

УДК 628.34.349

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСАЖДЕНИЯ СМОЛ ПРИ
ПОДГОТОВКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА
ФЕНОПЛАСТОВ К ДЕФЕНОЛЯЦИИ С УТИЛИЗАЦИЕЙ
ПРОДУКТОВ

Лящук С.Н., Дорошенко Т.Ф.
ИнФООУ НАНУ

Предложена модификация способа дефеноляции концентрированных надсмольных вод, заключающаяся в проведении на стадии подготовки воды к дефеноляции поликонденсации фенола, фенолостиртов, водорастворимых феноло-формальдегидных смол с образованием нерастворимой смолы новолачного типа. Оптимизированы условия проведения процесса. Степень удаления фенола достигает 99%.

Фенолсодержащие сточные воды образуются во многих промышленных процессах и, попадая в водоемы, наносят сильный вред флоре и фауне [1]. При этом содержание фенолов в отдельных промышленных водах может достигать нескольких десятков г/л. Перед биохимической очисткой такие воды необходимо подвергать предварительной дефеноляции с использованием известных способов [2]. Из концентрированных фенольных вод рационально извлекать фенолы или переводить их в малотоксичные продукты, которые могут найти дальнейшее применение, а не просто уничтожать, подвергая деструкции.

Специфика фенолсодержащих вод, образующихся при производстве фенол-формальдегидных смол заключается в сложном составе — кроме фенола, они содержат формальдегид, олигомерные и смолистые продукты. Применение адсорбционных и экстракционных методов дефеноляции в этом случае не эффективно, так как выделить чистый фенол не удастся, а регенерация адсорбента часто оказывается невозможной. Для дефеноляции таких вод разработаны методы, в основе которых лежат реакции поликонденсации фенола с формальдегидом [3, 4]. Степень обесфеноливания при этом не превышает 70–80 %. Для углубления процесса дефеноляции по этому способу предлагалось добавлять в реакционную среду карбамид и минеральную кислоту в качестве катализатора. Процесс проводят в несколько стадий. При этом получается твердый, нерастворимый в воде продукт — сополиконденсат фенола, формальдегида и карбамида, а степень

дефеноляции повышается до 90–95%. Изменение технологического режима проведения этой реакции — исключение ряда подготовительных стадий — упрощает процесс: одновременно и единовременно к фенольной воде прибавляется карбамид и раствор формальдегида в мольном соотношении фенол:карбамид:формальдегид как 1:3:6 при катализе серной кислотой. Возможно также использование для дефеноляции полиметиленмочевины — соединения, получаемого реакцией карбамида и формальдегида [5]. Однако, неопределенность состава полиметиленмочевины (это смесь олигомеров) и необходимость введения стадии ее синтеза существенно усложняют схему очистки. Применение этих подходов показало, что наряду с фенолом в реакцию могут вступать и удаляться фенолоспирты, альдегиды, красители. В зависимости от соотношения фенола и реагентов, pH среды получают продукты, отличающиеся строением и физическими свойствами. Они представляют собой полимеры, выпадающие из реакционной среды в виде нерастворимого в воде порошка. Степень обесфеноливания достигает 99–99,5%.

К недостаткам этих подходов относятся следующие: использование в больших количествах карбамида; значительное количество водорастворимых олигомеров остается в растворе; продукт обесфеноливания имеет небольшую насыпную плотность (менее 300 кг/м³), очень объемный, при концентрациях фенола 30–60 г/л он заполняет весь объем реактора, что сильно затрудняет, а в ряде случаев делает невозможной, его выгрузку. Кроме того, хотя конечный продукт обесфеноливания является хорошим наполнителем пластмасс и резин, в промышленных условиях часто имеется дефицит производственных и складских площадей и при больших объемах фенольных вод возникают трудности в реализации рассмотренного способа дефеноляции. Этим вызвана необходимость проведения дополнительных исследований по выявлению возможностей сведения к минимуму перечисленных недостатков.

Цель данной работы — модификация конденсационно-химического способа дефеноляции вод производства феноло-формальдегидных смол для преодоления отмеченных технологических трудностей при сохранении высоких значений степени обесфеноливания и снижении содержания в очищенной воде растворенных смолистых веществ.

Для этого предложено первую стадию обесфеноливания концентрированных фенольных надсмольных вод проводить с использованием реакции поликонденсации фенола с формальдегидом

в кислой среде, которая лежит в основе производства фенол-формальдегидных смол новолачного типа, и, таким образом, предварительно снижать концентрацию фенола до приемлемого для дальнейшей дефеноляции уровня (менее 1%). Это удобно по двум причинам. Во-первых, дальнейшая очистка фенолсодержащих вод предполагает проведение реакций в кислой среде и поэтому не возникает необходимости в дополнительной дозировке кислоты на второй стадии дефеноляции. Во-вторых, предполагается использование получающихся продуктов поликонденсации (новолачных смол) в качестве добавок в серийно выпускаемые смолы и композиты.

Для определения оптимальных параметров проведения первой стадии обесфеноливания в качестве объекта исследований была выбрана надсмольная вода производства фенол-формальдегидных смол новолачного типа, полученная в лабораторных условиях, со следующим содержанием свободных токсикантов (C_T)(фенола и формальдегида): $C_{\text{PhOH}} = 37$ г/л; $C_{\text{CH}_2\text{O}} = 31$ г/л.

Реакции обесфеноливания на модельных системах проводили по следующей методике. В колбу на 1,5 л, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали 1,0 л надсмольной воды (начальная концентрация фенола и формальдегида составляла $C_{\text{PhOH}} = 37$ г/л; $C_{\text{CH}_2\text{O}} = 31$ г/л) и нагревали ее до 90°C. Затем при интенсивном перемешивании прибавляли катализатор (серную кислоту), контролируя pH раствора. Момент достижения необходимого значения pH считали началом реакции. Поддерживая температуру, реакционную смесь перемешивали в течение определенного времени, затем быстро охлаждали до комнатной температуры. Выделившуюся смолу декантировали и взвешивали, а водный слой анализировали на фотоколориметре КФК-2, определяя содержание фенола и формальдегида по известной методике [6].

Степень удаления фенола и формальдегида из воды Z (в %) рассчитывали по следующим формулам:

$$Z_{\text{PhOH}} = (C_{\text{PhOH}} - C_{\text{PhOH}}^*) \cdot 100 / C_{\text{PhOH}},$$

$$Z_{\text{CH}_2\text{O}} = (C_{\text{CH}_2\text{O}} - C_{\text{CH}_2\text{O}}^*) \cdot 100 / C_{\text{CH}_2\text{O}},$$

где C_{PhOH} и $C_{\text{CH}_2\text{O}}$ — концентрации фенола и формальдегида в воде до поликонденсации; C_{PhOH}^* и $C_{\text{CH}_2\text{O}}^*$ — соответствующие остаточные концентрации после завершения процесса.

Условная вязкость определялась при температуре 20±0,5°C на вискозиметре ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм. Технические и физико-химические показатели полученных композиций определялись по известным методикам [7].

При определении оптимальных условий проведения процесса высадки смолы серию опытов планировали так, чтобы возможно шире охватить диапазон количественных значений изучаемых факторов. Эксперимент включал исследование влияния таких

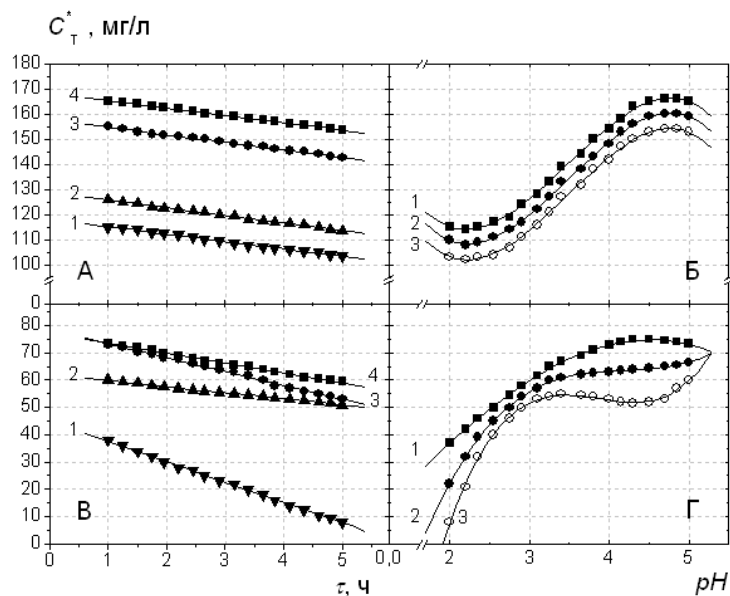


Рис.1. Влияние продолжительности дефеноляции (τ , ч) и кислотности среды (рН) на остаточное содержание токсикантов (C_T^* , мг/л) в воде. А,Б — фенол; В,Г — формальдегид. А, В — рН среды 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 (графики 1–4, соответственно); Б,Г — продолжительность реакции — 1,3 и 5 часов (графики 1–3, соответственно)

факторов, как рН среды в диапазоне 2,0÷5,0 и продолжительность поликонденсации τ (час) в диапазоне 1,0÷5,0 на остаточную концентрацию токсикантов (C_T^*) в воде — фенола C_{PhOH}^* и формальдегида $C_{\text{CH}_2\text{O}}^*$. Результаты исследования влияния этих факторов на остаточные концентрации токсикантов приведены на рис. 1, из которого видно, что основным фактором, определяющим эффективность удаления фенола и формальдегида из воды является кислотность раствора.

Полученные данные свидетельствуют о резком снижении содержания свободных токсикантов в надсмольной воде в процессе проведения конденсации: $C_{\text{PhOH}}^* = 100 \div 170$ мг/л, $C_{\text{CH}_2\text{O}}^* = 10 \div 80$ мг/л. Такие остаточные концентрации позволяют проводить дальнейшую дефеноляцию воды и удаление водорастворимых смол с использованием конденсационно-химического способа в режиме максимальной экономии реагентов и довести концентрации токсикантов до уровня ≤ 1 мг/л, что позволяет направить воду в промышленную канализацию на биохимическую доочистку.

Количественное описание влияния кислотности среды и продолжительности реакции на величину остаточного содержания

фенола и формальдегида в воде проводили, используя методы регрессионного анализа [8]. Тесноту функциональной связи изученных зависимостей оценивали по величине коэффициента корреляции © и стандартной ошибки (s_0). Проверку значимости коэффициентов уравнений регрессии проводили по критерию Стьюдента, а адекватность уравнений оценивали в доверительном интервале 0,95. Анализ включал как линейные однопараметровые зависимости, так и многопараметровые регрессии с использованием выражения полиномиального разложения:

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3$$

где X_1 ; $X_2 = X_1^2$; $X_3 = X_1^3$ — параметры кислотности среды или продолжительности реакции, Y — остаточная концентрация фенола или формальдегида.

Таблица 1. Результаты регрессионного анализа зависимостей остаточного содержания фенола (C^*_{PhOH} , мг/л) и формальдегида ($C^*_{\text{CH}_2\text{O}}$, мг/л) от кислотности среды (рН) и длительности реакции (τ , час)

№	Параметры				Коэффициенты				r	s_0	Примечание	
	Y	X_1	X_2	X_3	A_0	A_1	A_2	A_3				
1	C^*_{PhOH}	рН	pH^2	pH^3	297,4±12,6	-	65,0±3,4	-6,21±0,32	0,999	0,82	$\tau=1$	
		рН	pH^2	pH^3	298,6±10,1	196,3±11,6	66,4±2,7	-6,32±0,26	0,999	0,66	$\tau=3$	
		рН	pH^2	pH^3	292,7±10,9	-202,0±9,3	67,1±3,0	-6,41±0,28	0,999	0,71	$\tau=5$	
							-					
2	C^*_{PhOH}	τ	-	-	118,1±0,2	-2,95±0,05	-	-	0,997	0,29	рН=2,0	
		τ	-	-	128,8±0,2	-3,03±0,05	-	-	0,998	0,28	рН=3,0	
		τ	-	-	157,6±0,2	-2,99±0,05	-	-	0,998	0,24	рН=4,0	
		τ	-	-	168,1±0,1	-2,92±0,04	-	-	0,999	0,19	рН=5,0	
3	$C^*_{\text{CH}_2\text{O}}$	рН	pH^2	-	-45,8±2,0	52,4±1,2	-	-	0,998	0,54	$\tau=1$	
		рН	pH^2	pH^3	-25,1±6,4	33,1±5,9	5,69±0,17	-0,55±0,16	0,999	0,41	$\tau=1$	
		рН	pH^2	-	-72,6±8,9	64,4±5,3	0,06±1,73	-	0,970	2,39	$\tau=3$	
		рН	pH^2	pH^3	-209,4±6,4	192,4±5,8	-	3,61±0,16	0,999	0,41	$\tau=3$	
		рН	pH^2	-	-97,0±20,2	75,2±12,1	7,47±0,75	-	0,860	5,42	$\tau=5$	
		рН	pH^2	pH^3	-409,6±9,8	367,6±9,0	-45,5±1,7	8,26±0,25	0,998	0,63	$\tau=5$	
							-					
								9,13±1,70				
4	$C^*_{\text{CH}_2\text{O}}$	τ	-	-	45,1±0,2	-7,48±0,07	-	-	0,999	0,36	рН=2,0	
		τ	-	-	62,0±0,1	-2,21±0,03	-	-	0,999	0,15	рН=3,0	
		τ	-	-	78,4±0,2	-5,08±0,07	-	-	0,998	0,37	рН=4,0	
		τ	-	-	77,0±0,2	-3,60±0,06	-	-	0,998	0,30	рН=5,0	

Увеличение степени полинома при аппроксимации проводили до достижения $r > 0,98$. Результаты регрессионного анализа зависимостей представлены в табл. 1 и свидетельствуют, что зависимости $C^*_{\text{PhOH}} = f(\tau)$ и $C^*_{\text{CH}_2\text{O}} = f(\tau)$ в изученном временном

интервале являются близкими к линейным, а коэффициенты корреляции r для всей выборки превышают 0,98. Другие зависимости не являются линейными — для соответствующих однопараметровых уравнений $r < 0,9$. Это иллюстрирует также рис. 1, на котором видно очевидное отклонение рассмотренных зависимостей от линейных. Более адекватное описание этих зависимостей получается с использованием двух- и трехпараметровых уравнений в рамках полиномиального разложения, при этом достигаются высокие коэффициенты корреляции. Известно, что подобными функциями часто удается хорошо описать широкий спектр нелинейных физико-химических зависимостей [8] и построить достаточно надежные прогностические модели. В целом, все рассмотренные линейные и нелинейные зависимости можно использовать для достаточно надежного прогноза остаточного содержания фенола и формальдегида в процессе кислотного высаждения смолы для контроля глубины предварительной очистки надсмольных вод. Дальнейшее усложнение уравнений путем включения в них дополнительных членов является нецелесообразным, так как это усложняет расчеты, но не приводит к заметному улучшению корреляционных связей.

Результаты экспериментов по изучению глубины дефеноляции и количества высаженной смолы позволили установить следующие оптимальные параметры дефеноляции: $\text{pH} = 2 \div 2,5$; $\tau = 3$ часа; $T = 90^\circ\text{C}$. Серия дополнительных экспериментов (табл. 2) подтверждает выбранные оптимальные параметры. В качестве объектов исследования были взяты надсмольные воды с различными соотношениями фенола и формальдегида. Интересно отметить, что с увеличением мольного соотношения формальдегида к фенолу скорость процесса высаждения смолы значительно возрастает. Так, во 2-ом опыте (табл. 2) он практически заканчивается через 1 час, в 1-ом через 2 часа, а в 3-м — лишь по истечении 3 часов.

Таблица 2. Влияние исходных концентраций токсикантов на степень дефеноляции и количество высаженной смолы ($\tau = 3$ часа, $\text{pH} = 2$, $T = 90^\circ\text{C}$)

№ опыта	C_T , г/л		C_T^* , мг/л		Z_{PhOH} , %	Масса нерастворимой смолы, г/л надсмольной воды
	PhOH	CH ₂ O	PhOH	CH ₂ O		
1	37	31	109	21	99,7	21,9
2	21	42	98	73	99,5	15,0
3	39	9,6	130	3,5	99,7	7,0

Качественный анализ смол, полученных при высаждении показал, что они содержат некоторое количество свободного фенола (менее 0,5% по весу). Этим обстоятельством ограничивается круг

наименований товарной продукции, в которые предполагалось вводить добавки высаженных смол. Известно, что в ряде случаев такие добавки могут привести к улучшению ряда технологических свойств при модификации резолов новолаками [9]. Рассмотрена возможность добавки полученной в результате дефеноляции смолы в образцы продукции ЗАО «Тюменский завод пластмасс» — замазку «Арзамит-5» (используется для противокоррозийной защиты оборудования и строительных конструкций, в качестве вяжущего при футеровке аппаратуры и облицовке строительных конструкций штучными химически стойкими материалами (плитка АТМ-1, кислотоупорный кирпич, керамическая плитка и др.)) и лак СБС-1 (связующее для изготовления древеснослоистых пластиков и бакелизированной фанеры). Результаты исследования свойств полученных композиций (условная вязкость растворов η_v (с), динамическая вязкость η_d (Мпа•с), массовая доля нелетучих веществ M_H (%), кислотостойкость $KС$ (%), щелочестойкость $ЩС$ (%), разрушающее напряжение σ (Мпа), время желатинизации $\tau_{ж}$ ©, предел прочности при скалывании клеевого слоя фанеры $P_{ск}$ (Мпа)) по этому этапу работы представлены в табл. 3 и 4. В качестве добавок здесь использованы растворы высаженных смол в изопропиловом и этиловом спиртах, соответственно. Полученные результаты подтверждают возможность использования смол, полученных в результате подготовки надсмольных вод к дефеноляции, в качестве добавок в количествах до 10% по весу в антикоррозионную замазку арзамит-5 и бакелитовый лак СБС-1 без существенного ухудшения их свойств.

Таблица 3. Технические и физико-химические показатели композиций из арзамита-5 и смолы, полученной в результате конденсации

Состав образца (по весу)		η_v, c	$M_H, \%$	$\sigma, \text{Мпа}$		$KС, \%$	$ЩС, \%$	$\eta_v (c)$ в процессе хранения, мес		
Арзамит-5	Смола			сжатие	растяжение			1	2	3
ТУ 6-05-1133-82		22-300	70,0	40,0	7,0	100,0	100,0	-	-	-
серийный (контроль)		46	71,3	48,0	7,1	99,6	100,0	83	126	183
100	2,5	45	71,3	48,2	7,6	99,6	100,0	77	113	148
100	5	42	71,2	48,6	7,5	99,5	100,0	73	104	152
100	7,5	41	71,1	47,3	7,5	99,6	99,8	69	97	139
100	10	39	71,0	46,0	7,4	99,4	99,7	64	97	133

Таблица 4. Технические и физико-химические показатели композиций из лака СБС-1 и смолы, полученной в результате поликонденсации

Состав образца (по весу)		η_d , Мпа•с	M_n , %	$\tau_{ж}$, с	$P_{ск}$, Мпа	η_d , (Мпа•с) в процессе хранения, мес		
СБС-1	Смола					1	2	3
ТУ 6-07-0203450-30-93		209-746	55-60	55-90	2,65	-	-	-
серийный (контроль)		216	56,7	74	2,93	231	316	597
100	2,5	210	57,1	74	2,99	226	316	499
100	5	210	57,3	74	2,89	229	296	470
100	7,5	206	57,6	75	2,84	231	301	454
100	10	186	58,1	72	2,76	209	286	364

Таким образом, в результате работы предложена методика кислотного высаждения феноло-формальдегидных смол из надсмольных вод производства фенопластов, которая позволяет значительно снизить содержание фенола и формальдегида в надсмольной воде, уменьшить расход реагентов на стадии последующей дефеноляции, получить в результате высаждения феноло-формальдегидную смолу новолачного типа, которая может быть использована в качестве добавки в ряд полимерных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романенко В.Д. Основы гідроекології. — К.: Обереги, 2001. — 728 с.
2. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. — М.: Химия, 1974. — 376 с.
3. Лящук С.Н., Дорошенко Т.Ф., Еня В.И., Киселева О.Л. Дефеноляция промышленных вод производства синтетических смол с утилизацией продукта очистки // Сб.статей XIV международной науч.-практ. Конф. «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». — Щелкино, 2006. — Т. 1. — С. 354–358.
4. Лящук С.Н., Дорошенко Т.Ф., Жерякова Г.И., Романенко И.В., Еня В.И. Очистка водных фенолсодержащих промышленных стоков с утилизацией продуктов дефеноляции // Вістник ХІСП. Сер. Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, 2004. — № 1(6). — С. 133–137.
5. Замащиков В.В., Маслош О.В., Безбожная Т.В. Кислотно-каталитическое связывание фенола полиметилена мочевиной // Укр. Хим. Журнал, 1995. — Т. 61. — № 2. — С. 69–71.
6. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. — М.: Химия, 1974. — 336 с.
7. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. — М.: Химия, 1984. — 296 с.
8. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. — М.: Химия, 1968. — 824 с.
9. Андрианов Р.А., Пономарев Ю.Е. Пенопласты на основе фенолоформальдегидных полимеров. — Ростов-на-Дону: ИРУ, 1987. — 80 с.

30.04.08