

Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний університет»

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ КАРБАМІДУ ТА ФОРМАЛЬДЕГІДУ У ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНАХ

**Вступ.** Основними галузями спеціалізації Дніпропетровської області є: чорна металургія і машинобудування (і насамперед важке), а також хімія і електроенергетика. Область є провідним виробником в Україні марганцевої (100%) і залізної руди (до 90%), дає до 2/3 сталевих труб і до 70% прокату від загальноукраїнського рівня. Таким чином, регіон є основною металургійною й машинобудівною базою України.

На металургійних і машинобудівних підприємствах утворюються великі кількості залізовмісних стічних вод у вигляді відпрацьованих травильних розчинів, які практично не використовуються й не переробляються [1]. Але в той же час такі відходи є чистою залізовмісною сировиною (концентрація сульфату заліза – 100-300 г/дм<sup>3</sup>) для одержання залізоокисних пігментів [2].

Залізоокисні пігменти являють собою високодисперсні неорганічні речовини, що мають колір від жовтого до чорного. Найбільшими областями застосування пігментів є: лакофарбові матеріали, фарбування будівельних матеріалів, полімерів, виробництво кераміки, каталізаторів і магнітоносіїв [3]. Світове споживання їх постійно зростає і вже досягло більш 1,1 мільйону тонн на рік. Вітчизняна промисловість виробляє ці пігменти в недостатній для потреб країни кількості й тільки другого та третього сорту, що обумовлено недоліками існуючих технологій і вихідної сировини.

Чорні залізоокисні пігменти – це синтетичні залізоокисні пігменти, що представляють собою оксиди заліза(II) і заліза(III) зі структурою магнетиту. Чорний залізоокисний пігмент має насичений синювато-чорний колір, високу покривність, високу світло- та атмосферостійкість, хімічну стійкість, але відрізняється низькою термостійкістю в окислювальному середовищі. Найбільш широко магнетит використовують в електротехніці, а саме у виробництві магнітних звукових стрічок, а вироби із плавленого магнетиту використовують в якості електродів. Крім того, чорний залізоокисний пігмент застосовують для ґрунтувальних фарб по металу в тих випадках, коли від плівки потребується висока механічна міцність. Його використовують у вапняних фарбах, а також для підфарбовування замість сажі, яка має тенденцію спливати на поверхню плівки, а також у якості вихідної сировини для отримання червоного залізоокисного пігменту шляхом прокалювання за високих температур [1, 4].

**Постановка задачі.** Сучасна тенденція спрямована на пошук нових шляхів поліпшення властивостей уже відомих продуктів методами їх модифікування. Тому розробляється технологія одержання чорних залізоокисних пігментів, модифікованих карбамідоформальдегідними полімерами, з відпрацьованих травильних розчинів. Технологія полягає в осадженні часточок оксиду заліза на поверхню часток продуктів поліконденсації карбаміду й формальдегіду (карбамідоформальдегідного полімеру).

Модифікування пігментів карбамідоформальдегідними полімерами дозволить поліпшити зносостійкі й декоративні властивості продукту, а так само скоротити час фільтрації й промивання одержуваного пігменту [5, 6]. Тому у якості об'єкта досліджень були обрані високодисперсні осадки карбамідоформальдегідного полімеру, одержані у відпрацьованих травильних розчинах за рН 1,0-1,5.

При цьому поставлено завдання: проаналізувати процес поліконденсації карбаміду та формальдегіду у кислому середовищі, а також дослідити одержані продукти.

У якості вихідної сировини використовували карбамід (ДСТУ 6691-77) та формальдегід у вигляді 37%-го розчину (ДСТУ 10632-89).

Високодисперсний осад полімеру одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, інтенсивно перемішуючи реакційну суміш.

Для вивчення процесу та продуктів поліконденсації карбаміду з формальдегідом в кислому середовищі були проведені дослідження кількості вільного формальдегіду у розчині методом йодометричного титрування [7], а також седиментаційні та електронномікроскопічні дослідження осаду.

**Результати роботи.** Як відомо з літературних джерел [8], незалежно від рН середовища, в якому протікає реакція карбаміду з формальдегідом, при надлишку формальдегіду спочатку йде приєднання формальдегіду до амінних груп карбаміду, і утворюються оксиметиленові (метилольні) групи у атома азоту карбаміду, тобто метилолсечовини (монометилолсечовина, диметилолсечовина, триметилолсечовина, тетраметилолсечовина). Метилольні групи, що утворилися, нестійкі і можуть вступати в реакції поліконденсації з утворенням більш високомолекулярних продуктів або в реакції дегідратації з утворенням моно- або диметиленсечовини. Вже в слабкокислому середовищі, за  $\text{pH} \leq 7$ , метилольні групи починають взаємодіяти з атомами водню амінних груп карбаміду, утворюють метиленові містки або взаємодіяти між собою з утворенням простих ефірних зв'язків. У сильно кислому середовищі при  $\text{pH} \leq 4$  ймовірно протікання внутрішньомолекулярної дегідратації з утворенням нерозчинних у водному середовищі моно- або диметиленсечовин, які із-за малої розчинності у воді утворюють продукт у вигляді високодисперсного осаду.

Відпрацьовані травильні розчини після травлення чорних металів сірчаною кислотою мають рН 1,0-1,5 та концентрацію сульфату заліза 100-300 г/дм<sup>3</sup>. За таких рН осадження залізовмісних осадів неможливе, а кислота розчину буде слугувати каталізатором для осадження чистого полімеру.

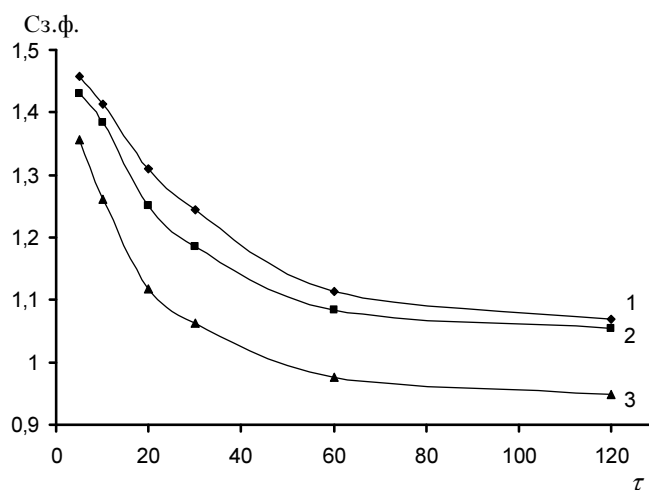
Раніше було визначено рекомендоване мольне співвідношення вихідних компонентів полімеру (формальдегіду та карбаміду), воно перебуває в діапазоні  $n_{\text{ф}} : n_{\text{к}} = (1,1-1,5):1$  [9]. За цього співвідношення реакція перебігає більш повно з утворенням якісного продукту. Подальше збільшення кількості формальдегіду недоцільно, тому що це сповільнить реакцію та призведе до збільшення кількості загального формальдегіду в очищеній воді.

Дослідами були встановлені залежності зміни концентрації вільного формальдегіду протягом реакції поліконденсації карбаміду та формальдегіду (рис.1).

Наведені залежності підтверджують оборотність процесів взаємодії карбаміду з формальдегідом. При цьому зменшення концентрацій формальдегіду не наближається до нуля, а наближається до певного рівноважного значення, яке можна прийняти як рівноважну концентрацію загального формальдегіду за даних умов.

Дані рис.1 свідчать, що чим нижча рН реакційної суміші, тим швидше витрачається формальдегід. Це вказує на каталітичну дію кислотних іонів на процес поліконденсації карбаміду з формальдегідом.

Отримані дані дали підставу більш ретельно вивчити процес витрати формальдегіду в процесі поліконденсації. Так як формальдегід є токсичною речовиною, може викликати алергію та подразнення шкіри. Гранично допустима концентрація формальдегіду за нормами для стічних вод не повинна перевищувати 800 мг/л. В табл.1 наведено дані досліджень виходу продукту та концентрації вільного формальдегіду у розчині по закінченню процесу синтезу пігменту. В ході дослідів змінювали такі параметри, як температура, рН та концентрація вихідних компонентів (концентрація карбаміду обиралась довільно, а концентрація формальдегіду розраховувалась з урахуванням співвідношення  $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}}=1,5:1$ ).



1 – рН=3; 2 – рН=2,5; 3 – рН=1,5

Рисунок 1 – Залежність концентрації загального формальдегіду ( $C_{з.ф.}$ , моль/дм<sup>3</sup>) від часу ( $\tau$ , хв) процесу поліконденсації карбаміду та формальдегіду за:  $t=30$  °С;  $n_{ф}:n_{к}=1,5:1$ ; різних рН реакційної суміші

Таблиця 1 – Ступінь вилучення карбамідоформальдегідного полімеру та наявність залишкового формальдегіду в розчині за різних умов

№	Концентрація карбаміду, г/дм <sup>3</sup>	$t$ , °С	рН	Вихід продукту, %	Концентрація вільного формальдегіду, мг/дм <sup>3</sup>
1	20	100		54,2	1367
2	20	50		55,9	1316
3	20	30	3,5	57,1	1280
4	50		60,1	1190	
	20		64,5	1060	
	10		65,0	1050	
5	20		2,0	68,5	940
6	20		1,5	92,3	220

З табл.1 видно, що при зменшенні рН реакційної суміші ступінь вилучення твердої фази полімеру зростає, а концентрація вільного формальдегіду зменшується, та вже за рН 2,0 спостерігається зниження концентрації до значень, близьких до ГДК, а за рН 1,5 концентрація формальдегіду стає нижчою від гранично припустимої. Ці висновки свідчать про те, що по закінченню синтезу немає необхідності додатково очищати стічні води від формальдегіду, і вони можуть бути використані повторно в процесі одержання пігменту. В свою чергу концентрація вихідних компонентів не впливає на ступінь вилучення полімеру та концентрацію вільного формальдегіду в розчині.

Методом седиментаційного аналізу встановлено, що розміри часточок полімеру, які осаджуються, залежать від таких факторів, як рН реакційної суміші та концентрація вихідних компонентів. Результати досліджень показані на рис.2, 3.

Представлені дані свідчать, що підвищення концентрації вихідних речовин спричиняє незначне збільшення середнього діаметра часток за рахунок підвищення ймовірності їх зіткнення та злипання. Представлені на графіку концентрації взяті, виходячи з передбачуваних концентрацій модифікатора для одержання чорного залізоокисного пігменту, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами. У свою

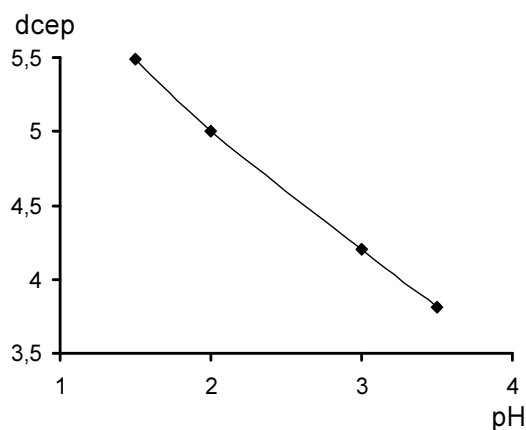


Рисунок 2 – Залежність середнього діаметра часток ( $d_{сер}$ , мкм) полімеру від різних значень рН розчину за:  $n_{ф}:n_{к}=,5:1$ ;  $t=30^0C$ ;  $C_{к}=20$  г/дм<sup>3</sup>;  $\tau=120$  хв

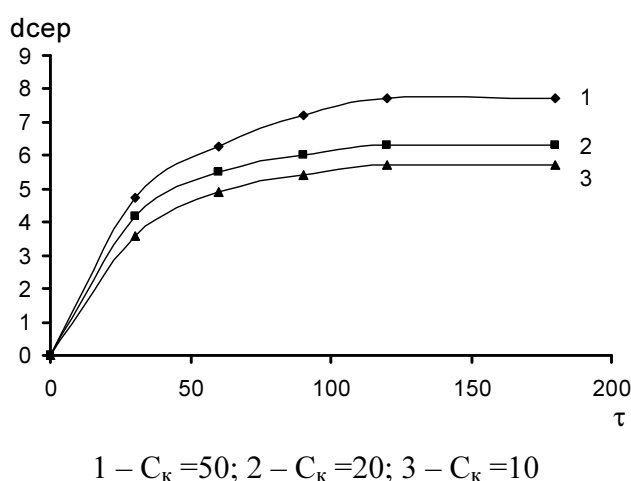


Рисунок 3 – Залежність середнього діаметра часток ( $d_{сер}$ , мкм) полімеру від часу ведення процесу ( $\tau$ , хв) за:  $t=30^0C$ ;  $n_{ф}:n_{к}=1,5:1$ ; рН=2; різних початкових концентрацій карбаміду в розчині ( $C_{к}$ , г/дм<sup>3</sup>)

чергу зменшення рН реакційної суміші сильно позначається на збільшенні середнього діаметра часток, що відбувається за рахунок каталітичної дії кислотних іонів, які прискорюють реакцію утворення осаду та ріст часток. Таким чином, змінюючи рН реакційної суміші, можна одержувати дисперсні частки заданого розміру. Подальші дослідження показали, що осад, одержаний за низьких рН, мають хороші характеристики.

Визначивши середній діаметр осідаючих часточок, що утворилися в процесі осадження карбамідоформальдегідних полімерів, можна побудувати гістограму розподілу часточок за розмірами (рис.4). З рис.4 видно, що за даних умов можливо одержати дисперсну фазу з відносно вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволить у результаті одержати якісний продукт. Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що за даних умов були одержані високодисперсні осад полімеру з розмірами часток 50-100 нм.

**Висновки.** Проведені дослідження процесу синтезу полімеру показали перспективність запропонованої технології утилізації відпрацьованих травильних розчинів з одержанням модифікованого чорного залізоокисного пігменту. Наведена технологія потребує подальшого вивчення та розвитку. У ході експериментів було встановлено, що для

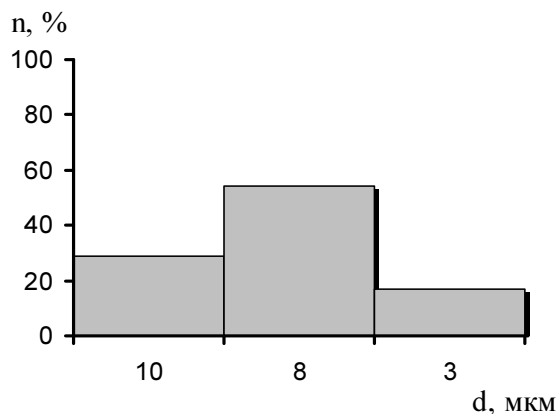


Рисунок 4 – Гістограма розподілу за розмірами часток полімеру одержаного за:  
 $t=30^{\circ}\text{C}$ ;  $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}}=1,5:1$ ;  $\text{pH}=1,5$ ;  $C_{\text{к}}=20 \text{ г/дм}^3$ ;  $\tau=120 \text{ хв}$

максимального виходу продукту та мінімальної кількості вільного формальдегіду у фільтраті процес поліконденсації необхідно проводити за  $\text{pH} \geq 2$ , температури  $20\text{-}50^{\circ}\text{C}$  та мольного співвідношення карбаміду до формальдегіду 1,0ч (1,1-1,5). Присутність кислотних іонів у відпрацьованих травильних розчинах каталізує процес взаємодії карбаміду з формальдегідом. У результаті експерименту були отримані високодисперсні осади полімеру з вузьким розподілом часток за розмірами, про що свідчать дані седиментаційного та електронномікроскопічного аналізу.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Вайнштейн И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений / Вайнштейн И.А. – М.: Металлургия, 1986. – 202с.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309с.
3. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф.Беленький, И.В.Рискин. – М.: Химия, 1974. – 656с.
4. Ермилов П.И. Пигменты, пигментированные лакокрасочные материалы / Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. – Л.: Химия, 1987. – 234с.
5. Евтушенко А.А. Исследование способов утилизации продуктов очистки сточных вод метизных производств / А.А.Евтушенко, Б.И.Мельников, О.А.Перехрест // Вопросы химии и химической технологии. – 1998. – № 1. – С.55-56.
6. Василенко І.А. Фільтрування та промивання модифікованого залізоокисного пігменту / І.А.Василенко, О.В.Манн // Карпатська конференція з проблем охорони довкілля: між нар. наук.-практ. конф., 15-18 травня 2011 р.: тези доп. – Мукачєво-Ужгород, 2011. – С.328-329.
7. Эшворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. Методы косвенного титрования / Эшворт М.Р.Ф. – М.: Химия, 1972. – Кн. 1, 2. – 1066с.
8. Виршпа З. Аминопласты / З.Виршпа, Я.Бжезинский. – М.: Химия, 1974. – 343с.
9. Мельников Б.И. Определение кинетических закономерностей взаимодействия карбамида с формальдегидом в присутствии хлорида железа(III) в кислой среде / Б.И.Мельников, И.А.Василенко, Ю.Ю.Касяненко // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №6. – С.124-129.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.