

**АММОНИЕВЫЕ СОЛИ СЕРНОЙ И АМИНОСУЛЬФОНОВОЙ
КИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА ИЗ
ЛАТЕКСА****Т. М. Булатецкая², Н. С. Никулина³, В. Н. Вережников¹, С. С. Никулин^{2,4}, Р. Е. Белозерова¹**¹*Воронежский государственный университет*²*Воронежский государственный университет инженерных технологий*³*Воронежский государственный институт ГПС МЧС России*⁴*ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора**Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»*

Поступила в редакцию 9.09.2019 г.

Аннотация. В работе проведена сравнительная оценка коагулирующей способности солей серной кислоты: сульфата, гидросульфата, амидосульфамата аммония при выделении каучука СКС-30 АРК из латекса. Интерес к использованию данных солей в технологии выделения каучуков из латексов базируется на том, что они присутствуют в отходах и побочных продуктах некоторых химических, нефтехимических производств, которые и до настоящего времени не находят своего применения и сбрасываются на очистные сооружения. Полная очистка сточных вод от неорганических солей на очистных сооружениях не достигается. В ранее опубликованных работах была показана перспективность применения в технологии выделения каучуков из латексов неорганических солей аммония. Дальнейшее развитие работ в данном направлении имеет важное научное и прикладное значение. Исследовано влияние расхода данных солей на полноту выделения каучука из латекса. Показано, что наилучшие результаты достигаются при использовании в технологии выделения каучука из латекса сульфата аммония (70-80 кг/т каучука), расход которого в 2.0-2.5 раз ниже, чем расход хлорида натрия (150-170 кг/т каучука). Расход кислой соли аммония (гидросульфата аммония) был на 20 кг/т каучука выше расхода сульфата аммония. В процессе исследования было установлено «аномальное» поведение амидосульфамата аммония. Расход данного коагулянта во всех случаях выше, чем расходы сульфата и гидросульфата аммония, и составлял 120-130 кг/т каучука и приближался к расходу хлорида натрия (150-170 кг/т каучука). Это связано с тем, что амидосульфаматный анион способен адсорбироваться на межфазной границе водная фаза/полимер, что и приводит к повышению электростатического потенциального защитного барьера, препятствующего коагуляции и снижающего коагулирующую эффективность данной соли. Установлено, что в присутствии амидосульфамата аммония действительно снижается поверхностное натяжение на границе раздела водная фаза/воздух, т.е. анионы NH_2SO_3^- проявляют способность адсорбироваться на этой межфазной границе. Тем более этого можно ожидать для границы водная фаза/полимер.

Ключевые слова: латекс, соли аммония, коагуляция, каучук, показатели

Нефтехимическая, химическая промышленность во всем мире активно развивается. Внедряются новые и совершенствуются существующие технологии и аппаратное оформление процессов, используются новые иницирующие системы и др. Всё это позволяет снизить потери ценного углеводородного сырья, уменьшить загрязнение окружающей среды, повысить ка-

чество получаемой продукции и производительность процесса [1-4].

К нефтехимической промышленности относятся и производство синтетических каучуков. Синтетические каучуки получают (со)полимеризацией мономеров (бутадиена, изопрена, стирола и др.) преимущественно в растворе или эмульсии [5-7]. Каучуки, получаемые эмульсионной полимеризацией, обладают комплексом требуемых для промышленности свойств и широко используются

в шинной и резинотехнической промышленности. Однако их производство вступает в противоречие с экологическими требованиями. Одной из загрязняющих стадий в производстве каучуков, получаемых полимеризацией в эмульсии, является стадия их выделения из латекса. В процессе выделения каучуков из латекса используются солевые коагулирующие агенты, расход которых достигает сотни кг/т каучука (соли металлов первой группы периодической системы). Поэтому важной и актуальной является задача, направленная на разработку новых технических решений, позволяющих снизить расход солей или полностью исключить их применение в технологии производства эмульсионных каучуков. Перспективными в этом плане являются четвертичные соли аммония. В обзорных работах [8, 9] показана возможность применения в технологии выделения каучуков из латексов низко- и высокомолекулярных четвертичных солей аммония (ПЧСА), расход которых меньше, чем хлорида натрия и других солей. Однако высокая стоимость данных солей, а также отсутствие возможности их применения в некоторых технологических процессах, в значительной степени сдерживает их применение в промышленности синтетического каучука.

Анализ литературных данных показывает, что соли аммония в значительных количествах присутствуют в некоторых отходах химической промышленности, которые и до настоящего времени не находят своего применения и сбрасываются в природные водоемы [10-13]. Поэтому поисковые исследования по использованию водных стоков, содержащих соли аммония, имеет важное прикладное и природоохранное значение.

Использование солей аммония в технологии выделения каучуков из латексов представляет интерес в связи с возможностью снижения расхода неорганического коагулянта, т.к. ионы NH_4^+ больше по размеру и менее гидратированы, чем ионы Na^+ и должны обладать более высокой эффективностью коагулирующего действия [14].

В настоящей работе исследована возможность применения для выделения каучука СКС-30 АРК из латекса ряда солей аммония в сравнении с хлоридом натрия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследовании использованы следующие аммониевые соли серной кислоты: сульфат ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), гидросульфат ($(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$), амидосульфонат ($(\text{NH}_4)\text{SO}_3\text{NH}_2$).

Коагуляцию каучукового латекса СКС-30 АРК (табл. 1) проводили по методике [15] с использованием в качестве коагулирующих агентов 10 % водных растворов, перечисленных выше солей, и подкисляющего агента 1.0-2.0 % водный раствор серной кислоты. Выделение каучука из латекса проводили при температуре 20 ± 2 °С и осуществляли на коагуляционной установке, представляющей собой емкость, снабженную перемешивающим устройством. Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума и гравиметрически – по массе получаемой крошки каучука. Образуемую крошку отделяли от серума, промывали водой и обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 82 ± 2 °С.

Таблица 1

Характеристика бутадиен-стирольного латекса производства каучука СКС-30 АРК

Наименование показателей	Значение
Сухой остаток, % мас.	21.3
Поверхностное натяжение, [σ], мН/м	61.3
pH латекса	9.6
Содержание связанного стирола, % мас.	22.5

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенными исследованиями установлено, что масса выделяемой крошки каучука возрастает с повышением расхода коагулянтов (табл. 2). При этом расход коагулянтов, требуемый для полного выделения каучука из латекса, зависит от вида используемого электролита. Так, искомое полное выделение каучука из латекса наблюдали при расходе хлорида натрия 150-170, сульфата аммония 70-80, гидросульфата аммония 90-100, амидосульфоната аммония 120-130 кг/т каучука. Полученные данные подтверждают сделанное выше предположение о более высокой эффективности при выделении каучука солей, содержащих ион аммония в сравнении с солью, где в качестве коагулирующего иона выступает ион Na^+ .

Обращает на себя внимание «аномальное» поведение амидосульфоната аммония – его расход на полную коагуляцию во всех случаях более значителен, чем для других солей аммония, т.е. эффективность коагулирующего действия амидосульфоната ниже. Сделано предположение, что это может указывать на наличие слабо выраженной поверхностной активности аниона NH_2SO_3^- на границе вода/полимер (каучук/водная фаза). Для проверки этого предположения проведено измерение поверхностного натяжения растворов амидосульфоната аммония в зависимости от концентрации (рис. 1).

Выделение каучука из латекса СКС-30 АРК различными солями аммония

Вид коагулянта	Хлорид натрия						
Расход хлорида натрия, кг/т каучука	10	30	50	70	100	120	150
Выход коагулюма, %	34.5	56.3	74.7	80.5	85.6	90.5	97.1
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп
Вид коагулянта	Сульфат аммония						
Расход сульфата аммония, кг/т каучука	10	30	50	70	90	-	-
Выход коагулюма, %	36.8	71.9	85.4	91.9	93.0	-	-
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кп	кп	-	-
Вид коагулянта	Гидросульфат аммония						
Расход гидросульфата аммония, кг/т каучука	10	30	50	70	80	90	100
Выход коагулюма, %	67.9	74.4	80.2	85.5	89.3	92.8	96.8
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп
Вид коагулянта	Амидосульфонат аммония						
Расход амидосульфоната аммония, кг/т каучука	20	50	60	80	100	120	140
Выход коагулюма, %	62.7	70.6	80.4	86.9	87.9	88.1	88.1
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп

Расход серной кислоты – 15 кг/т каучука; рН коагулируемой системы (серума) – 3,0; температура коагуляции – 20 °С

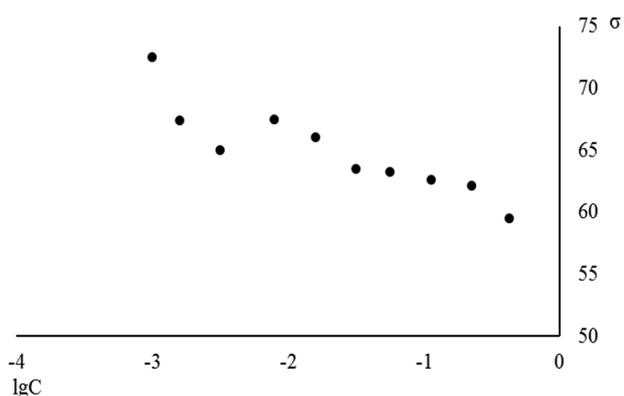


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения (σ , мН/м) от концентрации растворов амидосульфоната аммония ($\lg C$).

Данные рис. 1 показывают, что в присутствии амидосульфоната действительно происходит понижение поверхностного натяжения на границе раздела водная фаза/воздух, т.е. анионы NH_2SO_3^- проявляют способность адсорбироваться на этой межфазной границе. Тем более этого можно ожидать для границы водная фаза/полимер. В последнем случае должно происходить повышение электростатического потенциального защитного барьера, препятствующего коагуляции.

Для подтверждения этого предположения мы исследовали зависимость скорости коагуляции латекса от концентрации амидосульфоната. Использовали нефелометрический метод, принятый для исследования кинетики коагуляции сильно разбавленных зольей [15, 16]. Константа скорости агрегации частиц k может быть оценена из данных по изменению мутности (τ) во времени. В области

светорассеяния, где зависимость $\tau-t$ еще остается линейной, изменение на начальной стадии процесса удовлетворяет [17] уравнению:

$$\tau_t = A \cdot N_0 \cdot (1 + 2 \cdot k \cdot N_0 \cdot t)$$

или (1)

$$\tau_t = \tau_0 + \text{const} \cdot k \cdot t = \tau_0 + k^* \cdot t,$$

где A – оптическая константа, N_0 – начальное число частиц, $\tau_0 = A \cdot N_0$ – величина начальной мутности золя, а $k^* = 2 \cdot k \cdot A$ – некая эффективная величина, пропорциональная истинной константе скорости коагуляции k .

С помощью нефелометра НФМ находили зависимость мутности от времени для разбавленного (1:10000) латекса под действием коагулянта NaCl ($C_{\text{NaCl}} = 800$ ммоль/л) в присутствии различных количеств введенного амидосульфоната (100; 200; 300 ммоль/л). В соответствии с уравнением (1) эффективную величину константы скорости коагуляции k^* находили как наклон начального линейного участка полученных кривых $\tau-t$ (2):

$$k^* = (d\tau/dt)_{t \rightarrow 0}. \quad (2)$$

На рис. 2 представлены найденные таким образом значения эффективной величины константы скорости коагуляции k^* в зависимости от концентрации введенного амидосульфоната. Можно видеть, что, как и предполагалось, константа скорости коагуляции заметно снижается при увеличении концентрации амидосульфоната. Таким образом, в условиях совокупного действия двух коагулянтов (NaCl и амидосульфонат) последний проявляет слабое ингибирующее влияние на процесс коагуляции хлоридом натрия. В данном случае наблюдается эффект антагонизма

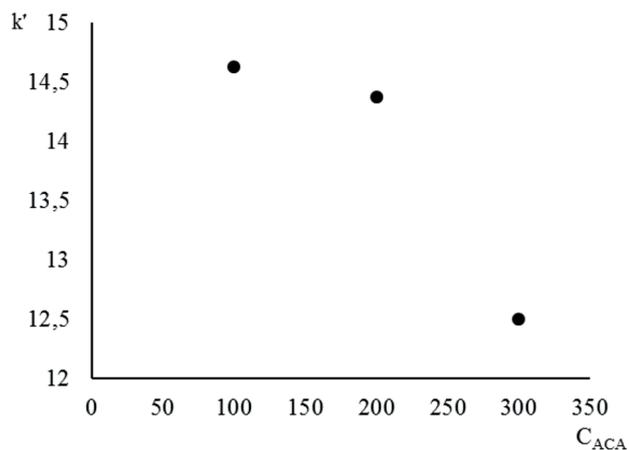


Рис. 2. Зависимость константы начальной скорости коагуляции (k' , см⁻¹·с⁻¹) разбавленного (1:10000) латекса хлоридом натрия (800 ммоль/л) от концентрации амидосульфата аммония ($C_{АСА}$).

коагулирующего действия компонентов бинарного коагулянта (NaCl + амидосульфат), противоположный найденному ранее эффекту синергизма коагулирующего действия [18, 19] для системы хлорид натрия + меласса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Из исследованных солей аммония наиболее перспективным является сульфат аммония, расход которого составляет около 70-80 кг/т каучука, что в 2.0-2.5 раза ниже, чем расход хлорида натрия.

2. При использовании однозамещенной аммонийной соли серной кислоты (гидросульфата аммония) в технологии выделения каучука из латекса отмечается снижение коагулирующей способности данной соли, и повышение её расхода до 90-100 кг/т каучука.

3. Амидосульфат аммония обладает наименьшей коагулирующей способностью из исследованных солей, а его расход при коагуляции приближается к расходу хлорида натрия.

4. Амидосульфат аммония при совместном применении с хлоридом натрия оказывает ингибирующее действие на процесс коагуляции, т.е. проявляет эффект антагонизма коагулирующего действия компонентов бинарного коагулянта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теоретические основы формирования промышленной политики / Под редакцией А.В. Бабкина. Санкт-Петербург, Политех. ун-т, 2015. 462 с.
2. Аксенов В.И., Рахматуллин А.И. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2018. № 2. С. 3-12.

3. Аксенов В.И., Рахматуллин А.И., Золотарев В.Л. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2017. № 3-4. С. 3-22.

4. Распопов И.В., Никулин С.С., Гаршин А.П., Рыльков А.А., Фазлиахметов Р.Г. Распопов В.И. Совершенствование оборудования и технологии выделения бутадиен-(α -метил)стирольных каучуков из латексов. Москва, ЦНИИТЗнефтехим, 1998, 68 с.

5. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология. Долгопрудный, Издательский Дом «Интеллект», 2011, 768 с.

6. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. Москва, НППА «Истек», 2009, 504 с.

7. Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. Химия и технология синтетических каучуков. Москва, КолосС, 2008, 359 с.

8. Вережников В.Н., Никулин С.С. Пояркова Т.Н., Гаршин А.П. // Вестник Тамбовского университета. 1997. Вып.1. Т.2. С. 47-52.

9. Никулин С.С., Вережников В.Н. // Химическая промышленность сегодня. 2004. № 4. С.26-37.

10. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков. Изд.7-ое пер. и доп. В 3-х томах / под ред. В.Н. Лазарева. Москва, Химия, 1977. 592 с.

11. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора. Москва. Госхимиздат, 1961, 372 с.

12. Химическая энциклопедия: в 5-ти томах, том 1: А – Дарзана / ред. Кнунянц И.Л. Москва. Советская Энциклопедия, 1988, 623 с.

13. Олевский В.М., Ферд М. Л. // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1983. Т. 28, №4. С. 27-33.

14. Свойства неорганических соединений. Справочник / А.И. Ефимов [и др.]. Ленинград. Химия, 1983. 392 с.

15. Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. Москва. Издательский Дом «Академия Естествознания», 2011, 124 с.

16. Нейман Р.Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж. Изд-во ВГУ, 1980, 230 с.

17. Нейман Р.Э. Практикум по коллоидной химии. Москва. Высшая школа, 1971, 176 с.

18. Никулин С.С., Вережников В.Н., Никулина Н.С., Провоторова М.А., Булатецкая Т.М. // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. 2017. № 1. С. 11-15.

19. Провоторова М.А., Никулина Н.С., Вережников В.Н., Никулин С.С. // Известия Вузов.

Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 4. С. 46-51.

5. 20. Никулина Н.С., Вережников В.Н., Ни-

кулин С.С., Провоторова М.А., Пугачева И.Н. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2018.Т. 61. № 11. С. 109-115

Воронежский университет инженерных технологий

Булатецкая Т. М., студентка 2 курса магистратуры

Voronezh State University of Engineering Technologies

Bulatetskaya T.M., Graduate Student of the 2nd year

Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России

Никулина Н. С., кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: nikulina2013@yandex.ru

Voronezh State Institute of EMERCOM of Russia

Nikulina N.S., Candidate of Engineering Science,

senior instructor

E-mail: nikulina2013@yandex.ru

Воронежский государственный университет

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

E-mail: vvn@chem.vsu.ru

Voronezh State University

Verezhnikov V.N., PhD., DSci., Professor at the Department of chemistry of macromolecules compounds and colloid

E-mail: vvn@chem.vsu.ru

Belozerova R. E., Student

Белозерова Р.Е., студентка

ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,

Никulin С.С., доктор технических наук, профессор

E-mail: nikulin_sergey48@mail.ru

Russian Air Force Military Educational and Scientific Center «Air Force Academy named after professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin»,

Nikulin S.S., Doctor of Engineering Science, Professor

E-mail: nikulin_sergey48@mail.ru

AMMONIUM SALTS OF SULFURIC ACID IN THE LATEX COAGULATION

T. M. Bulatetskaya², N. S. Nikulina³, V. N. Verezhnikov¹, S. S. Nikulin^{2,4}, R. E. Belozerova¹

¹*Voronezh State University*

²*Voronezh State University of Engineering Technologies*

³*Voronezh State Institute of EMERCOM of Russia*

⁴*Russian Air Force Military Educational and Scientific Center*

«Air Force Academy named after professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin»

Abstract. In the article was carried out the comparative estimation of the coagulating ability of sulfuric salts: ammonium sulfate, ammonium hydrosulfate, ammonium amidosulfonate in latex coagulation. Interest the used to these ammonium salts in latex coagulation is based on the fact that these salts have in the waste and by-products of some chemical, petrochemical industries. Until the present they are not used and they are dumped in natural reservoirs as water solutions. Complete treatment of waste water from inorganic salts at wastewater treatment plants is not achieved. In the published earlier research articles were shown the prospects the use of inorganic ammonium salts in the technology extraction of rubbers from latex. Future development of works in this direction has high scientific and applied importance. The influences of the consumptions these salts on completeness of extraction emulsion rubbers is investigated. It is shown that better results are achieved when using in latex coagulation of the ammonium sulfate (70-80 kg/t of rubber). Its consumption is 2-2.5 times lower than the consumption of sodium chloride (150-170 kg/t of rubber). The

consumption of ammonium hydrosulfate was 20 kg/t of rubber higher than the consumption of ammonium sulfate. The study found "abnormal" behavior of ammonium amidosulfonate. The consumption of this coagulant in all cases is higher than that of ammonium sulfate and hydrosulfate. The consumption was 120-130 kg / t of rubber and was close to the consumption of sodium chloride (150-170 kg/t of rubber). This is bound up with the fact that the ammonium amidosulfonate salt anion shows the ability at the border of the aqueous phase / polymer and leads to an increase in the electrostatic potential protective barrier. The barrier prevents coagulation and lowers the coagulating efficiency of the salt. Studies have shown that when we used ammonium oxalate in latex coagulation, the surface tension at the border of the water/air decreases. Anions of this salt (NH_2SO_3^-) are adsorbed at this interface. This can be expected for at the border of the aqueous phase/polymer.

Keywords: latex, ammonium salts, coagulation, rubber, indicators

REFERENCES

1. Theoretical bases of industrial policy formation. Edited by A. V. Babkin. St. Petersburg: Politekh. Univ. of Illinois 2015. 462 p.
2. Aksenov V. I., Rakhmatullin A. I. Industrial production and use of elastomers, 2018, No. 2, S. 3-12. DOI: 10.24411/2071-8268-2018-10201.
3. Aksenov V. I., Rakhmatullin A. I., Zolotarev V. L. Industrial production and use of elastomers, 2017, No. 3-4, pp. 3-22.
4. Raspopov, I. V., Nikulin S. S., Garshin A. P., Ryl'kov A. A., Fazlioglu R. G. Raspopov, I. V. Improved equipment and technology selection butadiene-(α -methyl)styrene rubber from latex. Moscow, Tsniitneftekhim, 1998, 68 p
5. Mark J., Erman B., F. Eirich Rubber and rubber. Science and technology. Dolgoprudny, Publishing House "Intellect", 2011, 768 p.
6. Kornev A. E., Bukanov, A. M., Sheverdyayev O. N. Technology elastomeric materials. Moscow, NPPA "Expired", 2009, 504 p.
7. Averko-Antonovich L. A., Averko-Antonovich Yu. O., Davletbayeva I. M., Kirpichnikov P. A. Chemistry and technology of synthetic rubbers. Moscow, Koloss, 2008, 359 p.
8. Verezhnikov V. N., Nikulin S. S. Poyarkova T. N., Garshin A. P. Bulletin of Tambov University, 1997, Vol.1. Vol. 2, pp. 47-52.
9. Nikulin S. S., Verezhnikov V. N. Chemical industry today. 2004, No 4, pp. 26-37.
10. Harmful substances in industry. Handbook for chemists. Ed.7th per. and EXT. In 3 volumes / ed. by V. N. Lazarev. Moscow, Chemistry, 1977. 592 p.
11. Hudlicky M. Chemistry of organic fluorine compounds / M. Hudlicky Moscow. Goskhimizdat, 1961, 372 p.
12. Chemical encyclopedia: in 5 volumes., volume 1: A - Darzana/ ed. Knunyants I. L. Moscow, Soviet encyclopedia., 1988, 623 p.
13. Olevsky V. M., Ferdie M. L. J. All. chem. o-VA im. D. I. Mendeleev, 1983, Vol. 28, No. 4, pp. 27-33.
14. Properties of inorganic compounds. Reference. Leningrad, Chemistry, 1983, 392 p.
15. Poyarkova T.N., Nikulin S.S., Pugacheva I.N., Kudrina G.V., Filimonova O.N. Workshop on colloidal chemistry of latex. Moscow, Publishing House "Academy of Natural Sciences", 2011, 124 p.
16. Neumann R.E. Essays colloid chemistry of synthetic latexes. Voronezh, VSU Publishing house, 1980, 230 p.
17. Nikulin S.S. , Verezhnikov V.N., Nikulina N.S., Provotorova M.A., Bulatetskaya T.M. Bulletin of VSU. Series: chemistry, biology, pharmacy. 2017, No. 1, pp. 11-15.
18. Nikulin S.S., Verezhnikov V.N., Nikulina N.S., Provotorova M.A., Bulatetskaya T.M. Bulletin of VSU. Series: chemistry, biology, pharmacy. 2017, No. 1, P. 11-15.
19. Provotorova M.A., Nikulina N.S., Verezhnikov V.N., Nikulin S.S. Izvestiya Vuzov. Applied chemistry and biotechnology. 2015. No. 4, pp. 46-51.
20. Nikulina N.S., Verezhnikov V.N., Nikulin S.S., Provotorova M.A., Pugacheva I.N. Chemistry and chemical technology, 2018, Vol. 61, No. 11, pp. 109-115. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.5757