

СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ с ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Изучено влияние природы коагулянтов класса четвертичных солей на содержание загрязнений в сточной воде по сравнению с применением промышленного коагулянта NaCl. Для исследованных четвертичных солей содержание лейканола в сточной воде изменяется в интервале 3-11 мг/дм³ (120-140 для NaCl), сумма неорганических солей в сточной воде – 290-445 мг/дм³ (10000-10000 для NaCl), величина ХПК сточной воды – 716-947 мг O₂/дм³ (1220-1270 для NaCl).

Введение

В России производится в год сотни тысяч тонн бутадиеновых, изопреновых и нитрильных эмульсионных каучуков. Сточные воды предприятий, производящих синтетические каучуки (СК) методом эмульсионной (со)полимеризации, содержат в своем составе поверхностно-активные вещества (ПАВ), соли, кислоты и др. компоненты эмульсионной системы. Некоторые из них, являясь устойчивыми к процессам биологического разложения, не улавливаются на очистных сооружениях, что приводит к их накоплению и загрязнению грунтовых вод.

При выделении каучуков из синтетических латексов в производстве СК необходимо решать сразу несколько важных задач.

Во-первых, исключить из реагентов, используемых при синтезе каучуков, биологически неразлагаемые эмульгаторы, например, лейканол, заменив его другим, не менее эффективным, но хорошо поддающимся биоразложению ПАВ. Предупреждение попадания ПАВ в природные водоемы стало особенно актуальным после того, как было изучено их влияние на организм человека и

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 техногенной безопасности и кафедры высокомолекулярных соединений, ФГОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий

животных. Обнаружено, что ПАВ не только ухудшают вкус воды, но изменяют состав крови, снижают иммунитет, способны накапливаться в печени и мозге [1]. Постепенное проникновение в почву и накопление ПАВ в подпочвенных грунтовых водах приводит к опасности их появления в питьевой воде артезианских скважин.

Во-вторых, заменить традиционные коагулирующие агенты, используемые для выделения полимера из латекса, на другие, не менее эффективные, но экологически более приемлемые. Как известно, на заводах СК десятилетиями в качестве коагулирующего агента используют поваренную соль в присутствии подкисляющего агента (серной кислоты). Для полного выделения 1 т различных типов каучука необходимо вводить до 250 кг NaCl и 15 кг H₂SO₄. При отмывании каучуковой крошки эти реагенты уходят в сточные воды и вместе с ними далее в водоемы. Очистка промышленных сточных вод от этих компонентов не производится, что приводит к сильному засолению почв. Поэтому возникает необходимость замены данного коагулянта на более эффективный и безвредный.

В-третьих, желательнее подобрать такой коагулянт, который наиболее прочно закрепился бы на поверхности частиц выделяемого каучука. Удерживание коагулянта на полимере после его связывания с промышленным ПАВ должно приводить к тому, что сточные воды не будут загрязняться как коагулянтом, так и ПАВ. Кроме того, это должно приводить к увеличению массы каучука и, как результат, к его удешевлению. При этом использование такого подхода, безусловно, не должно ухудшать качество получаемого каучука.

Работы, в которых исследованы процессы коагуляции ряда промышленных эмульсионных каучуков с применением разнообразных высокомолекулярных чет-

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

вертикальных солей аммония, рассмотрены в обзорах [2-4]. Из приведенных работ следует вывод о целесообразности замены NaCl четвертичными солями аммония.

Всем требованиям по очистке стоков от других выше описанных загрязнений отвечают также как низко-, так и высокомолекулярные четвертичные соли аммония, активно рекомендуемые в последние годы для выделения каучуков из латексов.

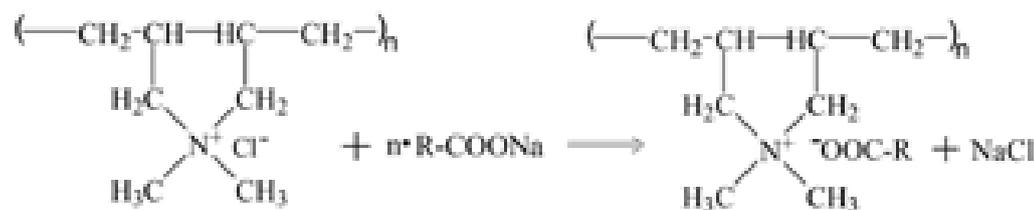
В данной работе изучено влияние природы коагулирующих агентов класса четвертичных солей на содержание различных загрязнений в водной фазе, что соответствует количеству загрязнений в промышленных стоках.

Материалы и методы исследования

Выделение каучука проводили с использованием промышленного образца бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК (сухой остаток 21,1 %; pH 9,5). В качестве эмульгаторов при синтезе этого латекса были использованы мыла на основе диспропорционированной канифоли и смоляных кислот таллового масла, а также диспергатор-НФ (лейканол). Процессы коагуляции осуществляли на коагуляционной установке по методике, описанной в [5]. Расход серной кислоты во всех случаях составлял 12-15 кг/т каучука.

Результаты и их обсуждение

Перспективность применения четвертичных солей аммония в качестве коагулянтов связана, прежде всего, с тем, что четвертичные соли аммония обладают высокой коагулирующей способностью. Кроме того, они образуют с ПАВ латекса нерастворимые соединения, которые прочно закрепляются на крошке образовавшегося каучука [6]. Реакция взаимодействия четвертичных аммонийных солей, в частности, звеньев поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с мылами карбоновых кислот латекса может быть представлена в следующем виде [5].



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, ФГБНУ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

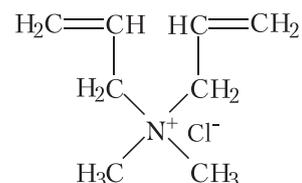
Образующийся в результате данной реакции хлорид натрия может выполнять положительную функцию дополнительного коагулирующего агента. При этом его количество будет равно примерно 2 кг на 1 т выделяемого каучука.

При правильной дозировке четвертичные соли аммония должны практически полностью связывать ПАВ латекса и предотвращать их попадание на очистные сооружения, вследствие чего будет заметно улучшаться качество промышленных сточных вод.

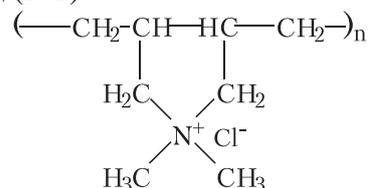
В данном исследовании проведена сравнительная оценка зависимости полноты выделения каучука из промышленного латекса и качества сточной воды от расходов различных коагулянтов: хлорида натрия, N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида, поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида, сополимеров N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с SO₂, с акриламидом и с малеиновой кислотой.

Перечисленные коагулянты имеют следующее строение и состав:

N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (К-1)



поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (К-2)



чередующийся сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с SO₂ (К-3)

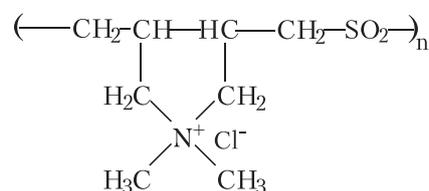
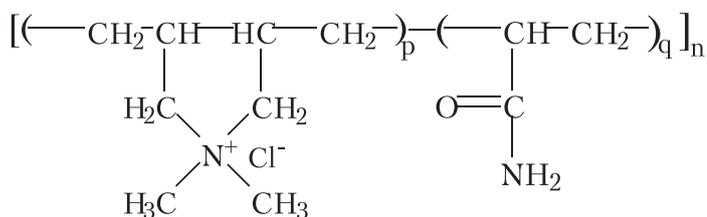


Таблица 1

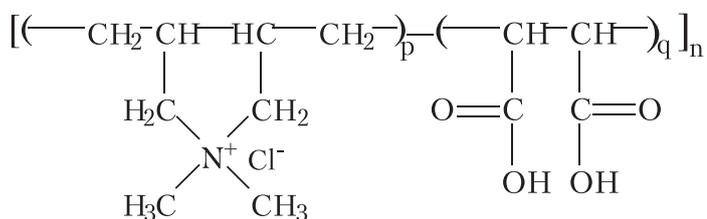
Влияние природы коагулирующего агента на содержание загрязнений в водной фазе

Показатели	Коагулирующий агент					
	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5	NaCl
Расход коагулянта, кг/т каучука	25-30	3,0-5,0	3,0-5,0	4,5-5,0	2,0-3,5	150-170
pH коагулируемого латекса	2,5-3,5	3,0-4,0	2,5-3,0	2,5-3,5	2,5-3,0	2,5-3,5
Содержание лейканола в серуме, мг/дм ³	50-56	15-20	40-45	26-32	18-25	250-270
Содержание лейканола в сточной воде, мг/дм ³	5-8	3-6	11-16	8-13	6-11	120-140
ХПК сточной воды, мг O ₂ /дм ³	924-947	716-740	829-862	770-798	734-756	1220-1270
Сумма неорганических солей в сточной воде, мг/дм ³	370-390	290-315	420-445	350-370	310-330	10000-10500

статистический сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом (К-4)



статистический сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой (К-5)



Результаты (табл. 1) показали, что полное выделение каучука из латекса СКС-30 АРК по традиционной методике достигается при расходах 150-170 кг хлорида натрия на тонну каучука. Рекомендованные в данной работе коагулянты обладают значительно более высокой эффективностью коагулирующего действия. Для полного выделения каучука требуется 1,5-5,0 кг этих коагулянтов на тонну каучука. Кроме того, применение К-3 для выделения каучуков из латексов позволяет исключить серную кислоту из технологического процесса, что положительно выделяет его из трех изученных сополимеров. Однако в этом случае расход К-3 возрастает до 15-18 кг/т каучука.

Первые промышленные испытания по применению технического К-2 (промышленная марка ВПК-402) в качестве коагулирующего агента были проведены на ОАО «Воронежсинтезкаучук» в 1991-1993 гг. Было установлено, что его использование позволяет снизить содержание бионеразлагаемого диспергатора — лейканола и др. ПАВ в сточных водах в 8-12 раз. Кроме того, до 30 раз снижается содержание ионов металлов по сравнению с содержанием ионов при использовании хлорида натрия в качестве коагулянта по традиционной технологии (табл. 1).

Следует подчеркнуть, что выпущенная промышленная партия каучука по своим свойствам полностью отвечала необходимым ГОСТ и ТУ.

Заключение

На основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наиболее перспективным в технологическом процессе выделения эмульсионного каучука является применение сополимера К-3. Этот сополимер позволяет не только химически связывать ПАВ эмульсионной системы, но также снизить или даже полностью исключить применение подкисляющего агента.

Внедрение процессов выделения каучуков различных марок без использования неорганических солей позволит существенно уменьшить загрязнение промышленных сточных вод минеральными солями, ПАВ и серной кислотой.

Литература

1. Куренкова О.В. Экологические последствия загрязнения природных вод поверхностно-активными веществами / О.В. Куренкова, Г.В. Славинская // Мат. XI Междунар. симп. по сорбции и экстракции под ред. В.А. Авраменко. Владивосток: Дальнаука, 2009. С. 59-60.
2. Никулин С.С. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов. / С.С. Никулин, В.Н. Вережников // Химическая промышленность сегодня. 2004. №11. С. 26-37.
3. Никулин С.С. Выделение бутадиен - (а-метил) стирольных каучуков полимерными аммонийными четвертичными солями / С.С. Никулин, В.Н. Вережников, В.М. Мисин, Т.Н. Пояркова // МНТС: Конструкции из композиц. материалов. 1998. №1-2.С. 44-46.
4. 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 / Eds. R.A. Pethrick, G.E. Zaikov, J. Pielichowski. New York, Nova Science Publishers inc. 2008. Chap. 21. P. 351-359.
5. Никулин С.С. Применение сополимера на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой для выделения бутадиенстирольного каучука из латекса / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 8. С. 1382-1388.
6. 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.

К.М. Dyumaev, S.S. Nikulin, Kh.V. Kornenkho Tueros, T.N. Poyarkova, V.M. Misin

WASTE WATER AFTER PRODUCTION OF EMULSION RUBBERS WITH REDUCED CONTENT OF TECHNOGENIC POLLUTANTS

Influence of chemical nature of coagulants from class of quaternary ammonium salts on pollutant content in waste water in comparison with application of industrial coagulant NaCl was studied. In waste water with the use of the quaternary ammonium salts leikanol content changes in the interval 3 to 11 mg/dm³ (120-140 for NaCl), amount of inorganic salts - 290-445 mg/dm³ (10000-10000 for NaCl) and chemical oxygen demand – 716-947 mg O₂/ dm³ (1220-1270 for NaCl).

Key words: latex, coagulation, quaternary ammonium salts.