

УДК 661.185:677.041.517

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В ТЕХНОЛОГИИ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ БЕТОНА

Соколенко Н.М., Попов Е.В., Рубан Э.В., Фастовецкая Е.В.

## THE USE OF PHENOLIC WASTEWATER IN COKE PRODUCTION TECHNOLOGIES PLASTICIZING ADDITIVES FOR CONCRETE

Sokolenko N.M., Popov E.V., Ruban E.V., Fastovetskaya K.V.

*В процессе коксования каменных углей образуется значительное количество отходов в виде фенольных сточных вод, которые до настоящего времени не находят своего эффективного применения. Одним из направлений их утилизации – может быть использование в качестве сырья для производства пластифицирующих добавок для бетона. Разработана технология получения пластификатора ФС на основе сульфометилированной фенолоформальдегидной смолы, которая может быть использована в качестве замены продуктов, используемых в настоящее время.*

**Ключевые слова:** фенол, отходы, пластифицирующие добавки для бетона, сульфометилированная фенолоформальдегидная смола.

Бетон является одним из самых популярных и широко применяемых материалов в строительстве зданий и сооружений. Неотъемлемым компонентом бетона в современном строительстве являются добавки химического или минерального происхождения. Практически все бетоны в настоящее время производятся с пластифицирующими добавками (суперпластификаторами), придающими бетону требуемые свойства, в том числе в период эксплуатации [1]. Основным сырьем для производства суперпластификаторов являются продукты, получаемые в процессах коксования каменных углей - нафталин, фенол и их производные. При наличии значительных ресурсов углей в нашей стране и в условиях широкого и всестороннего использования в народном хозяйстве, решающее значение приобретают вопросы их рационального использования [2]. При этом охрана окружающей среды от загрязнения вредными выбросами коксохимических предприятий стала одной из важнейших проблем.

В частности, процесс производства кокса, улавливание и переработка химических продуктов его переработки сопровождаются образованием твердых

и жидких отходов, сточных вод и газообразных выбросов в атмосферу, являющихся источниками загрязнения окружающей среды.

Основным направлением в решении проблемы защиты окружающей среды является совершенствование технологических процессов с доведением их до безотходного или малоотходного производства [3].

В существующих технологических процессах подготовки и коксования угля, улавливания и переработки химических продуктов, выделяющихся при этом, образуются отходы, количество которых составляет (в % от массы сухой угольной шихты): выбросы в атмосферу (пыль, углеводороды, оксиды углерода, серы и азота и т.п.) – 0,7–0,8; фенолсодержащие сточные воды – 30–40; отходы химических цехов (фусы, кислые смолки, кубовые остатки, полимеры) – 0,25–0,28. Значительные количества отходов коксохимического производства, требуют рационального подхода к их вторичному использованию [4].

### *Основная часть*

Фенольные сточные воды от процессов коксования угля являются наиболее загрязненными и требуют тщательной очистки. Это обусловлено их высокой токсичностью, а также способностью образовывать при хлорировании воды хлорфенолы, обладающие повышенной токсичностью и резким неприятным запахом даже при низких концентрациях. Кроме того, коксохимические фенолы (точнее, метилфенолы – крезолы, которые до недавнего времени производились только на коксохимических предприятиях) представляют собой ценное сырье для химической промышленности. Фенольные сточные воды коксохимических предприятий имеют следующий состав (в %): собственно фенол – 60–65, крезолы – 30–35, ксиленолы – 5.

Сточные воды, получаемые при полукоксовании или энерготехнологической переработке углей, отличаются от аналогичных, но образующихся при полном коксовании углей по составу - общее содержание фенолов значительно выше - 2,6 г/дм<sup>3</sup>, в том числе 60-70% фенола и его гомологов и 30-40% двухатомных фенолов - пирокатехина, резорцина и их гомологов. В связи с тем, что двухатомные фенолы используются в качестве сырья для специальных, особенно ценных, синтетических смол (эпоксидные, полиакрилатные, поликарбонатные, некоторые виды фенолоформальдегидных смол), а также для изготовления синтетических дубителей и лекарственных веществ, выделению их из этих вод уделяется особое внимание.

Для извлечения фенолов из сточных вод используют в основном два метода: перегонку с водяным паром и экстракцию селективными растворителями.

В таблице 1 представлен химический состав сточных вод различных цехов химического производства завода коксования углей.

Таким образом, для экстракции фенолов в коксохимической промышленности могут применяться бензол и другие углеводороды, простые эфиры и спирты. Применение сложных эфиров не рекомендуется вследствие их гидролиза под действием аммиака или солей аммония и значительных потерь экстрагента. Регенерация с помощью ректификации применяется только при использовании сложных эфиров.

На коксохимических предприятиях за рубежом преимущественно используют бензол, хотя он и об-

ладает и многими недостатками (высокая летучесть, частичная растворимость в воде), из-за его доступности. В последнее время вследствие токсичности бензола его заменяют гомологами бензола или высшими спиртами.

В виде отдельных соединений фенолы используются ограниченно, зато их различные производные применяют широко. Фенолы способны вступать в многообразные химические реакции как по гидроксильной группе, так и по ароматическому кольцу. Они служат исходным сырьем для получения разнообразных полимерных продуктов - фенолоальдегидных смол, полиамидов, полиэпоксидов [6].

Фенолформальдегидная смола - вещество получаемое при нагревании смеси формальдегида (формалина) и фенола. Впервые такая химическая реакция была проведена немецким учёным Адольфом Байером в 1872 г. В процессе химического взаимодействия формальдегида и фенола образовывался полимер и молекула воды. Недостаток такой реакции заключался в том, что смола получалась хрупкой, да и сама реакция проводилась при температуре 140...180 С. Поэтому вся вода, которая образовывалась при реакции - переходила в пар.

Целью данной работы является разработка нового типа суперпластификатора на основе сульфометилированной фенолоформальдегидной смолы. Основным компонентом такого процесса является фенол, образующийся в процессе коксования углей.

В таблице 2 приведена общая характеристика растворителей для извлечения фенолов из сточных вод.

Таблица 1

Состав сточных вод различных цехов химического производства

Содержание, г/дм <sup>3</sup>	Источники сточных вод						ПДК для водоемов, мг/дм <sup>3</sup>
	после аммиачной колонны	из цикла конечного охлаждения	сепараторная бензольного отделения	цех ректификации	разгонка смол	общий сток фенольных вод	
Фенолы	0,3-1,3	0,1 2,0	0,2-0,4	0,2-0,3	2-5	0,2-0,4	0,001
Аммиак летучий	0,05-0,2	0,01-0,1	0,03-0,05	0,05-0,1	0,5	0,3	0,1
связанный	0,1-0,5	0,1-0,2	0,1-0,2	0,02	0,2	0,6	0,1
Сероводород	0,02-0,05	0,1	0,1	0,01	0,05	0,05	1
Тиоцианат-ион	0,4-0,6	0,1-0,2	0,1	Нет	0,05	0,2-0,4	1500
Цианид-ион	0,005-0,02	0,1	0,15	Следы	0,03	0,02-0,04	0,2
БПК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1600	2000-3000	2000	1000	2500-7000	1000-3000	Не более 2,0-6,0

Таблица 2

Характеристика растворителей для извлечения фенолов

Растворители	Содержание фенолов при насыщении*, %	Условия применения и ограничения
Бензол	1,1	Коксохимия, регенерация щелочью
Ацетаты	18-25	Очистка сточных вод, свободных от аммиака (из-за опасности гидролиза)
Простые эфиры (диизопропиловый эфир и др.)	9-13	Любые сточные воды, регенерация щелочью
Высшие спирты (C <sub>6</sub> -C <sub>15</sub> )	7-10	То же

\* Содержание фенолов в воде 5 г/дм<sup>3</sup> (максимальное).

Суперпластификатор - это вещество, которое будучи добавлено в бетонную массу, облегчает дефлокуляцию и дезагрегацию твердых веществ, взвешенных в жидкой среде, а также способствует образованию и стабилизации дисперсной системы (бетонной массы) в целом. Основным преимуществом суперпластификаторов является то, что при одинаковых значениях водоцементного отношения они значительно повышают подвижность бетонных и растворных смесей, не снижая прочностных показателей затвердевших смесей. Использование суперпластификаторов в составах сухих строительных смесей в комбинации с другими модифицирующими добавками позволяет создавать высокопрочные самонивелирующиеся строительные растворы, предназначенные как для ручного, так и для механизированного нанесения [1].

Наиболее изученными и распространенными являются пластификаторы на основе продуктов конденсации нафталин-2-сульфокислоты с формальдегидом. Такие продукты широко применяются в качестве компонента пластифицирующих добавок в строительной индустрии. В настоящее время они выпускаются в Российской Федерации под торговым наименованием Суперпластификатор С-3. Подобные продукты производятся также различными зарубежными фирмами.

Технология получения Суперпластификатора С-3 состоит из следующих основных стадий: сульфирование нафталина → конденсация нафталинсульфокислоты с формальдегидом → нейтрализация продукта конденсации.

Существенными недостатками данной технологии является многостадийность, сложное аппаратное оформление процесса, использование, в качестве основного сырья, дефицитного и дорогого нафталина, образование большого количества трудно утилизируемых сточных вод. Эти факторы обуславливают в настоящее время поиск и разработку новых эффективных продуктов с аналогичными свойствами.

Из других пластифицирующих добавок, которые применяются в промышленности, известны продукты взаимодействия смеси крезолов с 2-нафтол-6-сульфокислотой, формальдегидом и др. Технология таких веществ также имеет ряд недостатков: многостадийность процесса, дорогое и дефицитное основное сырье – крезолы, сульфит натрия и др. Поэтому большой интерес представляет рассмотрение, в рамках возможности применения в качестве суперпластификаторов, сульфометилованных феноло- и крезолоформальдегидных смол. В патентных материалах описаны способы получения и области применения подобных продуктов [7-9].

В результате изучения литературных данных и проведенных практических исследований, осуществлен синтез пластификатора на основе сульфометилованной фенолоформальдегидной смолы. Экспериментальная проверка технологических свойств диспергатора подтвердила его высокие коллоидно-химические свойства. Исходя из полученных данных, разработана технология сульфометилованной фенолоформальдегидной смолы, используемой как пластифицирующая добавка для бетонных смесей (пластификатора ФС). Преимущества данной технологии – безотходное, одностадийное производство, доступное отечественное сырье (таблица 3).

Технологическими характеристиками, определяющими широту области применения пластификаторов являются их коллоидно-химические свойства (т.к. эти продукты относятся к типичным анионным поверхностно-активным веществам – ПАВ), являются диспергирующая и стабилизирующая их способности (т.е. минимальная концентрация ПАВ, обеспечивающая стабильность системы). В литературе отсутствуют публикации по исследованию их поверхностно-активных свойств. Нами изучено влияние состава и степени сульфирования ПАВ на основе таких продуктов на их поверхностно-активные свойства.

Таблица 3

Сравнительная характеристика разработанного и уже используемых пластификаторов

Наименование показателей	Суперпластификатора С-3	Суперпластификатор ФС
1. Область применения	пластификатор строительных материалов,	суперпластификатор строительных материалов,
2. Обеспеченность отечественными сырьевыми ресурсами	Не обеспечено	обеспечено
3. Стадийность производственного процесса, длительность, час.	5-стадийное, 36 час.	1-стадийное, 3 час.
4. Внешний вид, товарная форма	порошок светло-коричневого цвета, 15 - 32%-ная суспензия темно-коричневого цвета	35-45%-ная вязкая суспензия красновато-коричневого цвета
5. Срок хранения, лет	Не менее 2	Не менее 3
6. Экологичность производства	имеет отходы - до 1,5 т/т	Безотходная технология
7. Токсичность	III класс	III класс

Таблиця 4

## Стабілізуюча здатність, співвідношення полімерних фракцій, міра сульфорування пластифікаторів

Пластифікатори		K	S	K/S	A•10 <sup>-2</sup> , г/дм <sup>3</sup>
Пластифікатор СС	образец 1	2.2	2.7	5.9	3.2
	образец 2	0.4	2.5	1.0	2.1
	образец 3	2.7	2.8	7.7	3.4
	образец 4	0.3	2.5	0.75	1.9
Сульфометилірована фенолоформальдегідна смола (Пластифікатор ФС)	образец 1	0.9	2.5	2.3	2.6
	образец 2	0.9	2.9	2.6	2.8
	образец 3	0.2	2.5	0.5	1.7
	образец 4	1.3	3.2	4.2	3.2

В таблиці 4 приведені дані по співвідношенню полімерних фракцій (K), міри сульфорування (S), і стабілізуючої здатності (A) досліджуваних продуктів. З відомих аніонних ПАВ неможливо сформувати ряди з постійною для кожного ряду ступенню сульфорування, але з різною величиною K. Тому, досліджувані ПАВ характеризували виробленнями величин K і S. Як випливає з рисунка 1 зниження величини K/S призводить до підвищення величини A. З зниженням ступеню сульфорування і підвищенням вмісту низькомолекулярної фракції в досліджуваних ПАВ вироблення K-S зменшується, а значить, збільшується їх стабілізуюча здатність.

З відомих порівняльних характеристик отриманих речовин видно, що стабілізуюча здатність (A) досліджуваних продуктів знаходиться приблизно на одному рівні. Таким чином пластифікатор ФС є адекватною заміною інших подібних продуктів, а технологія його отримання характеризується рядом переваг.

На основі цього, подальші дослідження проводились з метою визначення оптимальних технологічних параметрів отримання пластифікатора ФС (сульфометилірованої фенолоформальдегідної смоли) з високою стабілізуючою здатністю.

Після визначення співвідношення полімерних фракцій і ступеню сульфорування, отриманого при оптимальних умовах зразка сульфометилірованої фенолоформальдегідної смоли, встановлено, що зразок має найменше значення величин K і S (образец 3, табл. 4). Експериментальна перевірка стабілізуючої здатності смоли підтвердила, що вибране співвідношення компонентів є переважним, і отримана смола має максимальну стабілізуючу здатність.

На основі дослідження токсикологічних властивостей, встановлено, що отримані

продукт – пластифікатор ФС на основі сульфометилірованої фенолоформальдегідної смоли відноситься до третього класу небезпечності.

## Висновки

На основі проведених порівняльних характеристик пластифікаторів видно, що пластифікатор ФС є хорошою заміною використовуваних в даний час аналогічних продуктів, а також має ряд переваг. Дана технологія отримання пластифікатора ФС екологічно чиста і економічно вигідна і вирішує поставлені завдання.

## Литература

1. П.С.Красовский. Физико-химические основы формирования структуры цементных бетонов. Изд-во ДВГУПС – 2013.
2. Агроскин А. А. Химия и технология угля. М.: Недра, 1969. - 240с.
3. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства/ 4Р.Е.Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. – М.: Металлургия,1982. – 360с.
4. Кустов Б.И. Коксовый газ (производство и использование). – М.: Металлургиздат, 1953. – 243с.
5. Харлампович Г. Д., Чуркин Ю. В. Фенолы. - М.: Химия, 1974. – 377с.
6. Harper H.R., Seaman D. The action of surface-active agents in aqueous milling processes especially at low concentrations //Kolloid.-Z.-1965,-Vol.204, №1-2, p.83-90.
7. Leppert B. Gezielte Anwendung von Hilfsmittel zur Uerhinderng unegaler Kuppenfarbungen // Melliand Textilberichte.-1974.-Vol.55, N11. - S.967-969.
8. Пат.заявка 2032929 ФРГ, МКИ С 09 В 67/00, 67/48 Surfactants for aqueous dispersions. Wolf K., Beghlar F., Aign V., (ФРГ); BASF A.G. –N 20 32 929.4; заяв.14.05.86. опубл. 21.11.87.

## References

1. P.S.Krasovsky. Physical and chemical bases of formation of structure of cement concrete. Publishing house FESTU - 2013.

2. Agroskin AA Chemistry and coal technology. M.: Nedra, 1969. – 240p.
3. Leibovich RE Technology coke production / 4R.E.Leybovich, EI Yakovlev, AB Filatov. - M.: Metallurgy, 1982. - 360s.
4. Scrubs BI Coke oven gas (production and use). - M.: Metallurgy, 1953. – 243p.
5. Kharlampovich GD, Churkin YV Phenols. - M.: Chemistry, 1974. – 377p.
6. Harper H.R., Seaman D. The action of surface-active agents in aqueous milling processes especially at low concentrations //Kolloid.-Z.-1965,-Vol.204, №1-2, p.83-90.
7. Leppert B. Gezielte Anwendung von Hilfsmittel zur Uerhinderng unegaler Kupenfarbungen // Melliand Textilberichte.-1974.-Vol.55, N11. - S.967-969.
8. patent claim 2032929 Germany, МКИ С 09 В 67/00, 67/48 Surfactants for aqueous dispersions. Wolf K., Beghlars F., Aign V., (Germany); BASF A.G. –N 20 32 929.4; application 14.05.86. published 21.11.87.

**Соколенко Н.М., Попов Е.В., Рубан Є.В., Фастовецька Є.В. Використання фенольних стічних вод коксохімічних виробництв в технології пластифікуючих добавок для бетону.**

*У процесі коксування кам'яного вугілля утворюється значна кількість відходів у вигляді фенольних стічних вод, які до теперішнього часу не знають свого ефективного застосування. Одним з напрямків їх утилізації – може бути використання в якості сировини для виробництва пластифікуючих добавок для бетону. Розроблено технологію отримання пластифікатора ФС на основі сульфометилірованої фенолоформальдегідної смоли, яка може бути використана в якості заміни продуктів, які використовують на даний час.*

**Ключові слова:** фенол, відходи, пластифікуючі добавки для бетону, сульфометилірована фенолоформальдегідная смола.

**Sokolenko N.M., Popov E.V., Ruban E.V., Fastovetskaya K.V. The use of phenolic wastewater in coke production technologies plasticizing additives for concrete**

*In the process of coking coals produced a significant amount of waste in the form of phenolic waste water, which has not yet found its effective application. One area of utilization - can be used as raw material for the production of plasticizers for concrete. The technology of plasticizer PS sulphomethylated phenol-based resin which can be used as a substitute for the products used at present.*

**Key words:** phenol, waste, plasticizing additives for concrete, sulfo methylated formaldehyde resin.

**Соколенко Н.М.**, аспірант кафедри екології ІХТ СНУ ім. В. Даля (м. Рубіжне)

**Попов Е.В.**, д.т.н., проф., зав. кафедрою екології ІХТ СНУ ім. В. Даля (м. Рубіжне)

**Рубан Є.В.**, к.б.н., доц., доцент кафедри екології ІХТ СНУ ім. В. Даля (м. Рубіжне)

**Фастовецька Е.В.** аспірант кафедри екології ІХТ СНУ ім. В. Даля (м. Рубіжне)

*Рецензент:* д.х.н., професор **Кондратов С. О.**

Стаття подана 22.10.2016