучука из латекса СКС-30 АРК обнаружен синергизм коагулирующего действия компонентов. Эффект синергизма позволяет снизить долю щелочного компонента (мелассы) в бинарном коагулянте и обеспечить требуемое технологией низкое значение рН коагуляции (~3) без увеличения расхода подкисляющего агента. Применение бинарного коагулянта на основе мелассы в процессе выделения каучука из латекса открывает перспективу 1) промышленного использования отхода свеклосахарного произ-

водства и 2) улучшения экологических показателей производства эмульсионных каучуков за счет уменьшения расхода неорганического электролита по сравнению с существующей технологией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективы выделения синтетических каучуков из латексов органическими коагулянтами / В.Н. Вережников [и др.] // Вестн. Тамбовск. ун-та. — 1997. — Т. 2, № 1. — С. 47 – 52.
2. Вережников В.Н., Никулин С.С. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов / В.Н. Вережников, С.С.Никулин // Химическая промышленность сегодня. — 2004. — № 11. — С. 26-37.
3. Перспектива применения в технологии получения маслосодержащих каучуков отходов свеклосахарного производства / М.А. Провоторова [и др.] // Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология. — 2015. — № 4. — С. 46-51.
4. Практикум по коллоидной химии латексов / Т.Н. Пояркова [и др.] - М. : Издательский дом Академии Естествознания. — 2011. — 124 с.
5. Химия и технология синтетического каучука / Л.А. Аверко-Антонович [и др.] — М. : Химия, КолосС, 2008. — 357 с.
6. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.] — М. : БИНОМ, 2007. — 528 с.

Воронежский государственный университет инженерных технологий

Voronezh State University of Engineering Technologies

Никулин С. С., доктор технических наук, профессор кафедры ТОС и ВМС ФГБОУ ВПО
E-mail: nikulin_sergey48@mail.ru
Тел. +7 (473) 249-60-24

Nikulin S. S., Dr. Sci. Techn., professor department of technology of organic synthesis and macromolecular compounds.
E-mail: nikulin_sergey48@mail.ru
Ph.: +7 (473) 249-60-24

*Провоторова М. А., аспирант кафедры ТОС
и ВМС*

E-mail: provotorova-ma@yandex.ru

Тел.: +7 (473) 249-60-24

*Provotorova M. A., p.g. department of technology
of organic synthesis and macromolecular compounds.*

E-mail: provotorova-ma@yandex.ru

Ph.: +7 (473) 249-60-24

*Булатецкая Т. М., студентка ф-та экологии и
химической технологии*

E-mail: tatyanabulatetskaya@yandex.ru

*Bulatetskaya T. M., student of the faculty of
ecology and chemical technology*

E-mail: tatyanabulatetskaya@yandex.ru

Воронежский государственный университет

Voronezh State University

*Вережников В. Н., доктор химических наук,
профессор кафедры ВМС и коллоидов*

E-mail: vvn@chem.vsu.ru

Тел.: +7 (473) 220-89-56

*Verezhnikov V. N., professor, department of
chemistry of macromolecules compounds and colloid
chemistry*

E-mail: vvn@chem.vsu.ru

Ph.: +7 (473) 220-89-56

*Воронежский институт государственной
противопожарной службы МЧС*

*Voronezh Institute of the State Fire Service
Emergency*

*Никulina Н. С., кандидат технических наук,
преподаватель кафедры пожарной безопасности
технологических процессов*

E-mail: nikulina2013@yandex.ru

Тел.: +7 950 766-15-15

*Nikulina N. S., Candidate of Technical Sciences,
teacher fire safety processes of the department.*

E-mail: nikulina2013@yandex.ru

Ph.: +7 950 766-15-15