

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/дм³, 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 ³	Источники сточных вод						ПДК для водоемов, мг/дм ³
	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 ₂ /дм ³	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 ₆ -C ₁₅)	7-10	То же

* Содержание фенолов в воде 5 г/дм³ (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 ⁻² , г/дм ³
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 наведено 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 наведених 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 проводилися 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 токсико-гігієнічних властивостей, встановлено, що отриман-

ний 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 Uerhinderung unegaler Kupenfarbungen // Melliland 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 Є.В. аспірант кафедри екології ІХТ СНУ ім. В. Даля (м. Рубіжне)

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

Стаття подана 22.10.2016