

# КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА С КАРБАМИДОМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ В РАСТВОРЕ

*Приведено результати досліджень кінетичних закономірностей взаємодії карбаміду з формальдегідом у різних співвідношеннях за участю хлоридів та сульфатів за різних значеннях рН середовища і температури розчинів, що утворюються при виробництві іонообмінних смол. Показано, що швидкість вилучення формальдегіду в середовищі рН = 2 вище, ніж при вищих значеннях рН*

*Ключові слова: кінетика, формальдегід, хлориди, сульфати*

*Приведены результаты исследований кинетических закономерностей взаимодействия карбамида с формальдегидом в различных соотношениях в присутствии различного количества хлоридов и сульфатов при различных значениях рН среды и температуры растворов образующихся при производстве ионообменных смол. Показано, что скорость выделения формальдегида в среде рН = 2 выше, чем при более высоких значениях рН*

*Ключевые слова: кинетика, формальдегид, хлориды, сульфаты*

**Е. А. Храброва**

Преподаватель

Кафедра химических технологий атомных электростанций\*

Контактный тел.: (0692) 713-01-91

E-mail: Khrabrova81h@rambler.ru

**Ю. А. Омельчук**

Кандидат химических наук, доцент, руководитель института

Институт Экологической и Информационной безопасности\*

Контактный тел.: 0692-71-30-29

E-mail: julja.omelchuk@rambler.ru

**Н. Д. Гомеля**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой

Кафедра Экологии и растительных полимеров

Национальный технический университет Украины «Киевский

политехнический институт»

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

Контактный тел.: 044-236-60-83

E-mail: gomelya@users.ntu-kpi.kiev.ua

\*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности  
ул. Курчатова, 7, г. Севастополь, Украина, 99033

## 1. Введение

Сточные воды, образующиеся при производстве ионообменных смол, содержат в своём составе формальдегид, хлориды и сульфаты, превышающие предельно допустимые концентрации. Существующие термические методы обезвреживания этих вод не выгодны с экономической точки зрения, так как идет потребление большого количества природного газа, и образуется значительное количество высокоминерализованных концентратов. Для утилизации жидких отходов образующихся при работе установки термического обезвреживания, имеющих класс опасности III [1], необходимо строить специальные сооружения. Поэтому разработка метода очистки сточных вод от

формальдегида, основанного на химических и физико-химических методах, является актуальной проблемой. Применение таких методов очистки позволит эффективно очищать сточные воды производства ионообменных смол от формальдегида.

## 2. Анализ предыдущих исследований

Одним из направлений выделения минеральных солей их сточных вод являются процессы очистки сточных вод от сульфат ионов реагентными методами [2, 3], электрохимическая очистка воды от сульфатов и хлоридов [4]. В работе [5] приведены результаты исследований по ионообменному извлечению из воды

сульфатов и хлоридов с одновременным умягчением. Так же существует возможность выделения и разделения хлоридов и сульфатов на анионите DOWEX Marathon [6].

В ранее написанных работах извлечение формальдегида осуществлялось из сточной воды бисульфитным методом [7] и сульфитом натрия [8], так же производилась очистка с помощью мембранного биореактора [9]. Из вод промышленных производств формальдегид извлекают с помощью биологической очистки. Степень извлечения формальдегида – 99,9 % [10]. В некоторых случаях вместе с биологической очисткой в комплексе применяют и химические реагенты, например, такие как известь, где степень извлечения составляет 85 % при 60 °С, а затем проводят доочистку биологическим методом ещё на 70 % [11]. Другими реагентами являются озон и перекись, которые используют как окислители в комплексе с биологической очисткой, степень извлечения формальдегида в таком случае составляет 98 % [12].

В работе [13] описано получение мочевино-формальдегидной смолы в 2 стадии. На первом этапе процесс идёт при pH = 8 – 9, на втором ≈ 5. Мочевина при этом добавляется в несколько этапов, соотношение мочевины к формальдегиду ~ 1,6 – 2. Полное извлечение смолы достигается при температуре 120 °С, pH < 5.

Сточная вода от производства акриловой кислоты через каталитическое окисление пропилена содержит высокую концентрацию (приблизительно 12 – 14 г/л) формальдегида. Очистка такой воды заключается в добавлении мочевины в раствор с последующей фильтрацией или центрифугированием сформировавшегося осадка. Эффективность удаления формальдегида таким способом составляет около 99,5 % [14].

Что касается изучения кинетических зависимостей, то авторами работы [15], изучались кинетические зависимости взаимодействия формальдегида с меламином при pH от 3 до 10,6 при температуре 35, 40, 70 °С, так же в работе [16] изучалась кинетика окисления формальдегида с реактивом Фентона в присутствии перекиси водорода и ионов Fe<sup>2+</sup> под воздействием УФ-облучения. В работе [17] отмечены кинетические различия для разных pH и температур взаимодействия мочевины с формальдегидом в соотношениях 1:1 и 1:2 соответственно.

Однако очистка сточных вод образующихся при получении ионообменных смол от формальдегида не изучена. Полученные ранее результаты исследований кинетических закономерностей взаимодействия карбамида с формальдегидом в различных соотношениях в присутствии хлоридов и сульфатов могут быть использованы для оценки эффективности очистки сточных вод производства ионообменных смол от формальдегида [18].

**Цель работы** – исследование влияния расхода мочевины, количества сульфатов и хлоридов, pH среды и температуры растворов на кинетические закономерности извлечения формальдегида при полимеризации с карбамидом из стоков, образующихся при производстве ионообменных смол.

### 3. Результаты исследований

В качестве объекта исследования использовали модельные растворы нейтрализованных кубовых

остатков производства ионообменных смол со стадии хлорметилирования сополимера, содержащие формальдегид – 0,95 – 11,61 г/дм<sup>3</sup>, хлориды – 0,293, 117 – 129 г/дм<sup>3</sup>, сульфаты – 0,288, 38,64 – 43,2 г/дм<sup>3</sup>. Как реагент использовали карбамид с концентрацией – 7,25 – 22 г/дм<sup>3</sup>.

Результаты исследований проведённых при pH = 2 приведены на рис. 1 – 3.

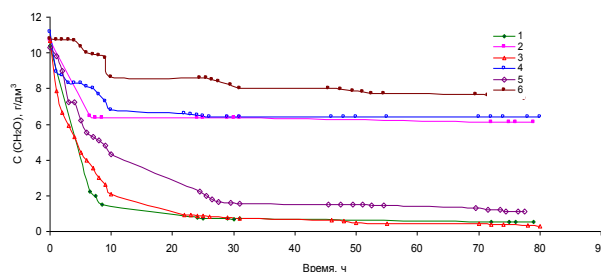


Рис. 1. Зависимость концентрации формальдегида от времени взаимодействия с карбамидом при pH = 2, t = 18 °С при концентрации хлоридов 117 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,293 г/дм<sup>3</sup> (3, 4) при содержании сульфатов 38,64 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,288 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), при содержании формальдегида 10,95 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 11,52 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), 11,1 г/дм<sup>3</sup> (5, 6) при молярном соотношении формальдегид:карбамид 1:1 (1, 3, 5), 3:1 (2, 4, 6)

Из рис. 1 – 3 видно, что при pH = 2 и различных температурах очистка при соотношении формальдегида к карбамиду 1:1 идет лучше всего, как и в предыдущих исследованиях [18], независимо от содержания хлоридов и сульфатов в растворе.

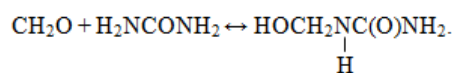
Как видно из рис. 1 – 3 скорость процесса поликонденсации карбамида при pH = 2 зависит от ряда факторов. В первую очередь на скорость конденсации влияют соотношения реагентов и их концентрации. При молярном соотношении карбамид-формальдегид 1:1 процесс проходит значительно быстрее, чем при соотношении 1:3. Вероятно, в данном случае реализуется процесс второго порядка, и скорость реакции будет описываться уравнением (1)

$$\frac{dC_1}{dt} = -kC_1 \cdot C_2, \quad (1)$$

где  $C_1$  – концентрация формальдегида;

$C_2$  – концентрация мочевины.

Данное уравнение соответствует реакции:



При молярном соотношении формальдегид: мочевина 3:1 при заданной начальной концентрации формальдегида начальная концентрация мочевины будет в три раза ниже, чем при соотношении 1:1, что приводит к существенному снижению скорости процесса. Кроме того нуклеофильность азота в метил- и диметилмочевине ниже, чем в исходном карбамиде, поэтому связывание формальдегида с образованием диметил- и триметилкарбамида будет проходить со снижением скорости.

Более того, как видно из рис. 1 – 3 при соотношении реагентов 1:3 концентрация формальдегида снижается

с  $\sim 11 \text{ г/дм}^3$  до  $\sim (6 - 8) \text{ г/дм}^3$  при времени реакции до 80 часов. Это говорит о том, что даже при довольно высоких концентрациях реагентов процесс идет с образованием, главным образом, монометилкарбамида.

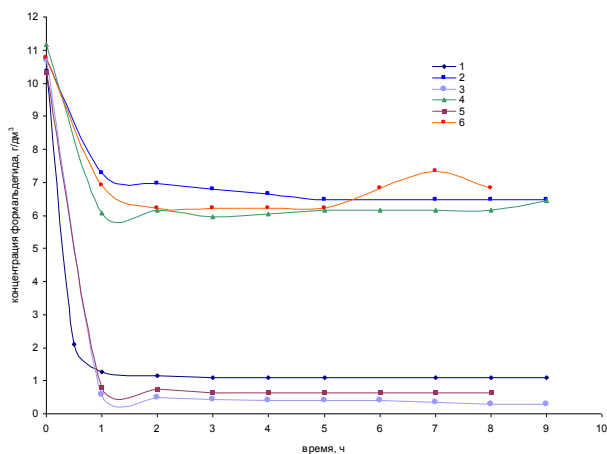


Рис. 2. Зависимость концентрации формальдегида от времени взаимодействия с карбамидом при  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  при концентрации хлоридов  $117 \text{ г/дм}^3$  (1, 2),  $0,293 \text{ г/дм}^3$  (3, 4) при содержании сульфатов  $38,64 \text{ г/дм}^3$  (1, 2),  $0,288 \text{ г/дм}^3$  (3, 4), при содержании формальдегида  $10,95 \text{ г/дм}^3$  (1, 2),  $11,52 \text{ г/дм}^3$  (3, 4),  $11,1 \text{ г/дм}^3$  (5, 6) при молярном соотношении формальдегид:карбамид 1:1 (1, 3, 5), 3:1 (2, 4, 6)

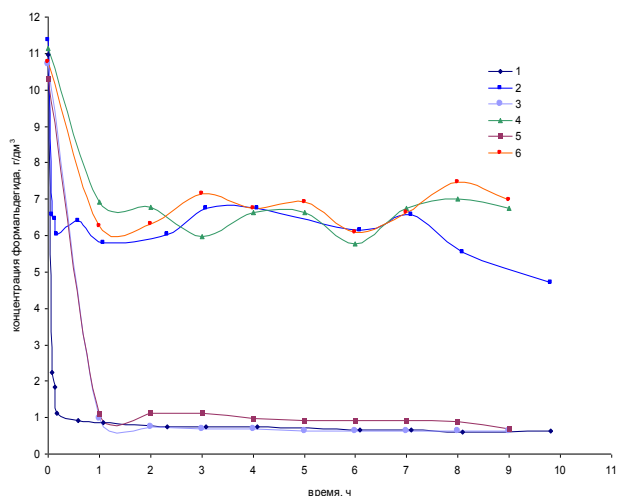


Рис. 3. Зависимость концентрации формальдегида от времени взаимодействия с карбамидом при  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  при концентрации хлоридов  $129 \text{ г/дм}^3$  (1, 2),  $0,292 \text{ г/дм}^3$  (3, 4) при содержании сульфатов  $39,4 \text{ г/дм}^3$  (1, 2),  $0,288 \text{ г/дм}^3$  (3, 4), при содержании формальдегида  $11,61 \text{ г/дм}^3$  (1, 2),  $11,52 \text{ г/дм}^3$  (3, 4),  $11,1 \text{ г/дм}^3$  (5, 6) при молярном соотношении формальдегид:карбамид 1:1 (1, 3, 5), 3:1 (2, 4, 6)

Следует отметить, что в солевых растворах при  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  конденсация формальдегида с мочевиной происходит быстрее и эффективность связывания формальдегида выше. От концентрации соли скорость реакции зависит мало. При  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  быстрее процесс конденсации протекает в воде с низким содержанием солей, а при

$60 \text{ }^\circ\text{C}$  наличие солей в растворе практически не влияет на скорость процесса поликонденсации. Однако в начальный период при  $40$  и  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  наибольшей скоростью характеризуется процесс в обессоленной воде. При этом при  $40$  и  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  в солевых растворах основное количество формальдегида связывается в течение 1 часа, в воде в течение 0,5 часа при  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  и 0,1 часа при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Как видно из рис. 1 – 3 повышение температуры существенно влияет на скорость процесса поликонденсации и эффективность выделения формальдегида. Если при  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  равновесного состояния системы достигают за  $10 \div 30$  часов, то при  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  за 1 час, а при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  за  $0,1 \div 1$  час. В целом, из рис. 1 – 3 видно, что лимитирующей стадией процесса является образование метилкарбамида, так как ее полимеризация в кислой среде проходит значительно быстрее [18]. Поэтому при температуре  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  через  $\sim 10$  часов, при  $40 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$  – через 1 час кинетические кривые изменения концентрации формальдегида имеют линейный характер, что соответствует равновесному состоянию или нулевому порядку реакции по формальдегиду в этих временных интервалах.

Существенное влияние солей в растворе на поликонденсацию формальдегида с мочевиной отмечено при  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ , когда образование метилкарбамида определяло скорость всего процесса. Вероятно это обусловлено катализом процесса алкилирования мочевины. Каталитическое действие солей при  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  мало зависело от концентрации солей. Поскольку в этих условиях скорость процесса не зависела от концентрации солей, то можно сказать, что высаливание продуктов полимеризации с воды, обусловленной высокими концентрациями солей, в данном случае на процесс не влияло. При повышении температуры, когда скорость образования метилкарбамида существенно возросла, высаливание полимера с воды играло большую роль. При  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  полимер, или олигомер высаждался с воды быстрее, чем из несоленой воды. При этом меньшая часть формальдегида успевала прореагировать. При  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  основная масса формальдегида связывалась на начальной стадии процесса, и быстрое осаждение полимера не влияло на его остаточную концентрацию. Не исключено, что каталитический эффект от растворенных солей при повышении температуры усиливался с повышением концентрации солей.

Повышение  $\text{pH}$  растворов до 4 привело к определенному снижению скорости процесса (рис. 4 – 6). Это обусловлено тем, что при  $\text{pH} = 2$  образование метилкарбамида происходит за счет кислотного катализа. Повышение  $\text{pH}$  привело соответственно к снижению скорости лимитирующей стадии процесс. Кроме того, при этом снижается скорость процесса полимеризации. Поэтому равновесного состояния процесса при  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  было достигнуто в течение 30 – 50 часов. При повышении температуры до  $40 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$  равновесного состояния, по концентрации формальдегида, было достигнуто за  $1 \div 10$  часов.

Как и в предыдущем случае, решающее влияние на скорость процесса связывания формальдегида имели соотношение реагентов и температура (рис. 4 – 6). Скорость полимеризации увеличивается с увеличением концентрации мочевины и температуры. Влияние концентрации солей неоднозначно. При  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  процесс идет быстрее и глубже в растворах с высокими концентрациями солей, при  $18$  и  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  в слабосоленых растворах.

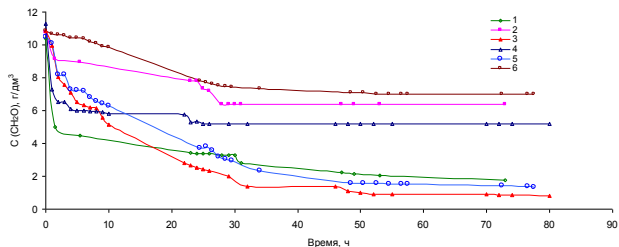


Рис. 4. Зависимость концентрации формальдегида от времени взаимодействия с карбамидом при pH = 4, t = 18 °С при концентрации хлоридов 117 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,293 г/дм<sup>3</sup> (3, 4) при содержании сульфатов 38,64 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,288 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), при содержании формальдегида 10,95 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 11,52 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), 11,1 г/дм<sup>3</sup> (5, 6) при молярном соотношении формальдегид:карбамид 1:1 (1, 3, 5), 3:1 (2, 4, 6)

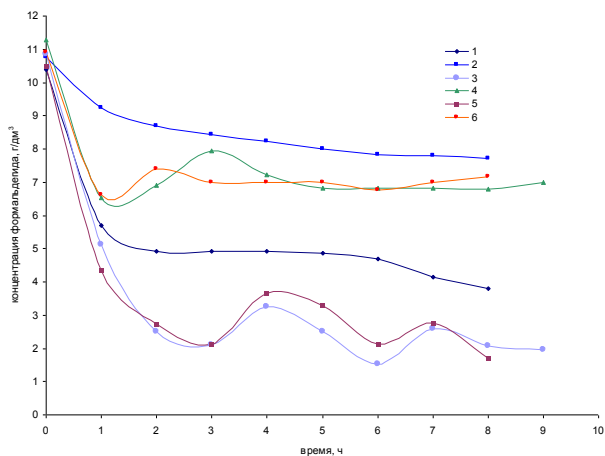


Рис. 5. Зависимость концентрации формальдегида от времени взаимодействия с карбамидом при pH = 4, t = 40 °С при концентрации хлоридов 117 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,293 г/дм<sup>3</sup> (3, 4) при содержании сульфатов 38,64 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,288 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), при содержании формальдегида 10,95 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 11,52 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), 11,1 г/дм<sup>3</sup> (5, 6) при молярном соотношении формальдегид:карбамид 1:1 (1, 3, 5), 3:1 (2, 4, 6)

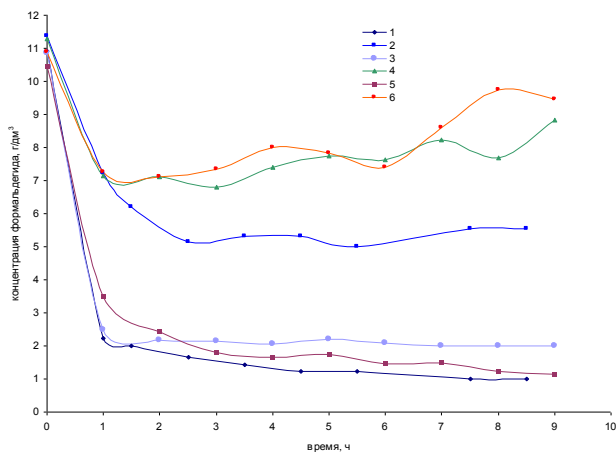


Рис. 6. Зависимость концентрации формальдегида от времени взаимодействия с карбамидом при pH = 4, t = 70 °С при концентрации хлоридов 129 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,292 г/дм<sup>3</sup> (3, 4) при содержании сульфатов 39,4 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,288 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), при содержании формальдегида 11,61 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 11,52 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), 11,1 г/дм<sup>3</sup> (5, 6) при молярном соотношении формальдегид:карбамид 1:1 (1, 3, 5), 3:1 (2, 4, 6)

При pH = 9 (рис. 7 – 9) лучшие результаты по выделению формальдегида получены в растворах с повышенным содержанием солей во всем температурном диапазоне – 18, 40 и 70 °С. Следует отметить, что в данном случае процессы проходили быстрее, чем при pH = 4, но несколько медленнее, чем при pH = 2.

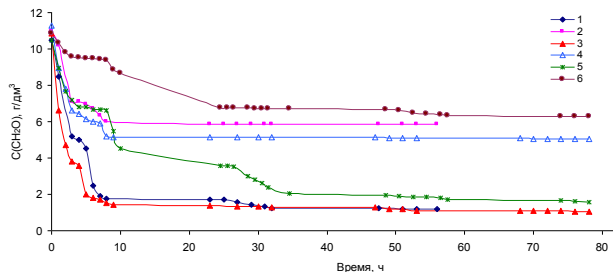


Рис. 7. Зависимость концентрации формальдегида от времени взаимодействия с карбамидом при pH = 9, t = 18 °С при концентрации хлоридов 121 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,293 г/дм<sup>3</sup> (3, 4) при содержании сульфатов 43,2 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,288 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), при содержании формальдегида 11,16 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 11,52 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), 11,1 г/дм<sup>3</sup> (5, 6) при молярном соотношении формальдегид:карбамид 1:1 (1, 3, 5), 3:1 (2, 4, 6)

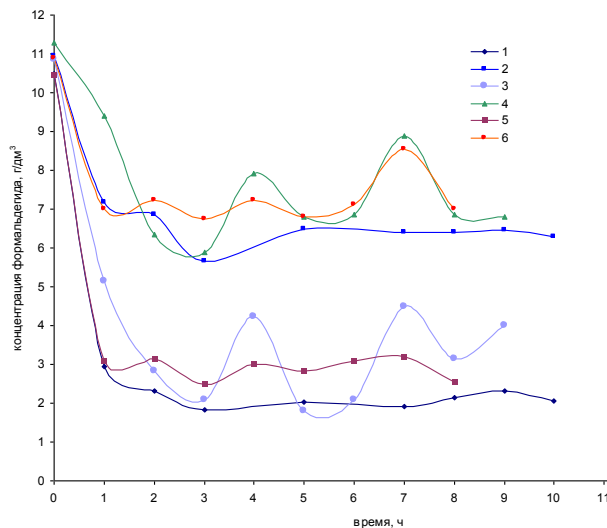


Рис. 8. Зависимость концентрации формальдегида от времени взаимодействия с карбамидом при pH = 9, t = 40 °С при концентрации хлоридов 121 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,293 г/дм<sup>3</sup> (3, 4) при содержании сульфатов 43,2 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,288 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), при содержании формальдегида 11,16 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 11,52 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), 11,1 г/дм<sup>3</sup> (5, 6) при молярном соотношении формальдегид:карбамид 1:1 (1, 3, 5), 3:1 (2, 4, 6)

pH = 9 это оптимальная среда для получения метилольных производных мочевины. Однако полимеризация при этом происходит медленнее, чем в кислой среде [18]. Это позволяет несколько повысить эффективность связывания формальдегида при молярном соотношении с мочевиной 3:1, однако в целом эффективность удаления формальдегида снижается.

При высоких концентрациях солей в воде при pH = 9 происходит высаливание водорастворимых олигоме-

ров с воды, что в целом повышает скорость и эффективность процесса очистки воды от формальдегида.

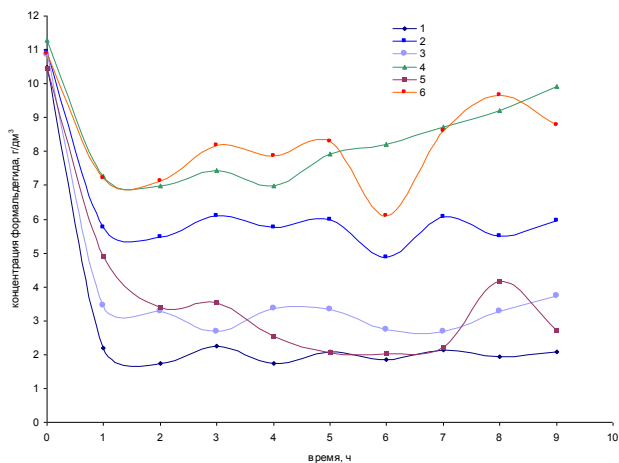


Рис. 9. Зависимость концентрации формальдегида от времени взаимодействия с карбамидом при pH = 9, t = 70 °C при концентрации хлоридов 121 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,293 г/дм<sup>3</sup> (3, 4) при содержании сульфатов 43,2 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 0,288 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), при содержании формальдегида 11,16 г/дм<sup>3</sup> (1, 2), 11,52 г/дм<sup>3</sup> (3, 4), 11,1 г/дм<sup>3</sup> (5, 6) при молярном соотношении формальдегид: карбамид 1:1 (1, 3, 5), 3:1 (2, 4, 6)

Вероятно лучшие результаты можно было бы получить при двустадийном процессе при доведении pH до 9 на первой стадии и до 2 на второй стадии. Это не сложно при синтезе мочевиноформальдегидных смол, но при очистке воды это нетехнологично. Очевидно нецелесообразно кислые стоки производств хлорметилированных сополимеров в начале доводить до pH = 2, выделять с них формальдегид, а далее, после нейтрализации, направлять воду на доочистку.

#### 4. Выводы

1. В данной работе исследовано влияние концентрации хлоридов и сульфатов на кинетику взаимодействия карбамида с формальдегидом.
2. Установлено, что формальдегид из раствора лучше извлекается при соотношении формальдегида к карбамиду 1:1 при низком и высоком содержании хлоридов и сульфатов в растворе.
3. Полученные кинетические закономерности удаления формальдегида из раствора могут быть использованы для очистки сточных вод предприятий по производству ионообменных смол от формальдегида при предварительном удалении хлоридов и сульфатов из растворов до норм позволяющих сброс в гидрографическую сеть.

#### Литература

1. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности: ГОСТ 12.1.007-76. – [Действующий вид 01.01.1977]. – М.: Стандартинформ, 2007. – 7 с. – (Межгосударственный стандарт).

2. Сальникова Е.О. Очистка сточных вод от сульфат ионов с помощью извести и оксосульфата алюминия / Е.О. Сальникова, И.Ф. Гофенберг, Е.Н. Тураника и др. // Химия и технология воды. – 1992. – 14, № 2. – С. 152 – 157.
3. Омельчук Ю.А. Очистка шахтных вод от урана коагуляцией / Ю.А. Омельчук, Е.В. Рудковская, Н.Д. Гомеля // Энерготехнологии и ресурсосбережение: науч.-техн. журн. – 2011. – № 5. – С. 36 – 40.
4. Кучерик Г.В. Использование электролиза для выделения хлоридов и сульфатов из щелочных регенерационных растворов / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Экологическая безопасность. – 2012. – Вып. 1/2012(13). – С. 68 – 72.
5. Кучерик Г.В. Ионообменное выделение хлоридов и сульфатов из воды / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Сборник науч. трудов СНУЭИП. – 2010. – Вып. 3(35). – С. 129 – 136.
6. Голтвяницка О.В. Видалення та розділення хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесоленні води / О.В. Голтвяницка, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, С.С. Ставська // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/6 (55). – С. 40 – 44.
7. Chen Yu. Study on the treatment of formaldehyde wastey water by addition reaction: Challenges in Environmental Science and Computer Engineering (CESCE), International Conference: 6 – 7 March 2010 / Yu. Chen, Shunsheng Yang, Zheng-jun Gong, Dong-mei Wang. – Wuhan, China, 2010. – Vol. 2. – P. 293 – 296.
8. Hesham R. Lotfy. A method for treating wastewater containing formaldehyde / Hesham R. Lotfy, I.G. Rashed // Water Research. – Elsevier Science Ltd. – 2002. – No. 36. – P. 633 – 637.
9. Jarusutthirak C. Treatment of formaldehyde-containing wastewater using membrane bioreactor / [C. Jarusutthirak, K. Sangsawang, S.Mattaraj, R. Jiratananon] // Journal of environmental engineering. – American Society of Civil Engineers. – Vol. 138, No. 3. – P. 265 – 271.
10. Eiroa M. Biological treatment of industrial wastewater containing formaldehyde and formic acid / [M. Eiroa, A. Vilar, C. Kennes, MC. Veiga] // Water SA. – Association of Crop Science: Uganda, 2005. – Vol. 32, No 1. – P. 115 – 118.
11. Vossoughi M. Combined chemical and biological processes for the treatment of industrial wastewater containing formaldehyde / [M. Vossoughi, M Borgheai, H. Salehi, I. Alemzadeh] // Scientia Iranica. – Sharif University of Technology, 2001. – Vol. 8, No. 3. – P. 223 – 227.
12. Moussavi G. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O<sub>3</sub>/MgO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process integrated with the biological treatment / G. Moussavi, A. Yazdanbakhsh, M. Heidarizad // Journal of Hazardous Materials. – Elsevier B.V., 2009. – No. 171. – P. 907 – 913.

13. Conner A.H. Urea-formaldehyde adhesive resins / A.H. Conner // In: Joseph C, Salamone J.C, Demby A, Aller M. Encyclopedia of Polymeric Materials, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA. – 1996. – Vol. 2. – P. 8495 – 8500.
14. Bednarik V. Removal of formaldehyde from acrylic acid production wastewater / V. Bednarik, M. Vondruska // Environmental Engineering Science, 2003. – No. 20(6). – P. 703 – 707.
15. Masaya Okano. Kinetics of the condensation of melamine with formaldehyde / Masaya Okano, Yoshiro Ogata // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74 (22). – P. 5728 – 5731.
16. Liang Jiantao. Kinetics and reaction mechanism for formaldehyde wastewater using uv-fenton oxidation: Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 4th International Conference: 18 – 20 June 2010 / Liang Jiantao, Liu Xiangxuan, Zhang Zeyang. – Chengdu, China. – 2010. – 5 p.
17. Smets G. Réactions de condensation de formaldéhyde et d'urée / G. Smets et A. Bofuee // Journal of polymer science. – 1951. – Vol. VIII, No. 4. – P. 371 – 394.
18. Храброва Е.А. Исследования кинетики взаимодействия карбамида с формальдегидом сточных вод предприятий по производству ионообменных смол / Е.А. Храброва, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Сборник науч. трудов СНУЯЭиП. – 2011. – Вып. 4(40). – С. 171 – 179.

### Abstract

*Waste water generating in the production of ion exchange resins contains formaldehyde, chlorides and sulfates in its composition, exceeding the maximum allowable concentration, so there was a need to study various conditions of chlorides and sulfates content on the extraction of formaldehyde from them. The existing thermal methods of sterilization of waste water during the production of ion exchange resins are not profitable from an economic point of view, as there is the consumption of large quantities of natural gas, and formation of significant amount of highly mineralized concentrates. Thus, the development of water treatment method from formaldehyde, based on chemical and physicochemical methods is an important issue. The article represents the results of studies of kinetic regularities of the interaction of carbamide with formaldehyde in different ratios with different amounts of chlorides and sulfates, at different pH and temperature of solutions, generating during the production of ion exchange resins. The results can be used to assess the efficiency of waste water treatment from formaldehyde.*

**Keywords:** kinetics, formaldehyde, chlorides, sulphates

*Вивчено окиснення толуолу озонופовітряною сумішшю в оцтовому ангідриді у присутності сульфатної кислоти і марганецьбромідного катализатора. Розглянуто вплив катализатора на селективність і глибину окиснення толуолу за метильною групою. Визначено оптимальні умови окиснення толуолу, в яких проходить екологічно чистий синтез бензальдегіду. Запропоновано схему окиснювально-відновного каталізу, що пояснює експериментальні дані*

**Ключові слова:** окиснення, озон, толуол, катализатор

*Изучено окисление толуола озонозодушной смесью в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты и марганецьбромидного катализатора. Рассмотрено влияние катализатора на селективность и глубину окисления толуола по метильной группе. Определены оптимальные условия окисления толуола, в которых проходит экологически чистый синтез бензальдегида. Предложена схема окислительно-восстановительного катализа, который объясняет экспериментальные данные*

**Ключевые слова:** окисление, озон, толуол, катализатор

УДК 541.127: 542.943

## РІДИННОФАЗНЕ КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ТОЛУОЛУ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ

**А. Г. Галстян**

Кандидат хімічних наук, доцент,  
декан факультету хімічних наук  
Інститут хімічних технологій  
Східноукраїнського національного університету  
ім. В. Даля (м. Рубіжне)  
вул. Леніна, 31, м. Рубіжне, Україна, 93009  
Контактний тел.: (06453) 5-22-43  
Е-пошта: gaalst@mail.ru