

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРГАТОРОВ ИЗ
ПОЛУПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ
УГЛЕЙ**

**THE STUDY OF THE PROCESS OF
OBTAINING OF DISPERSANTS FROM
INTERMEDIATES OF COAL COKING**

© 2014 Юсипова Ю.М.,
Попов Е.В., д.х.н.,
Мороз В.А., к.х.н., Островка В.И. (ИХТ ВНУ)

Yusibova Yu.M.,
Popov E.V., Doctor of Chemical Sciences,
Moroz V.A., PhD in chemical sciences,
Ostrovka V.I. (ICT ENU)

В процессе коксования каменных углей образуется значительное количество полупродуктов, которые не всегда находят своего эффективного применения. Одним из направлений утилизации может быть использование фенольных полупродуктов в качестве производства ПАВ. Разработана технология получения диспергатора на основе сульфометилированной фенолоформальдегидной смолы, которая может быть использована в качестве замены продуктов, используемых в настоящее время.

The coking of coals produces a large amount of waste, which to date do not find their effective application. One of the directions of recycling can be the use of phenol intermediates as surfactants. The technology of dispersant production on the basis of sulfo-methylation phenol-formaldehyde resin has been developed. The technology can be used for a replacement of products currently in use.

Ключевые слова: фенол, полупродукт, поверхностно-активное вещество, диспергатор, сульфометилированная фенолоформальдегидная смола.

Keywords: phenol, intermediate, surfactant, dispersant, sulphomethylated phenol-formaldehyde resin.

Введение

Уголь является одним из важнейших источников энергии и ценнейшим химическим сырьем во всех отраслях народного хозяйства. При наличии значительных ресурсов углей в нашей стране решающее значение приобретают вопросы их рационального использования [1, 2].

В технологии переработки продуктов высокотемпературного коксования углей выделяют фенол-содержащие полупродукты, которые подвергаются целенаправленной переработке на централизованных

установках с получением чистых фенолов и их производных. Низкоконцентрированное фенолсодержащее сырье (сточные воды) подвергается паровому обезфеноливанию с получением фенолятов натрия. При содержании фенолов в сточных водах менее 200 мг/дм³ они обезвреживаются окислением на биохимических установках.

Основная часть

Сточные воды, получаемые при полукоксовании или энерготехнологической переработке углей, отличаются от аналогичных, но образующихся при высокотемпературном 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.

Фенольные сточные воды от процессов коксования угля являются наиболее загрязненными и требуют тщательной очистки. В табл. 1 представлен химический состав сточных вод различных цехов коксохимического производства.

Таблица 1

Состав сточных вод различных цехов коксохимического 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

В коксохимической отрасли сточные воды после биохимической очистки традиционно передаются на мокрое гущение кокса. При этом наблюдается ошутимое загрязнение атмосферы выбросами вредных веществ и продуктами их термического разложения. Поэтому необходимо предварительное удаление фенолов перед очисткой сточных вод.

Снизить нагрузку установки биохимической очистки сточных вод по фенолам можно предварительным извлечением фенолов пароциркуляционным методом или экстракцией. Образующиеся при этом феноляты натрия являются промежуточными продуктами и подвергаются разложению с получением сырых фенолов на централизованной установке.

Для извлечения фенолов из сточных вод используют в основном два метода: перегонку с водяным паром и экстракцию селективными растворителями. В табл. 2 приведена общая характеристика растворителей для извлечения фенолов из сточных вод.

Таким образом, для экстракции фенолов в коксохимической промышленности могут применяться бензол и другие углеводороды, простые эфиры и спирты.

Процесс Феносольван разрабатывался для экстракции фенолов из водного газового конденсата коксохимических предприятий. Феносольван является смесью сложных уксуснокислых эфиров изоамилового и изобутилового спиртов [3], мало растворим в воде и имеет большую избирательную способность по отношению к растворенным в

сточной воде фенолам в присутствии масел и смол.

Процесс ChemPro разработан компанией J&L Steel Co и лицензирован компанией ChemPro. Процесс ХемПро предназначен для экстракции фенолов метилизобутилкетонам из сточных вод

экстракцией типа «жидкость–жидкость». [4, 5] Процесс пригоден для извлечения фенолов, крезолов, одно- и многоядерных фенолов, в том числе для извлечения фенолов из аммиачной воды коксохимических предприятий.

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).

В промышленном способе Lurgi – Phenoraffin для получения фенолов из фракций перегонки смолы в качестве селективного растворителя используется водный раствор фенолята натрия, а для экстракции фенолятного раствора, пересыщенного фенолами, применяется изопропиловый эфир [6].

В виде отдельных соединений фенолы используются ограниченно, зато их различные производные применяются широко. Фенолы способны вступать в многообразные химические реакции, как по гидроксильной группе, так и по ароматическому кольцу. Они служат исходным сырьем для получения различных полимерных продуктов – фенол-альдегидных смол, полиамидов, полиэпоксидов [2].

Фенолформальдегидная смола – вещество, получаемое при нагревании смеси формальдегида (формалина) и фенола. Впервые такая химическая реакция была проведена немецким учёным Адольфом Байером в 1872 г.

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

Диспергатор – это вещество, которое, будучи добавлено к дисперсии, облегчает дефлокуляцию и дезагрегацию твердых веществ, взвешенных в жидкой среде, а также способствует образованию и стабилизации дисперсных систем. Наиболее изученными и распространенными являются дис-

пергаторы 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 выпускается в Российской Федерации под торговым наименованием диспергатор НФ. Подобные продукты производятся также различными зарубежными фирмами.

Технология получения диспергатора НФ состоит из следующих основных стадий: сульфирование нафталина → конденсация нафталинсульфокислоты с формальдегидом → нейтрализация продукта конденсации.

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

Из других анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые применяются в промышленности, известен диспергатор СС (продукт взаимодействия смеси крезолов с 2-нафтол-6-сульфокислотой, формальдегидом и сульфитом натрия). Технология получения этого вещества также имеет ряд недостатков: многостадийность

процесса, дорогое и дефицитное основное сырье – крезол и сульфит натрия.

Поэтому большой интерес представляет рассмотрение в рамках возможности применения в качестве диспергатора сульфометилованных феноло- и крезолоформальдегидных смол (соответственно диспергатор ФС и диспергатор ФК). В патентных материалах описаны способы получения и области применения подобных продуктов [7-9].

В результате изучения литературных данных и проведения практических исследований осу-

ществлен синтез диспергатора 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 анионактивное ПАВ (диспергатор ФС). Преимущества данной технологии – безотходное одностадийное производство, доступное отечественное сырье (табл. 3).

Таблица 3

Сравнительная характеристика разработанных и уже используемых диспергаторов

Показатели	Диспергатор НФ	Диспергатор СС	Диспергатор ФС
1. Область применения	пластификатор строительных материалов, стабилизатор органических красителей, пигментов и латексов; текстильно-вспомогательное вещество	стабилизатор органических красителей, пигментов и латексов; текстильно-вспомогательное вещество	суперпластификатор строительных материалов, стабилизатор органических красителей, пигментов и латексов; текстильно-вспомогательное вещество, антисептик и дубильное вещество
2. Обеспеченность отечественными сырьевыми ресурсами	не обеспечено	не обеспечено	обеспечено
3. Стадийность производственного процесса, длительность, час.	5-стадийное, 36 ч.	3-стадийное, 12 ч.	1-стадийное, 3 ч.
4. Внешний вид, товарная форма	порошок светлого-коричневого цвета, 15-32 %-ная суспензия темно-коричневого цвета	25-30 %-ная вязкая суспензия темно-коричневого цвета	35-45 %-ная вязкая суспензия красновато-коричневого цвета
5. Срок хранения, лет	не менее 2	не менее 1	не менее 3
6. Экологичность производства	отходы – до 1,5 т/т	отходы – до 0,8 т/т	безотходная технология
7. Токсичность, класс	III	III	III

Технологическими характеристиками, определяющими широту области применения ПАВ, являются диспергирующая и стабилизирующая способности (т.е. минимальная концентрация ПАВ, обеспечивающая стабильность системы). Нами изучено влияние состава и степени сульфирования ПАВ на их поверхностно-активные свойства. В табл. 4 приведены данные по соотношению полимерных фракций (К), меры сульфирования (S), и стабилизирующей способности (А) исследуемых продуктов. Из известных анионных ПАВ невоз-

можно сформировать ряды с постоянной для каждого ряда степенью сульфирования, но с различной величиной К. Поэтому исследуемые ПАВ характеризовали произведением значений К и S. Как следует из рисунка 1, понижение величины $K \times S$ приводит к повышению величины А. С понижением степени сульфирования и повышением содержания низкомолекулярной фракции в исследуемых ПАВ значение $K \times S$ уменьшается, а значит, увеличивается их стабилизирующая способность.

Таблица 4

Стабилизирующая способность, соотношение полимерных фракций, мера сульфирования анионных ПАВ

Анионные ПАВ		K	S	K×S	$A \times 10^{-2}$, г/дм ³
Диспергатор 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
Сульфометилированная Крезолоформальдегидная смола (диспергатор ФК)	образец 1	0,4	3,3	1,3	2,2
	образец 2	0,5	3,2	1,6	2,3
	образец 3	0,4	2,6	1,0	2,0
	образец 4	0,8	3,0	2,4	2,6
	образец 5	0,8	2,5	2,0	2,5
Сульфометилированная фенолоформальдегидная смола (диспергатор 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

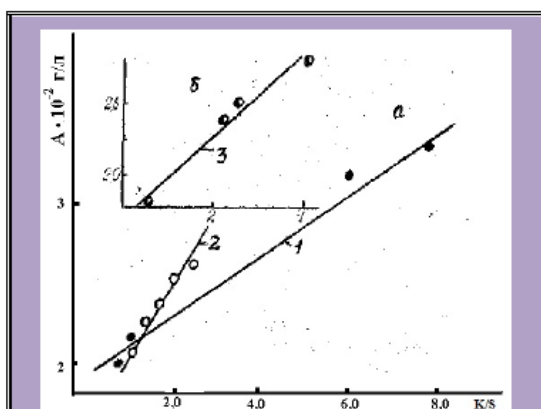


Рис. 1 Влияние величины $K \times S$ анионных ПАВ на их стабилизирующую способность (A): 1 – диспергатор СС, 2 – сульфометилированная крезолоформальдегидная смола (диспергатор ФК), 3 – сульфометилированная фенолоформальдегидная смола (диспергатор ФС)

Из приведенных сравнительных характеристик полученных веществ видно, что стабилизирующая способность (A) исследуемых продуктов находится примерно на одном уровне. Таким образом, диспергатор ФС является адекватной заменой других подобных

продуктов, а технология его получения характеризуется рядом преимуществ.

На основании этого дальнейшие исследования проводились с целью определения оптимальных технологических параметров получения диспергатора ФС (сульфометилированной фенолоформальдегидной смолы) с высокой стабилизирующей способностью.

После определения величин K и S образца сульфометилированной фенолоформальдегидной смолы, полученного при оптимальных условиях, установлено, что он характеризуется наименьшим значением величины $K \times S$ (см. табл. 4, ФС, образец 3). Экспериментальная проверка стабилизирующей способности смолы подтвердила, что выбранное соотношение компонентов является предпочтительным, и полученная смола обладает максимальной стабилизирующей способностью.

На основании исследования токсико-гигиенических свойств, установлено, что полученный продукт – диспергатор ФС на основе сульфометилированной фенолоформальдегидной смолы относится к третьему классу опасности.

Выводы

На основании сравнения характеристик диспергаторов видно, что диспергатор ФС является хорошей заменой используемых в настоящее время продуктов, а также обладает рядом преимуществ. Технология получения диспергатора ФС экологически чиста и экономически выгодна.

Библиографический список

1. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [Под ред. Е.Т.Ковалева]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2009. – 450 с.
2. Харлампович Г.Д. Фенолы / Г.Д.Харлампович, Ю.В.Чуркин. – М.: Химия, 1974. – 377 с.
3. Гойхрах И.М. Химия и технология искусственного жидкого топлива / И.М.Гойхрах, Н.Б.Пинягин. – М.: ГОС. НИИ Нефтяной и горно-топливной литературы, 1954. – 488 С.
4. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/10159-t24/10159-t24-C.pdf.
5. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.jstor.org/stable/25041826.
6. Klaus Weissermel, Hans Urgan Arpe *Industrial organics chemistry 1997* / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://books.google.com.ua>
7. Harper H.R. The action of surface-active agents in aqueous milling processes especially at low concentrations / H.R.Harper, D.Seaman // *Kolloid. Z.* – 1965. – Vol. 204. – № 1-2. – P. 83-90.
8. Leppert B. Gezielte Anwendung von Hilfsmittel zur Verhinderung unegaler Kupferfärbungen / B.Leppert // *Melliand Textilberichte.* – 1974. – Vol. 55. – № 11. – S. 967-969.
9. Пат. 2032929 ФРГ, МКИ С 09 В 67/00, 67/48 Surfactants for aqueous dispersions. Wolf K., Beghlars F., Aign V., (ФРГ); BASF A.G. –N 20 32 929.4; заяв.14.05.86. опубл. 21.11.87.

Рукопись поступила в редакцию 22.01.2014

