

Рис. 2. Влияние количества добавки фильтровой жидкости на механическую прочность гранул

из мелких фракций, становятся более плотными, гранулометрический состав продукта улучшается.

Полученный по данной технологии гранулированный аммонизированный суперфосфат обладает хорошими физико-химическими свойствами (рис. 2), при оптимальных условиях ведения процесса ретроградация усвояемого фосфорного ангидрида не происходит, механическая прочность гранул достигает 2 МПа, выход товарной фракции составляет 80%.

условия для образования гранул, что способствует улучшению физико-механических свойств продукта.

Как видно из рис. 2, с увеличением количества добавки фильтровой жидкости прочность гранул повышается. Это объясняется тем, что в процессе образования зародышей и формирования гранул фильтровая жидкость, выполняя функцию дополнительного связывающего материала, покрывает тонкой оболочкой поверхность гранул и придает им механическую прочность. Дело в том, что при гранулировании фильтровая жидкость заполняет поры между частицами суперфосфата; образующиеся гранулы, формируясь

Литература

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. — Л.: Химия, 1974. — 792 с.
2. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. — Л.: Химия, 1989. — 352 с.
3. Кочетков В.Н. Фосфорсодержащие удобрения. Справочник. — М.: Химия, 1982. — 400 с.
4. Самедов М.М., Алосманов М.С., Кармышов В.Ф. и др. Получение гранулированного азотированного суперфосфата // Химическая промышленность, 1989. — № 6. — С. 429–430.
5. Меженный Я.Ф., Посторонко А.И. Использование фильтровой жидкости для нейтрализации кислотности простого суперфосфата // Укр. хим. журнал, 1967. — Том XXXIII. — С. 769–772.

О Посторонко А.И., 2008

УДК 628.34.349

Лящук С.Н., Дорошенко Т.Ф. (ИнФОРУ НАНУ)

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

Предложена модификация способа дефеноляции концентрированных надсмольных вод, заключающаяся в проведении на стадии подготовки воды к дефеноляции поликонденсации фенола, фенолоспиртов, 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 феноло-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 единоразово 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 феноло-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 феноло-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 $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 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 высаживания смолы серию опытов планировали так, чтобы возможно шире охватить диапазон количественных значений изучаемых факторов. Эксперимент включал исследование влияния таких факторов, как pH 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.

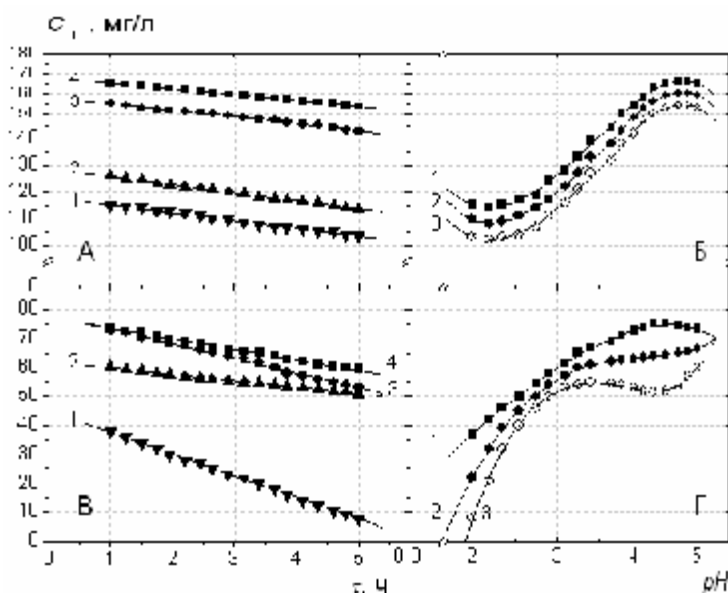


Рис.1. Влияние продолжительности дефеноляции (τ , ч) и кислотности среды (pH) на остаточное содержание токсикантов (C_T , мг/л) в воде. А,Б — фенол; В,Г — формальдегид. А, В — pH среды 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 (графики 1–4, соответственно); Б,Г — продолжительность реакции — 1,3 и 5 часов (графики 1–3, соответственно)

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 (r) 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.

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.

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 (pH) 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}^*	pH	pH ²	pH ³	297,4±12,6	-196,3±11,6	65,0±3,4	-6,21±0,32	0,999	0,82	$\tau=1$
		pH	pH ²	pH ³	298,6±10,1	-202,0±9,3	66,4±2,7	-6,32±0,26	0,999	0,66	$\tau=3$
		pH	pH ²	pH ³	292,7±10,9	-203,4±10,0	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	pH=2,0
		τ	-	-	128,8±0,2	-3,03±0,05	-	-	0,998	0,28	pH=3,0
		τ	-	-	157,6±0,2	-2,99±0,05	-	-	0,998	0,24	pH=4,0
		τ	-	-	168,1±0,1	-2,92±0,04	-	-	0,999	0,19	pH=5,0
3	$C_{\text{CH}_2\text{O}}^*$	pH	pH ²	-	-45,8±2,0	52,4±1,2	-5,69±0,17	-	0,998	0,54	$\tau=1$
		pH	pH ²	pH ³	-25,1±6,4	33,1±5,9	0,06±1,73	-0,55±0,16	0,999	0,41	$\tau=1$
		pH	pH ²	-	-72,6±8,9	64,4±5,3	-7,47±0,75	-	0,970	2,39	$\tau=3$
		pH	pH ²	pH ³	-209,4±6,4	192,4±5,8	-45,5±1,7	3,61±0,16	0,999	0,41	$\tau=3$
		pH	pH ²	-	-97,0±20,2	75,2±12,1	-9,13±1,70	-	0,860	5,42	$\tau=5$
		pH	pH ²	pH ³	-409,6±9,8	367,6±9,0	-96,0±2,6	8,26±0,25	0,998	0,63	$\tau=5$
4	$C_{\text{CH}_2\text{O}}^*$	τ	-	-	45,1±0,2	-7,48±0,07	-	-	0,999	0,36	pH=2,0
		τ	-	-	62,0±0,1	-2,21±0,03	-	-	0,999	0,15	pH=3,0
		τ	-	-	78,4±0,2	-5,08±0,07	-	-	0,998	0,37	pH=4,0
		τ	-	-	77,0±0,2	-3,60±0,06	-	-	0,998	0,30	pH=5,0

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 высажденной смолы позволили установить следующие оптимальные параметры дефеноляции: pH = 2÷2,5; τ = 3 часа; T = 90°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 высажденной 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 высажденных 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_y (с), динамическая вязкость η_d (МПа·с), массовая доля нелетучих веществ M_H (%), кислотостойкость KC (%), щелочестойкость $ЩС$ (%), разрушающее напряжение σ (МПа), время желатинизации τ_j (с), 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 высажденных 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 «Арзамит-5» и смолы, полученной в результате конденсации

Состав образца (по весу)		η_y , с	M_H , %	σ , МПа		KC , %	$ЩС$, %	η_y (с) 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		
						1	2	3
СБС-1	Смола							
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. Основи 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 // Вісник ХІСП. Сер. Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, 2004. — № 1(6). — С. 133–137.
5. Замашиков В.В., Маслош О.В., Безбожная Т.В. Кислотно-каталитическое связывание фенола полиметиленмочевинной // 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.

О Лящук С.Н., Дорошенко Т.Ф., 2008

УДК 678.4

Золотарьова В.В. (Донецкий национальный университет економіки і торгівлі ім. Михайла Туган–Барановського)

ПОРІВНЯЛЬНИЙ ВПЛИВ ПОЛІСУЛЬФІДНИХ ТА КАРБОКСИЛАТНИХ БУТАДІЄНОВИХ КАУЧУКІВ НА СПОЖИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ

Описані результати досліджень порівняльного впливу рідких карбоксилатних бутадієнових і полісульфідних каучуків на фізико–механічні й адгезійні властивості, епоксидних клейових композицій, отверджені