

用焦化废水中回收的酚钠 盐制酚醛树脂胶

姜志宏 叶良明 叶建华 傅深渊 马灵飞

(浙江林学院, 临安 311300)

摘要 在实验室条件下研究了回收酚钠盐制胶的可行性。结果表明, 回收酚钠盐制胶是可行的; 这种胶完全能代替2122#酚醛树脂胶; 反应速度与催化剂A用量成正比相关。

关键词 酚钠; 酚醛树脂; 催化剂A; 回收

中图分类号 S785.1; X789

焦化废水中含有多酚类等化学物质。酚类对环境污染很大。我国早期的大中型焦化厂都有回收酚的设备, 但由于回收酚(以酚钠盐的形式)没有经济效益, 许多厂家只用生物脱酚处理废水。现在, 随着环保要求的提高, 许多厂家又开始回收废水中的酚。一般厂家没有焦油精制车间, 回收的酚钠盐以很低的价格卖给化工厂。回收的酚钠盐化学成分极其复杂, 除了多酚类盐外, 还有沥青等有机化合物。回收的酚钠盐有效酚含量低, 一般不超过25%, 而且每次含量都不一样。另外, 酚钠盐中的碱又是过量的。如能用廉价的回收酚钠盐代替昂贵的苯酚制作酚醛树脂胶用作室外用人造板的胶粘剂, 尤其是浸胶工艺生产的结构板, 胶的固含量要求低, 如竹材层压板, 那么将大大降低生产成本。为此作者研究了回收酚钠盐制酚醛树脂胶的可行性。

1 试验材料和主要设备

酚钠盐 酚钠盐取自杭州钢铁厂焦化分厂, 有关数据如表1示。

甲醛 分析纯, 甲醛含量37%。

催化剂A 酸性催化剂。

篾片 毛竹篾片, 含水率11.3%, 厚1~2 mm, 宽10~20 mm, 长500 mm。

设备 D40-7-F型电动搅拌机1台, HH·S11-1电热恒温水浴锅1只, NDJ-79型旋转式粘度计1台, HG101-1型电热鼓风恒温干燥箱1台, QD100t电热试验压机1台, W4型万能木材力学试验机1台。

收稿日期: 1994-07-08

表 1 酚钠盐有关数据

Table 1 Data on reclaimed sodium phenoxide

有效酚含量 / %	全碱 / %	游离碱 / %	相对密度(20℃)	粘度 / cPa·s
23.40	10.56	1.20	1.169	11.5

2 制胶试验

2.1 制胶可行性试验

只用酚钠盐和甲醛, 不加其他化学药品制胶。酚钠盐和甲醛摩尔比为1.0:1.5。反应工艺为先在三口瓶里加入酚钠盐, 升温至 $45 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, 再加入总量80%的甲醛, $45 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温搅拌30 min, 60 min内升温至 $93 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $93 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应30 min, 10 min冷却至 $80 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, 加入总量20%的甲醛, 30 min内升温至 $93 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $93 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应360 min。 $93 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应360 min内, 反应液粘度变化如表2示。

表 2 $93 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应时间与粘度的关系Table 2 Relationship between time and viscosity when the temperature of reaction was $93 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, when catalyst A was not used

时 间	19:05	20:05	20:35	21:05	21:35	22:05	23:05	00:05	01:05	02:05
粘度(20℃) /cPa·s	15	17	21	22.5	25	29	33	42	50.5	130

从表2看出, 反应液粘度随着反应时间延长而增大, 但粘度增大速度很慢, $93 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应6 h, 粘度才130 cPa·s。表2说明焦化废水中回收的多酚类盐能制胶, 但反应速度很慢。

2.2 催化剂和反应速度的关系

为加快反应速度, 我们选择了酸性催化剂A。选了4个水平的催化剂A用量, 考察它们对反应速度的影响。水平以催化剂A和酚钠盐的摩尔比值计, 分别为0, 0.25, 0.50和0.75。制胶配方为酚钠盐: 甲醛: 催化剂A(摩尔比) = 1.0:1.5:0, 0.25, 0.50, 0.75。反应工艺为先在三口瓶里加入酚钠盐, 升温至 $45 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, 加入全部甲醛, $45 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温搅拌30 min, 40 min升温至 $95 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $95 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应至终点。催化剂A用量和反应液粘度的关系如表3示。

表 3 催化剂A用量和反应液粘度的关系

Table 3 Relationship between the quantity of catalyst A used and viscosity

催化剂A用量/mol	93℃ 反应时间/min							
	30	60	90	120	150	180	210	240
0		16		18		21		27
0.25	12	15		21	26.5	35		43
0.50	16	1 000以上						
0.75	1 000以上							

从表3可见,不用方差分析就可断定催化剂A对反应速度影响很大。从表中可知,催化剂A用量和反应速度正相关。试验时,反应液的pH值始终大于7,在碱性条件下,反应速度和pH值负相关。这一结论和一般纯苯酚制的水溶性酚醛树脂胶相反^[1]。这个问题在理论上还有待进一步研究。

2.3 固含量测定

测定方法按LY228-83标准中的水溶性酚醛树脂的测定方法,但由于没有真空烘箱,在常压烘箱里进行。配方为酚钠盐:甲醛:催化剂A=1.00:1.50:0.25的固含量如表4示。从表4可见,平均固含量为37.20%,但表4配方为:酚钠盐:催化剂A(摩尔比)=1.00:0.25的理论的酚醛树脂固含量是24.20%,后者是前者的65.00%。这是酚盐中有其他杂质所致,如沥青等。

表4 酚钠盐:催化剂A=1.00:0.25的胶的固含量

Table 4 The solid content of resin when sodium phenoxide to catalyst A was 1.00 to 0.25

试样号	固含量/%
1	37.31
2	36.77
3	37.53
平均值	37.20

3 制板试验

选用表3催化剂A用量(摩尔比)0,胶粘度27.0cPa·s和催化剂用量0.25,胶粘度26.5cPa·s酚盐胶及2122*酚醛树脂胶这3种胶制竹材层压板作对比试验。篾片单方向铺装,成品厚度控制在20±2mm。热压工艺参考文献[2]制定,压力时间曲线和温度时间曲线如图1示。每种胶压两块,试件取样如图2示,尺寸按刨花板GB498-85标准。1号干状静曲强度试件;2号沸水蒸煮3h的湿状静曲强度;3号密度和含水率试件;4号20℃冷水浸泡3昼夜

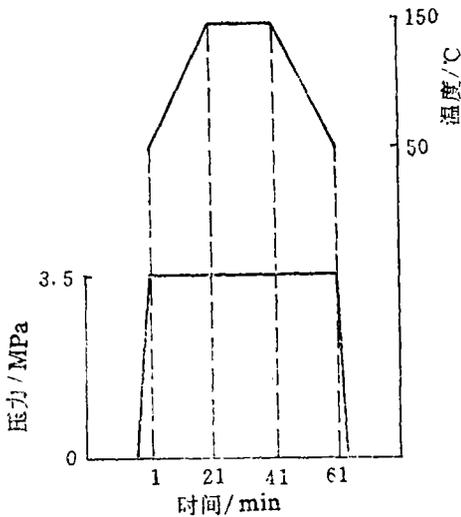


图1 压力时间曲线和压板温度时间曲线
Fig. 1 Pressure-time curve and temperature of platens-time curve

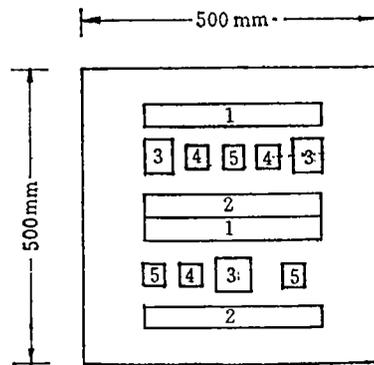


图2 物理力学性能试件取样图
Fig. 2 The plan of specimen sawing of physical and mechanics properties

吸水厚度膨胀率,分试件中点和四边两种情况;5号沸水蒸煮3h后厚度膨胀率,分试件中点和四边两种情况。物理力学性能如表5示。

表5 酚盐胶和2122*胶压制的板的性能

Table 5 The comparison between the properties of bamboo laminated board by sodium phenol resin and the ones by 2122 PF

催 化 剂 用 量	浸 胶 量	密 度 /g·cm ⁻³	干 状 MOR /N·mm ⁻²	湿 状 MOR /N·mm ⁻²	浸 泡 3d 膨 胀 率 / %		蒸 煮 3 h 膨 胀 率 / %	
					试 件 中 点	试 件 四 边	试 件 中 点	试 件 四 边
0	10.5	0.98	197	168	2.1	7.2	7.8	15.2
0.25	10.6	1.00	235	216	1.2	3.5	5.2	10.1
0.25	7.2	1.04	253	180	2.3	9.2	10.3	24.1
2122* 酚 醛 胶	7.0	1.03	241	225	1.2	3.4	5.0	9.9

从表5可见,催化剂A用量(摩尔比)0.025,浸胶量10.6%的酚盐胶和2122*酚醛树脂胶性能最好,两者区别不大,酚盐胶可代替2122*胶。催化剂A用量0.25,浸胶量7.2%的酚盐胶性能很差。这是由于浸胶量太低所致。浸胶量7.2%的酚盐胶的实际酚醛树脂浸胶只有 $7.2\% \times 65.0\% = 4.7\%$ 。催化剂A用量为0,即不加催化剂,浸胶量为10.5%的酚盐胶的耐水性能也不理想。这主要是胶里未加催化剂A和碱金属离子太多所致。从表5中还可看出,试件中点和试件四边的吸水厚度膨胀率相差很大。

4 结论

用焦化废水回收酚钠盐制的酚盐胶压制的板的性能和2122*酚醛树脂胶压制的板的性能相近,酚盐胶完全可代替2122*胶。酚盐胶的反应速度与催化剂A的用量成正相关。

参 考 文 献

- 1 东北林学院主编. 胶粘剂与涂料. 北京: 中国林业出版社, 1981.22
- 2 叶良明, 姜志宏, 叶建华. 竹材层压板工艺参数研究. 林产工业, 1991, (2): 1~4

Jiang Zhihong (Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, PRC), Ye Liangming, Ye Jianhua, Fu Shenyuan, and Ma Lingfei. The Research of Using Sodium Phenoxide Reclaimed from Coking Waste Water as the Raw Material of Phenol Aldehyde Resins. *J Zhejiang For Coll*, 1995, 12(1): 36~39

Abstract: The experiment results in a laboratory showed that using reclaimed sodium phenoxide as the raw material of phenol aldehyde resins is feasible, that phenol aldehyde resin made from reclaimed sodium [phenoxide can completely replace 2122 phenol aldehyde resin, and that the speed of reactoon has a positive correlation on the quantity of catalyst A used in the reaction.

Key words: sodium phenoxide; phenol aldehyde resin; catalyst A; recovery