

позволит рационально и комплексно использовать древесину, а также будет способствовать охране окружающей среды. Ориентировочные затраты на сырье для производства 1 т МДП составят 127,4 руб., тогда как для волокнита – 759, МДПО –В – 233,4, что указывает на высокую экономическую эффективность МДП на основе древесного волокна.

Литература

1. Масса древесная прессовочная/ Третьяк П.П., Дедюхин В.Г., Вторыгин А.М., Устюгов А.Б.//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1982. С.147–155.

2. А.с. 1065419 СССР, МКИ³ С 08L 97/02. Древесная пресс-композиция/П.П.Третьяк, И.И.Алексеев, Р.Н.Подшивалов (СССР).//Открытия. Изобретения.1984. № 1. С.111.

3. Третьяк П.П., Трошунин В.В., Кырманова И.П. Антифрикционная пресс-композиция на основе древесных частиц и совмещенного фенолоформальдегидного связующего//Технология древесных плит и пластиков. Свердловск, 1983. С.86–92.

УДК 628.632

И.Н.Липунов, Т.В.Лобухина, И.Б.Киселев, С.Н.Кошкина
(Уральский лесотехнический институт)

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕСС-КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НАДСМОЛЬНЫХ ВОД

В общем балансе сточных вод промышленных предприятий значительное место занимают фенолосодержащие сточные воды, образующиеся при производстве пластических масс, различных лаков, лаков и пропиточных растворов.

При производстве фенолоформальдегидных смол, используемых для изготовления электроизоляционных лаков на предприятиях электротехнической промышленности, в среднем на тонну

резольной смолы образуется 0,7 т надсмольных вод, содержащих в своем составе до 15% свободного фенола и до 4% свободного формальдегида. В настоящее время надсмольные воды предприятий электротехнической промышленности не обезвреживаются, а сливаются в искусственные пруды — накопители. До последнего времени такая изоляция считалась достаточной, однако обнаружение проникновения фенолов из прудов в подземные воды требует технологического решения по обезвреживанию надсмольных вод.

Ранее [1, 2] была показана принципиальная возможность применения метода вторичной сополиконденсации с использованием в качестве наполнителя древесных опилок для обесфеноливания надсмольных вод, образующихся при производстве лака ЛБС-1 на Бобровском изоляционном заводе.

В данной работе решались следующие задачи: определение условий переработки надсмольных вод методом вторичной сополиконденсации с целью получения древесной масс-прессовочной композиции, пригодной для изготовления технических изделий; оценка физико-механических и технологических свойств древесной композиции, изучение возможности доочистки конденсата, образующегося на стадии сушки получаемой композиции, сорбционным методом.

В работе были использованы надсмольные воды, образующиеся в производстве лака ЛБС-1 на Бобровском изоляционном заводе. Объем надсмольных вод 20 м³/сут, содержание свободного фенола 12,5%, свободного формальдегида — 1,93. В качестве наполнителя была использована измельченная древесина преимущественно хвойных пород с размером частиц не более 5 мм и влажностью 7...8%. Для исследований использовалась широкая фракция 0...5 мм и каждая из промежуточных фракций: 0...0,5, 0,5...1,25, 1,25...3,25, 3,25...5,0 мм.

Процесс сополиконденсации надсмольной воды с древесными опилками осуществляли на лабораторной установке, состоящей из стеклянного реактора, снабженного мешалкой, обратного и прямого холодильников, вакуумной линии, подключенной к вакуум-наосу, поглотителей Петри. Температура в реакторе поддерживалась с помощью водяной бани и регулировалась контактным термометром.

С целью выяснения факторов, оказывающих наибольшее влияние на процесс сополиконденсации, был проведен дробный факторный эксперимент типа ДФЭ 2^{5-2} . Метод планирования и обработка результатов эксперимента проводились по методике [3]. Анализ полученного уравнения регрессии показал, что наибольшее влияние на степень связывания фенола оказывает параметр X_1 и в меньшей степени все остальные.

$$Y = 0,188 + 0,051X_1 + 0,02X_2 - 0,025X_3 + 0,024X_4,$$

где Y – параметр оптимизации, остаточное содержание свободного фенола в конденсате, %;

X_1 – мольное соотношение фенол:формальдегид в рецептуре,

X_2 – гидромодуль,

X_3 – количество гидроксида натрия, мл,

X_4 – гранулометрический состав древесных опилок, мм.

В работах [4,5] показано влияние мольного соотношения фенола и формальдегида, гидромодуля, количества добавляемого катализатора и температуры на степень очистки надсмольных вод от фенола. Представляло интерес изучить, как влияет размер частиц измельченной древесины на степень связывания фенола. При изучении влияния гранулометрического состава опилок процесс вторичной поликонденсации проводили при мольном соотношении 1:2, гидромодуле 3 и температурном режиме, указанном в [4]. При этом использовались следующие фракции измельченной древесины, мм: 0,0...0,5, 0,5...1,25, 1,25...3,25, 3,25...5,0, а также широкая фракция 0,0...5,0.

Результаты, представленные на рис.1, 2, показали, что с увеличением размеров частиц степень связывания фенола снижается и увеличивается остаточное содержание фенола и формальдегида, причем у фенола в значительной степени по сравнению с самой мелкой фракцией. Это позволило сделать вывод о том, что в процессе поликонденсации проявляются адсорбционные явления на поверхности древесины, увеличивающие

степень связывания фенола и формальдегида. Чем больше развита поверхность, тем сильнее вклад явлений адсорбции в процессе поликонденсации, и степень связывания фенола достигает почти 100%. Использование широкой фракции приводило к незначительному повышению остаточных содержаний фенола и формальдегида (рис.2) и незначительному снижению степени связывания фенола по сравнению с самой мелкой фракцией (рис.1). Следовательно, нецелесообразно производить трудоемкую операцию по рассеиванию измельченной древесины с целью использования самой мелкой фракции в процессе сополиконденсации. Поэтому в дальнейших исследованиях использовали широкую фракцию измельченной древесины с размерами частиц от 0 до 5 мм.

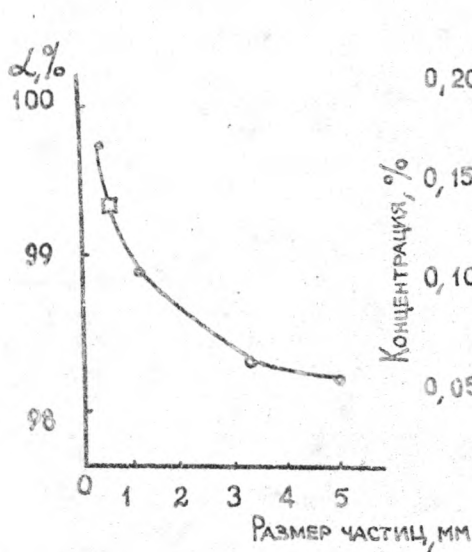


Рис.1. Зависимость степени α связывания фенола от гранулометрического состава древесных частиц: \square - значение для широкой фракции

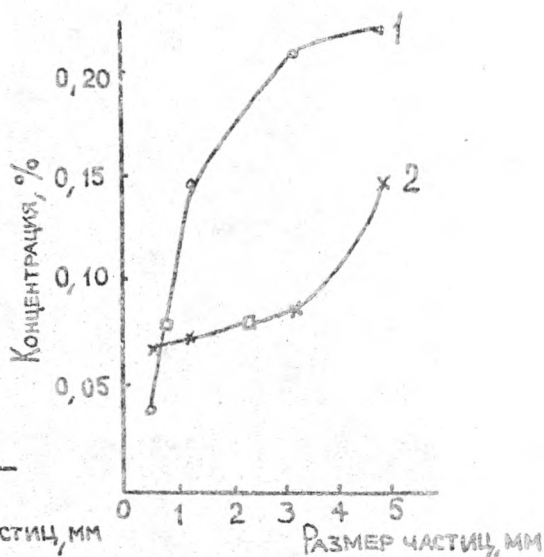


Рис.2. Зависимость остаточного содержания фенола (1) и формальдегида (2) от гранулометрического состава древесных частиц: \square - значения для широкой фракции

В результате проведения процесса сополиконденсации происходит не только связывание фенола и формальдегида, но и образование древесной композиции на основе фенолоформальдегидной смолы.

Для определения пригодности продукта сополиконденсации к переработке в изделия методом горячего прессования был исследован ряд его свойств на соответствие их требованиям ГОСТ 11368-79 "Массы древесные прессовочные". Поскольку очевидно, что на свойства получаемого продукта будет влиять количество смолообразующих компонентов в реакционной смеси, было изготовлено четыре партии композиции при различных мольных соотношениях формальдегида и фенола: 1,4, 1,9, 2,4 и 2,9.

Одним из критериев, определяющих пригодность композиции к прессованию, является содержание летучих веществ в ней, которое не превышает 3%. Это позволило сделать вывод о том, что даже в широком диапазоне изменения соотношений смолообразующих компонентов в исходном сырье содержание летучих не превышает показателя стандарта, что является технологически удобным, поскольку в реальных надсмольных водах это соотношение также меняется в широких пределах.

Кроме показателя общего содержания летучих, прессовочные массы исследовались также на соответствие требованиям ГОСТ 11368-79 по плотности, водопоглощению, разрушающему напряжению при изгибе и сжатии, ударной вязкости и текучести. Определение свойств полученных композиций проводили на ПО "Пластик".

Исследования физико-механических характеристик показали, что режим стадии сушки пресс-композиции существенно влияет на ее механические свойства. Процесс сушки осуществляли при различных условиях: без перемешивания при остаточном давлении 113 Па; при перемешивании без разряжения. По результатам, приведенным в таблице, сделали вывод о том, что создание разряжения при сушке не влияет на механические свойства, а перемешивание существенно повышает прочность при статическом сжатии, а также такие показатели, как раз-

рушающее напряжение при статическом изгибе, ударная вязкость, текучесть. Плотность в обеих партиях ниже, чем определяемая стандартом. Существенным недостатком партий 1 и 2 является низкая текучесть.

Физико-механические свойства прессовочных композиций

Свойства	Условия сушки		Модуль 5	Модуль 3 с добавкой текстолита
	вакуум	без вакуума с перемешиванием		
	1	2		
Разрушающее напряжение, МПа:				
при статическом изгибе	65,8	67,1	59,7	57,9
при сжатии	66,8	105,5	128,7	127,4
Ударная вязкость, кДж/м ²	3,88	4,46	4,28	4,32
Текучесть по Рашигу, мм	10	14	40	50
Плотность, кг/м ³	1260	1140	1370	1320
Водопоглощение в холодной воде, мг	310	320	366	333
Примечание. 1, 2, 3, 4 – партии.				

С целью повышения плотности и текучести композиции дальнейшие исследования велись по двум направлениям: увеличение гидромодуля и введение текстолитовой крошки в наполнитель.

Увеличение гидромодуля с 3 по 5 позволило увеличить разрушающее напряжение при сжатии и плотность (таблица, партия 3), также значительно возросла текучесть. Добавка текстолитовой крошки еще в большей степени повысила этот показатель при незначительном снижении плотности (партия 4) по сравнению с партией, полученной при модуле 5.

В процессе сушки получаемой композиции на 100 мл надсмольной воды образуется около 70 мл конденсата, содержа-

шего до 2000 мг/л свободного фенола. С целью снижения остаточного содержания фенола конденсатные воды подвергались ионообменной очистке.

Известно [6, 7], что сорбция фенолов ионитами осуществляется достаточно эффективно при высоких концентрациях фенола в сточной воде. Сорбционный процесс извлечения малых количеств фенола из сточных вод практически не изучен. Нами была исследована большая группа ионитов на сорбционное извлечение фенолов из модельных растворов, содержащих около 1000 мг фенола в 1 л, pH 3,9...4,2.

Были исследованы катиониты сильнокислотные КУ-2, КУ-23, КУ-36 и слабокислотные КБ-2, КБ-4, КБ-51, аниониты низкоосновные АН-31, АН-251, СБ-1 и высокоосновные АВ-17, а также амфолиты АНКБ-1, АНКБ-2, АНКБ-35.

Тип ионита	КУ-2х8	КУ-23	КУ-36	КБ-2х7	КБ-4Пх2
------------	--------	-------	-------	--------	---------

Сорбировано фенола, мг/г	15	15	70	10,1	15,3
--------------------------	----	----	----	------	------

Тип ионита	КБ-51х5	АВ-17	АН-31	АН-251	СБ-1
------------	---------	-------	-------	--------	------

Сорбировано фенола, мг/г	0,0	37	26,7	64,3	10,4
--------------------------	-----	----	------	------	------

Тип ионита	АНКБ-1	АНКБ-2	АНКБ-35		
------------	--------	--------	---------	--	--

Сорбировано фенола, мг/г	6,4	14,2	15,1		
--------------------------	-----	------	------	--	--

Анализ экспериментальных данных показал, что все испытанные катиониты (за исключением КБ-51х5) поглощают фенол из раствора, несмотря на то, что их функциональные группы не способны вступать в обменную реакцию с фенолят-ионом. Переход фенола в ионит происходит только за счёт сил молекулярной адсорбции.

Из всех исследованных катионитов наибольшим поглощением обладает катионит КУ-36 поликонденсационного типа, содержащий в своей структуре сульфогруппы $-SO_3H$ и OH -группы фенолов.

Наименьшую емкость показали сильнокислотные сульфокатиониты полимеризационного типа КУ-2 и КУ-23, слабокислотные карбоксилсодержащие катиониты КБ-2 и КБ-4. Отсутствие сорбционной способности по фенолу показал поликонденсационный карбоксилсодержащий катионит КБ-51х5. Низкие значения сорбируемости по фенолу получены на амфолитах.

Высокую емкость КУ-36 можно объяснить наличием в его структуре фенильной группы, способствующей молекулярной адсорбции фенола из раствора за счет образования водородных связей между оксигруппами сорбента и растворенного фенола.

Результаты исследования влияния концентрации фенола на величину его поглощения сульфокатионитами КУ-36 и КУ-23 показаны на рис.3. С увеличением концентрации фенола в растворе от 200 до 2000 мг/л его поглощение на катионите КУ-36 возрастает и достигает величины 100 мг/г ионита.

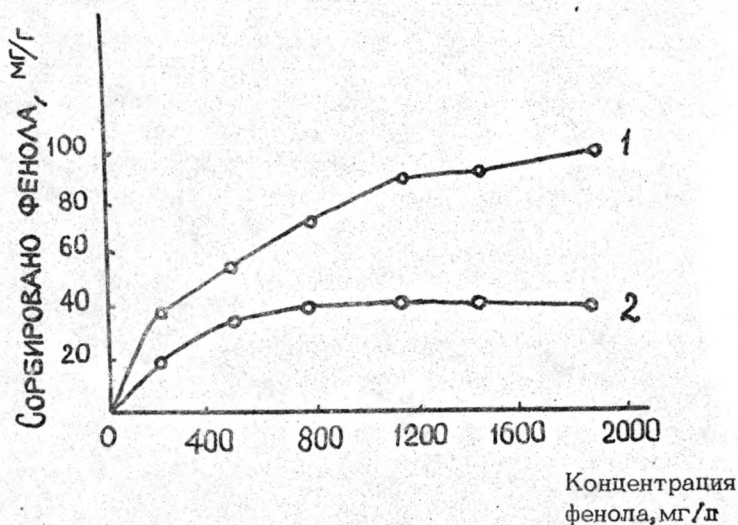


Рис.3. Зависимость сорбции фенола на катионитах от его исходной концентрации:
1 - КУ-36, 2 - КУ-23

Исследование влияния рН раствора на емкость катионита КУ-36 показало резкое уменьшение количества поглощенного фенола при рН выше 8,0...8,5, что можно объяснить переходом фенола в фенолят-ион.

Как показано выше, все аниониты обладают сорбционной емкостью по фенолу. Наибольшей величиной сорбируемости обладает низкоосновный анионит АН-251 макропористой структуры и высокоосновный анионит АВ-17 гелевой структуры.

Известно, что взаимодействие анионита в ОН-форме с очень слабой кислотой определяется степенью диссоциации поглощаемой кислоты и функциональной группой смолы. У слабых кислот количество диссоциируемых молекул преобладает над количеством недиссоциированных, когда рН раствора больше рК кислоты. Для того чтобы диссоциировало более половины молекул слабой кислоты, необходимо, чтобы рН была больше рК. Аналогичные рассуждения в отношении анионита приводят к выводу, что для диссоциации его функциональных групп необходимо, чтобы рН раствора была меньше величины $14 - pK$ анионита. Если исходить из предпосылки, что ионный обмен возможен только в случае значительной диссоциации как кислоты в растворе, так и функциональной группы смолы, то тогда следует, что анионит будет заметно поглощать слабую кислоту за счёт ионного обмена только при соблюдении неравенства

$$14 - pK > pK_{\text{кислоты}} \quad (1)$$

Так как рК фенола равна 9,9, то взаимодействие между фенолом и функциональной группой анионита возможно при условии

$$14 - pH_{\text{анионита}} > 9,9, \quad (2)$$

т.е. когда рК анионита не выше 4. По литературным данным рК слабоосновных анионитов находится в пределах 7...9, а strongly основанных - не превышает 1.

Следовательно, при применении сильноосновных анионитов неравенство (2) должно соблюдаться, и они должны поглощать из раствора фенол за счёт ионного обмена, в то время как слабоосновные аниониты не должны вступать в реакцию обмена с фенолом.

Однако проведенные нами исследования показали, что и слабоосновный анионит АН-251, по-видимому, вступает в реакцию обмена с фенолом. В слабокислой области (рН 3,9) извлечение фенола анионитом АН-251 превышает величину его извлечения анионитом АВ-17. В то же время мы не исключаем, что поглощение фенола анионитами частично определяется процессом молекулярной адсорбции, о чем свидетельствуют литературные данные [8].

С увеличением концентрации фенола в исходном растворе наблюдается симбатное возрастание его сорбируемости на исследуемых ионитах, и при концентрации 2000 мг/л величина сорбируемости для анионита АН-251 составляет 128, а для АВ-17 – 92 мг/г. Следует отметить, что большая величина сорбируемости фенола АН-251 связана с более высокой проницаемостью матрицы этого макропористого анионита по сравнению с гелевой структурой анионита АВ-17.

Далее нами проведена сорбция фенола на ионитах КУ-23, КУ-36, АН-251, АВ-17 из конденсатных вод, образующихся на стадии сушки древесной масс-прессовочной композиции. Содержание фенола в конденсате составляло 526, формальдегида – 135 мг/л.

Сорбцию на ионитах вели в статических условиях, для чего навеску ионита 0,5 г заливали 50 мл конденсата и при периодическом перемешивании выдерживали 7 сут. Количество поглощенного ионитами фенола и формальдегида рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций компонентов.

Формальдегид исследуемыми ионитами не поглощается. Сорбция фенола из конденсатных вод приведена ниже

Ионит	КУ-23	КУ-36	АН-251	АВ-17
Сорбировано, мг/г	16,0	47,0	70,6	56,4

Наилучшие результаты по извлечению фенола из конденсатных вод показал анионит АН-251.

Таким образом, в работе показана возможность переработки надсмольных вод Бобровского изоляционного завода с целью получения древесной масс-прессовочной композиции. В качестве наполнителя могут быть использованы древесные опилки и текстолитовая крошка. Полученные композиции обладают высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Показана принципиальная возможность доочистки конденсата, образующегося при сушке композиции, методом ионообменной сорбции.

Литература

1. А.с. 685634 СССР, МКИ² С02 С 5/02. Способ очистки надсмольных вод производства фенолоформальдегидных смол/М.В.Чарина, О.Ф.Исаева, Р.Ф.Тихонов, В.А.Демина (СССР)//Открытия. Изобретения, 1979. № 34. С.114.
2. А.с. 787434 СССР, МКИ² С08 61/10; С08 3/00. Способ получения полимерной пресс-композиции/М.В.Чарина, О.Ф.Исаева (СССР)//Открытия. Изобретения, 1980, № 46. С.102.
3. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации аналитических процессов. М., 1972. 200 с.
4. А.с. 420572 СССР, МКИ¹ С02 С 5/02. Способ очистки надсмольных вод производства фенолоформальдегидных смол/Б.К.Красноселов, М.В.Чарина (СССР)//Открытия. Изобретения. 1974. № 11. С.103.
5. Чарина М.В., Исаева О.Ф., Звездин В.К. Оптимизация переработки отходов производства электроизоляционных лаков//Пластические массы, 1982. № 10. С.30-31.
6. Зверев В.М., Сметанина Е.К., Зверева Н.Н. Очистка сточных вод от фенола на ионитах// ЖПХ. 1983. Т.56. № 3. С.547-551.
7. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов, газв. Л., 1983. 295 с.
8. Лурье Ю.Ю., Краснов Б.П. Сорбция фенолов анионитами средней и высшей основности из разбавленных растворов// ЖПХ. 1964. Т.37. № 3. С.864-868.