Утилизация и биодеградация отходов

УДК 541.183.6:661.185.1 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20007

Утилизация отходов производства капролактама для получения поверхностно-активных веществ

Р. Р. Махкамов[1]✉, А. Э. Курбанбаева[1], Ф. Р. Саидкулов[1], М. Л. Нурманова[1], Ш. К. Самандаров[1], Х. Р. Саидахмедова[1], Д. А. Холмуминова[1]

[1]Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан, e-mail: ravshanmak@gmail.com

Поступила в редакцию: 15.09.2021 г.; после доработки: 12.10.2021 г.; принята в печать: 15.10.2021 г.

Аннотация – Получены новые ПАВ на основе утилизации отходов производства капролактама. Для получения ПАВ кубовые остатки бензойной кислоты сульфировали концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора $Al_2(SO_4)_3$ и продукт реакции этерефицировали высшими одноатомными спиртами. Изучены поверхностная активность и пенообразующая способность полученных новых ПАВ в водных растворах. Показано, что с ростом длины алифатического углеводородного радикала поверхностная активность ПАВ производных бензойной кислоты увеличивается. Установлено, что имеет место хорошая корреляция между пенообразующей способностью и поверхностной активностью изученных ПАВ. Показано, что устойчивость пен в значительной степени определяется взаимодействием молекул ПАВ и добавок в монослое.

Ключевые слова: утилизация отходов, получение ПАВ, поверхностная активность, пенообразующая способность.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 541.183.6:661.185.1 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20007

Disposal of caprolactam production waste for synthesis of surface-active substances

Ravshan R. Makhkamov[1]✉, Arzigul E. Kurbanbaeva[1], Faizullo R. Saidkulov[1], Makhira L. Nurmanova[1], Shukhrat K. Samandarov[1], Khosiyat R. Saidakhmedova[1], and Dilorom A. Kholmuminova[1]

[1]Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, e-mail: ravshanmak@gmail.com

Received: September 15, 2021; Revised: October 12, 2021; Accepted: October 15, 2021

Abstract – New surfactants were obtained based on the utilization of caprolactam production waste. To obtain surfactants, the cubic residues of benzoic acid were sulfonated with concentrated sulfuric acid in the presence of an $Al_2(SO_4)_3$ catalyst and the reaction product was etherified with

higher monatomic alcohols. The surface activity and foaming ability of the obtained new surfactants in aqueous solutions were studied. It has been shown that with an increase in the length of the aliphatic hydrocarbon radical, the surface activity of surfactants of benzoic acid derivatives increases. It has been established that there is a good correlation between the foaming ability and the surface activity of the studied surfactants. It has been shown that the stability of foams is significantly determined by the interaction of surfactant molecules and additives in the monolayer.

Keywords: Waste disposal, surfactant production, surface activity, foam-forming ability.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что одним из доступных и дешевых сырьевых баз для получения новых поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются отходы химической промышленности. Использование отходов производств в качестве сырья для синтеза ПАВ решает экологическую проблему и обеспечивает дешевизну получаемых препаратов. В этом плане важной проблемой является утилизация и использование отходов производства капролактама – кубовых остатков бензойной кислоты, которые накапливаются в большом количестве на химических предприятиях. Имеющаяся сырьевая база вызвала интерес к синтезу поверхностно-активных производных бензойной кислоты и исследованию коллоидно-химических свойств полученных ПАВ. Известно, что свойства ПАВ обусловлены ассиметричной (дифильной) структурой их молекул, содержащих наряду с одной или несколькими полярными группами неполярные углеводородные радикалы разной величины и строения [1–3]. Решающее значение в поверхностно-активных свойствах таких веществ имеет баланс между полярной группой и углеводородным радикалом [4–6]. В этом плане производные бензойной кислоты с ассиметричной (дифильной) структурой молекул представляют большой интерес как для коллоидной химии, так и для регулирования технологических параметров дисперсных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Показатели преломления водных растворов ПАВ. Для определения показателя преломления водных растворов полученных новых ПАВ использовали рефрактометр марки Easy Plus Mettler Toledo. Показателя преломления водных растворов измеряли при температуре 20ºС.

Плотность образцов ПАВ. Для определения плотности полученных новых ПАВ использовали плотномер марки Easy Plus Mettler Toledo. Плотность полученных ПАВ измеряли при температуре 20ºС.

Определение поверхностного натяжения. Определение поверхностного натяжения растворов ПАВ производили полустатистическим методом по максимальному давлению газового пузырька на приборе Ребиндера.

Для измерений использовали свежеприготовленные растворы ПАВ. Растворы готовили на дегазированной (путем кипячения) дистиллированной воде. В качестве эталонных жидкостей использовали дистиллированную воду, перегнанную с перманганатом калия, метанол и бензол, по которым была определена константа прибора $K=\Delta\sigma_0/\Delta h_0$. При расчете поверхностного натяжения исследуемых растворов ПАВ было использовано усредненное

значение К и расчет σ_1 проводился по формуле: $\Delta\sigma_1=K\Delta h_1$. Время образования одного пузырька составляло 120 – 180 с. Специально проведенные исследованные показали, что этого времени достаточно для установления адсорбционного равновесия на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух. В целях получения статистически достоверных результатов каждое измерение повторяли не менее 5 раз. Погрешность измерений (а) при коэффициенте надежности 0,96 не превышала ±0,2 мН/м.

Пенообразующая способность. Пенообразующую способность определяли при температуре 293К, при этом встряхивали 100 мл свежеприготовленного раствора ПАВ с определенной концентрацией в градурированной емкости в течение 60 с. Затем была измерена высота столба пены в первоначальный момент времени и устойчивость пены. Коэффициент пеноустойчивости определяли отношением объема пены через 300 с ее существования к начальному объему пены: $У=V_5/V_0$.

Гидрофильно-липофильный баланс. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) для полученных ПАВ подсчитывали по групповым числам по уравнению:

$$ГЛБ = ГЛБ_{гф} – nГЛБ_{CH_2}+7,$$

где $ГЛБ_{гф}$ – ГЛБ гидрофильных групп, $ГЛБ_{CH_2}$ – ГЛБ для группы $–CH_2–$.

При очистке исходных реагентов и продуктов реакции использовали методы вакуумной и ректификационной перегонки, перекристаллизации и переосаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами получены новые ПАВ в ряду производных бензойной кислоты с различным числом атомов углерода в алкильной цепи и различной природой гидрофильных функциональных групп. Полученные ПАВ на основе бензойной кислоты благодаря содержанию в молекуле сложноэфирной группы, могут терять свою активность в водоемах в результате гидролиза после использования, что в настоящее время важно с экологической точки зрения.

Для получения поверхностно-активных производных бензойной кислоты, кубовые остатки бензойной кислоты сульфируют концентрированной серной кислотой при нагревании до 80ºС. Для ускорения процесса сульфирования используют катализатор $Al_2(SO_4)_3$. Синтезированную таким образом м-сульфобензойную кислоту (СБК) этерифицируют высшими одноатомными спиртами ($C_4H_9OH – C_{10}H_{21}OH$) в присутствии в качестве катализатора концентрированной серной кислоты H_2SO_4 и получают эфиры СБК:

$$C_6H_5(COOH)+ H_2SO_4 \xrightarrow{Al_2(SO_4)_3} C_6H_4(COOH)SO_3H \xrightarrow{ROH} C_6H_4(COOH)SO_2OR,$$

где R= C_4H_9, C_7H_{15}, $C_{10}H_{21}$

Этерификацию СБК со спиртами изучали в присутствии катализаторов, таких как концентрированная серная кислота (H_2SO_4), лаурилсульфата натрия, р-толуолсульфохлорида или сульфокислоты. При этом установлено что наибольший выход сложных эфиров наблюдается в присутствии каталитического количества концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) и

лаурилсульфата натрия. Высокую эффективность лаурилсульфата натрия в качестве катализатора этерификации можно объяснить основываясь на положениях эмульсионной полимеризации [1]. По-видимому, вода, по мере того, как она выделяется в процессе реакции, проникает внутрь мицелл, образованных из молекул лаурилсульфата, и изолируется из системы. В результате этого подавляется процесс гидролиза и равновесие сдвигается в сторону этерификации.

Физико-химические свойства полученных поверхностно-активных производных бензойной кислоты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства полученных поверхностно-активных производных бензойной кислоты

Table 1. Physic and chemical properties of obtained benzoic acid derivative surfactants

№	Усл. обоз.	Наименование ПАВ	Формула ПАВ	n_D^{20}	d_4^{20}	ГЛБ
1	Р-1	Бутиловый эфир СБК	$C_6H_4(COOH)SO_2OC_4H_9$	1,5483	1,27	14,2
2	Р-2	Гептиловый эфир СБК	$C_6H_4(COOH)SO_2OC_7H_{15}$	1,5576	1,29	13,8
3	Р-3	Дециловыйэфир СБК	$C_6H_4(COOH)SO_2OC_{10}H_{21}$	1,5633	1,33	13,4

Среди многочисленных поверхностно-активных производных органических кислот, широко используемых на практике, мало изученными являются ПАВ на основе бензойной кислоты. В этой связи в работе проведено изучение коллоидно-химических свойств, влияния концентрации и температуры на поверхностно-активные и адсорбционные способности производных бензойной кислоты.

В таблице 2 приведены результаты исследования поверхностного натяжения водных растворов изученных производных бензойной кислоты.

Таблица 2. Результаты исследования поверхностного натяжения водных растворов изученных ПАВ

Table 2. The results of investigation of surface tension of surfactant water solutions

ПАВ	Т, К	σ(мН/м) при концентрации раствора ПАВ ($C\cdot10^2$), моль/л								
		0,02	0,04	0,08	0,16	0,31	0,62	1,25	2,5	5
Р-1	293	72,7	71,8	69,4	65,2	54,9	47,7	40,9	36,2	35,4
	303	71,9	70,6	68,4	63,5	53,2	46,5	41,3	36,9	34,8
	313	71,1	69,5	67,7	59,9	52,4	45,2	39,6	35,5	33,2
	323	70,2	68,2	64,9	58,4	51,2	44,6	38,4	34,8	32,2
	333	68,9	66,9	62,7	56,2	50,3	43,1	36,6	34,2	31,5
Р-2	293	72,6	71,6	68,7	63,8	53,9	46,8	40,4	35,8	34,3
	303	71,9	70,6	67,5	62,3	52,5	45,5	39,4	35,1	33,8
	313	70,9	69,6	66,3	58,5	51,5	44,6	37,5	34,4	32,8
	323	69,8	67,6	62,2	57,0	50,3	43,8	36,4	34,3	31,5
	333	68,5	66,8	61,8	53,0	49,9	42,4	35,6	33,7	31,2
Р-3	293	69,7	67,9	63,7	57,8	53,9	41,6	34,6	31,5	30,1
	303	68,5	65,5	62,2	57,1	48,9	40,6	32,7	30,5	29,2
	313	67,9	64,7	59,9	54,4	45,7	39,8	32,5	28,9	28,7
	323	67,2	62,9	58,4	52,9	44,3	38,5	30,8	27,4	27,0
	333	61,9	60,9	57,1	50,9	43,7	38,1	30,3	27,2	26,9

Анализ экспериментальных данных показывает, что по поверхностной активности изученные соединения располагаются в ряду: Р-3>Р-2>Р-1. Видно, что с ростом длины алифатического углеводородного радикала поверхностная активность производных бензойной кислоты увеличивается, что согласуется с правилами Дюкло-Траубе. Анализ найденных изотерм поверхностного натяжения водных растворов производных бензойной кислоты позволил рассчитать термодинамические параметры адсорбции на границе раздела фаз жидкость – газ. Рассчитанные термодинамические параметры адсорбции представлены в таблице 3. Как видно из таблицы, константа адсорбции и поверхностная активность действительно увеличиваются в ряду Р-1<Р-2<Р-3. Из полученных результатов также видно, что удлинение углеводородной цепи в составе молекул, увеличивает адсорбционную способность и поверхностную активность изученных ПАВ производных бензойной кислоты.

Таблица 3. Термодинамические параметры адсорбции поверхностно-активных производных бензойной кислоты

Table 3. Thermodynamic parameters of adsorption of benzoic acid surface active derivatives

ПАВ	Т, К	$A \cdot 10^6$, моль/м^2	$K \cdot 10^{-3}$, л/моль	$S_0 \cdot 10^{-20}$, м/молек	$-\Delta G$, КДж/моль	ΔH, КДж/моль	ΔS, Дж/моль·К
Р-1	293	3,0	10,30	55,4	19,8	1,13	71,4
	303	2,9	9,75	57,9	20,5		
	313	2,8	9,02	59,5	21,0		
	323	2,7	8,78	62,2	21,7		
	333	2,6	8,55	65,1	22,4		
Р-2	293	2,9	9,98	56,9	19,8	2,19	75,1
	303	2,9	10,40	57,1	20,6		
	313	2,8	10,20	59,5	21,3		
	323	2,7	9,96	62,4	22,1		
	333	2,5	9,70	65,6	22,8		
Р-3	293	2,93	12,3	56,7	20,3	6,65	91,9
	303	2,85	12,8	58,3	21,2		
	313	2,76	13,4	60,2	22,1		
	323	2,72	17,3	61,0	23,5		
	333	2,53	17,7	65,6	24,5		

Анализ найденных термодинамических параметров адсорбции поверхностно-активных производных бензойной кислоты на границе раздела фаз жидкость-газ (табл. 3) показывает, что процесс адсорбции идет с поглощением тепла и низкими значениями энтальпии. Значения энтальпии и энтропии адсорбции увеличиваются с ростом длины углеводородного радикала изученных соединений.

Поверхностно-активные вещества представляют большой интерес, как стабилизаторы, солюбилизаторы и регуляторы свойств соответствующих дисперсных систем. При этом эффективность ПАВ во многих случаях зависит от структуры и состава их молекул. В этой связи исследование стабилизирующих свойств новых ПАВ полученных из кубовых остатков бензойной кислоты имеет большое научное и практическое значение.

Исследованы стабилизирующие способности новых ПАВ производных бензойной кислоты дисперсий пен. Важно было также количественно оценить влияния ряда факторов, таких как температура системы, концентрация ПАВ, присутствие минеральных солей или органических веществ на пенообразующие способности новых ПАВ.

Результаты исследований показали, что с ростом длины углеводородного радикала и концентрации раствора ПАВ (табл. 4) пенообразующая способность их увеличивается. Следует отметить, что имеет место хорошая корреляция между пенообразующей способностью и поверхностной активностью изученных производных бензойной кислоты. Характерно, что пенообразующая способность увеличивается с ростом длины углеводородного радикала, и при этом объем пены увеличивается приблизительно на 8 – 10 процентов при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую группу.

Таблица 4. Пенообразующие способности и устойчивости пен в водных растворах ПАВ

Table 4. Foaming ability and stability of foams in surfactant water solutions

ПАВ	Т, К	Пенообразующая способность (V)/ устойчивость пен (У) при концентрации ПАВ, г/л.					
		0,1	0,5	0,62	1,25	2,5	5,0
Р-1	293 313 333	175/82 189/79 201/43	211/84 233/80 245/47	220/87 246/80 260/49	266/88 287/81 304/50	283/89 321/82 331/51	331/89 348/82 351/52
Р-2	293 313 333	180/85 194/82 206/46	217/88 239/84 251/51	226/92 252/84 266/53	272/92 294/85 311/54	291/93 330/87 341/56	340/93 356/88 360/56
Р-3	293 313 333	184/87 198/84 210/48	221/90 243/86 255/53	230/94 256/86 270/55	276/94 298/87 315/56	295/95 334/89 345/58	344/95 360/90 364/58

Как видно из таблицы 4, препарат Р-3 обладает самой высокой пенообразующей способностью. При низких температурах (293 – 313К) устойчивость пен очень высокая и составляет 0,85 – 0,95. По-видимому, это обусловлено образованием на границе раздела раствор-воздух высоковязкой структурированной пленки из молекул ПАВ. С ростом температуры (табл. 4), пенообразующая способность резко увеличивается. Можно полагать, что это связано с изменением кинетических параметров адсорбции молекул, и соответственно, параметров диэлектрического слоя на межфазной границе раздела фаз. Однако следует отметить, что увеличение объема образуемой пены сопровождается уменьшением ее устойчивости. Вероятно, это связано с ростом дренажа жидкости из пенных пленок, и соответственно, увеличением скорости разрушения пены. Анализ данных, представленных в таблице 4 свидетельствует о том, что при температуре 333К медленно опадающая пена превращается в быстро опадающую.

Исследованы влияние температуры и концентрации добавок в системе на пенообразующую способность водных растворов новых ПАВ. В качестве

добавок использовали хлористый натрий и диметилформамид (ДМФ). В таблице 5 обобщены результаты исследования влияния различных факторов на пенообразующие способности и устойчивости пен в растворах Р-3.

Таблица 5. Влияние различных добавок на пенообразующие способности и устойчивости пен в растворах ПАВ

Table 5. Effect of different additives on foaming ability and stability of foams in surfactant solutions

ПАВ	Т, К	Пенообразующая способность (V) / устойчивость пен (У) при концентрации ПАВ, г/л.					
		0,1	0,5	0,62	1,25	2,5	5,0
Р-3	293 313 333	184/87 198/84 210/48	221/90 243/86 255/53	230/94 256/86 270/55	276/94 298/87 315/56	295/95 334/89 345/58	344/95 360/90 364/58
Р-3+0,01MNaCl	293	170/86	210/88	218/92	258/91	286/93	330/93
Р-3+0,05М NaCl	293	164/84	200/86	210/90	250/88	279/92	325/93
Р-3+0,01МДМФ	293	190/88	228/90	238/93	276/94	304/95	338/95
Р-3+0,05МДМФ	293	194/88	234/91	245/93	280/94	309/95	345/95

Интересно отметить влияние NaCl на пенообразующую способность и устойчивость пены в водных растворах Р-3 (табл. 5). При добавлении хлористого натрия в раствор имеет место рост поверхностной активности Р-3. Однако, при этом наблюдается уменьшение пенообразующей способности и устойчивости пен. По-видимому, это связано с тем, что с ростом ионной силы раствора падает электрокинетический потенциал на поверхности раздела раствор – газ, что в свою очередь, ведет к снижению агрегативной устойчивости пены. Как видно из таблицы 5, противоположные эффекты наблюдаются под действием добавок ДМФ к растворам изученных ПАВ. Несмотря на снижение поверхностной активности исследуемых ПАВ в присутствии ДМФ, пенообразующая способность ПАВ и устойчивость пены увеличивается. Это обусловлено, по-видимому, увеличением вязкости адсорбционного слоя и жидкости в пленке пены (поверхностной вязкости). В результате уменьшается скорость вытекания жидкости из пленок, и соответственно, увеличивается устойчивость пены. При этом агрегативная устойчивость пен в значительной степени определяется взаимодействием молекул ПАВ и добавок в монослое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены новые ПАВ на основе отходов производства капролактама. Для получения ПАВ кубовые остатки бензойной кислоты сульфированы концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора и продукт реакции этерефицирован высшими одноатомными спиртами. Изучены поверхностная активность и пенообразующая способность полученных новых ПАВ в водных растворах. Показано, что с ростом длины алифатического углеводородного радикала поверхностная активность ПАВ

производных бензойной кислоты увеличивается. Установлено, что имеет место хорошая корреляция между пенообразующей способностью и поверхностной активностью изученных ПАВ. Показано, что устойчивость пен существенно определяется взаимодействием молекул ПАВ и добавок в монослое. Установлено, что пенообразующая способность увеличивается с ростом длины гидрофобной части молекул ПАВ. При этом объем пены увеличивается приблизительно на 8 – 10% при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую группу.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. New Products and Applications in Surfactant Technology (1998), edited by David R. Karsa, 245 p.
2. Surfactants in Solution, (1996). Editors A. Chattopadhyay and K.L. Mittal, CRC Press, 440 p.
3. Holmberg, K., Jansson, B., Kronberg, B., & Lindman, B. (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd edition., 562 p.
4. Mixed surfactant systems. Surfactant Science series (2004) (Rev. and expanded 2nd ed.), edited by Masahiko Abe, 450 p.
5. Bhadani, J., Hokyun, A., Kafle, T., Ogura, Y., Yoneyama, S., Hashimoto, K., Sakai, H., & Sakai M. Abe. (2020). Synthesis and properties of renewable citronellol based biodegradable anionic surfactant. *Colloid and Polymer Science*, *298*(11):1–8. https://doi.org/10.1007/s00396-020-04735-z
6. Akamatsu, K., Ogura, K., Tsuchiya, K., Sakai, M. Abe, & Sakai, H. (2020). Phase Behavior and Polymerization of the Ternary Polymerizable Cationic Gemini Surfactant/Fatty Alcohol/Water System. *Langmuir*, 36, 4, 986–990. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03829