

ОЗОНИРОВАНИЕ, КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

О.М. Гаврилюк, ведущий инженер

З.Р. Исмагилов, член-корр. РАН, директор ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН
Институт углехимии и химического материаловедения
г. Кемерово

Интенсивное развитие нефтехимии и изменение структуры ее сырьевой базы обострили проблему рационального использования каменноугольных смол (КУС). В настоящее время смолы коксования имеют главным образом энергетическое потребление, и в то же время могут быть потенциальным сырьем для производства игольчатого кокса, сажи, волокнообразующих и электродных пеков, стеклоуглерода, компонентов лаков, красок, пластмасс, резин, пропиточных, строительных и других материалов [1].

Решение проблем рационального использования КУС связано с необходимостью изучения ее состава и целенаправленного его преобразования. Одним из методов окислительной модификации, успешно зарекомендовавших себя в области нефтехимии, является озонирование [2].

Цель данного исследования – оценить влияние озонирования КУС на изменение ее химического и фракционного составов.

Озонирование образца КУС (~ 25 мл) проводили при 25°C и атмосферном давлении в реакторе барботажного типа с непрерывной подачей озонкислородной смеси (1.5-2 об. % озона) в течение 3 ч.

Фракционный анализ выполняли путем разгонки КУС на приборе АРН – ЛАБ-1 в диапазоне температур 25-400 °C.

ИК-спектральный анализ проводили с использованием спектрофотометра Инфралюм-ФТ-801 с Фурье-преобразованием с приставкой диффузного отражения (PEDR) в области волновых чисел 400-4000 см⁻¹. Хромато-масс-спектральный анализ - на приборе 19091S-433 фирмы «Agilent» в области 15-500 а.е.м.

Кислородсодержащие группы идентифицировали: карбонильных – по реакции оксимирования с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Объект исследования – высокотемпературная каменноугольная смола производства ОАО «Алтай-Кокс» (г. Заринск), технические характеристики которой представлены в табл. 1.

Исследуемая КУС – смесь высокомолекулярных полициклических углеводородов, характеризующаяся высоким содержанием углерода и незначительные количества гетероатомов О, N и S (табл. 2).

Таблица 1. Характеристика качества каменноугольной смолы ОАО «Алтай-Кокс»

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Агрегатное состояние	Вязкая жидкость темно-коричневого цвета без видимых взвешенных частиц
2	Плотность при 20 °С, кг/м ³	1,18
3	Массовая доля влаги, %	1,0
4	Зольность, %	0,1
5	Количество веществ, нерастворимых в толуоле, %	8,7
6	Количество веществ, нерастворимых в хинолине, %	0,9

После озонирования в составе КУС отмечается уменьшение содержания углерода с увеличением при этом атомного отношения Н/С, что, возможно, обусловлено потерей части углерода с газообразными и летучими продуктами. Прирост кислорода обусловлен образованием дополнительного количества соединений, содержащих карбоксильные, карбонильные и фенольные группы.

Таблица 2. Химический состав исходной и озонированной в течение 3 ч КУС

Продукт	Элементный состав, % на daf*					Н/С	Функциональный состав, мг-экв/г		
	С	Н	S	N	O		COO H	ОН	СО
Исходная КУС	91,6	5,2	0,5	2,2	0,5	0,68	0,01	0,16	0,19
Озонированная КУС	90,4	5,3	0,3	2,0	2,0	0,70	0,20	0,51	0,68

*Пересчет результатов выполнен на сухую беззольную массу смолы

Динамика накопления кислородсодержащих групп в КУС свидетельствует о неоднозначном течении реакций озонолиза с составляющими смолу соединениями. Так, на начальном этапе процесса наблюдается прирост количества фенольных и карбоксильных групп, а по мере продолжительности озонирования – заметное увеличение содержания карбонильных групп.

Характер полос поглощения при 1600, 3040, 700-870 см⁻¹ в ИК-спектре КУС указывает на присутствие в ее составе конденсированных ароматических соединений (рис. 2), а в области 2925, 2850 см⁻¹ и 1470, 970, 720 см⁻¹ – на достаточно высокое содержание гидрированных циклов. Группа полос поглощения при 3400 и 1310-1410 см⁻¹ отвечает фенольным гидроксилам, 2850 см⁻¹ – метоксильным, 1645 см⁻¹ – хиноидным, 1640-1675 см⁻¹ – кетонным и

альдегидным, $1700-1750\text{ см}^{-1}$ – карбоксильным группам, $1030-1120$ и $1260-1350\text{ см}^{-1}$ – эфирам и циклическим спиртам. Интенсивная полоса при $740-800\text{ см}^{-1}$ может характеризовать колебания азотсодержащих гетероциклов; полоса при $1060-1015\text{ см}^{-1}$ – колебания сульфогруппы.

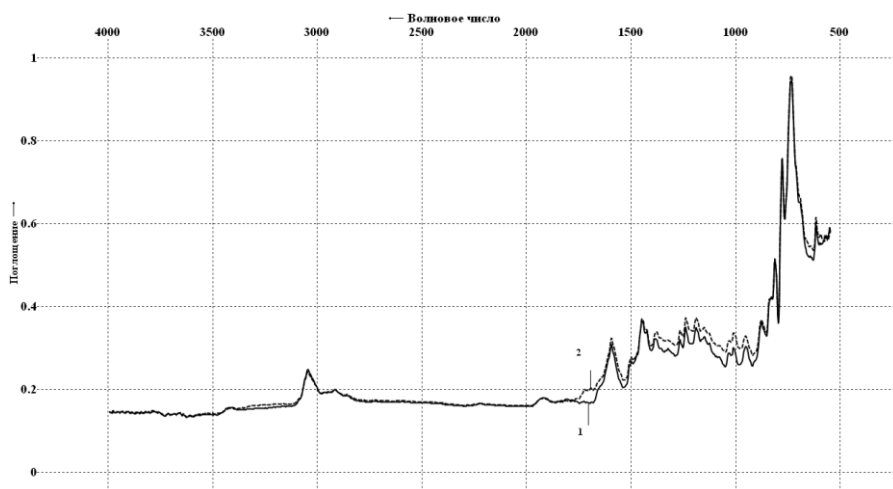


Рис. 2. ИК-спектры исходной (1) и озонированной в газовой фазе (2) КУС

После озонирования КУС в ИК-спектре заметно уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1600 см^{-1} (рис. 2), что может быть связано с разрушением $\text{C}=\text{C}$ -связей в ароматических соединениях КУС [3]. Остальные полосы, отвечающие поглощению алифатических ($2920, 2850, 1460\text{ см}^{-1}$) и CH -ароматических ($3040, 700-870\text{ см}^{-1}$) структур изменяются незначительно. Основные изменения связаны с увеличением интенсивностей полос поглощения кислородсодержащих структур: фенольных ($3200-3400\text{ см}^{-1}$), кетонных (1645 см^{-1}), карбоксильных (1700 см^{-1}), эфирных ($1260-1350\text{ см}^{-1}$) групп, О-содержащих гетероциклов ($1160, 1015-1030\text{ см}^{-1}$), что соответствует результатам химического анализа (табл. 2).

В результате разгонки смолы было получено 4 фракции с температурами кипения $<210, 210-300, 300-360$ и $>360\text{ }^{\circ}\text{C}$. Основу фракционного состава исходной КУС составляет пековый остаток (83,1 %) при существенно меньших выходах других фракций (табл. 3). После озонирования КУС выход пека увеличивается на 5 %, а выход нафталиново-поглотительной и антраценовой фракций снижается. Вероятно, это может быть следствием разрушения озонм арматических углеводородов (УВ), составляющих эти фракции, с преобразованием их в комплексообразующие кислородсодержащие соединения, разгонка и разделение которых представляет особые трудности.

Таблица 3. Фракционный состав КУС

Фракция	Пределы отбора фракции, $^{\circ}\text{C}$	Выход к смоле, масс. %	
		Исходная КУС	Озонированная КУС
Легкая + фенольная	<210	1,0	1,2

Нафталиновая + поглотительная	210-300	10,2	6,7
Антраценовая	300-360	5,6	3,8
Пековый остаток	>360	83,1	88,3

Пек, полученный из озонированной КУС (табл. 4) мало отличается по составу от остатка перегонки исходной смолы, что свидетельствует о сохранении его ценных качеств при большем выходе целевого продукта переработки КУС.

Таблица 4. Химический состав каменноугольного пека

Продукт	Элементный состав, % на ОВ					Функциональный состав, мг-экв/г			Тем- пера- тура кипе- ния, °С
	С	Н	О	N	S	COO H	ОН	СО	
Пек из ис- ходной КУС	91,9	4,5	1,9	1,6	0,1	0,02	0,57	0,36	370
Пек из озо- нированной КУС	92,9	4,5	0,4	1,8	0,4	-	0,25	0,25	340

Методом хромато-масс-спектрометрии были исследованы фракции с температурами кипения <210 и 210-300 °С. Основными компонентами низкотемпературной фракции ($T_{\text{кип}} < 210$ °С) КУС являются моно- и биароматические УВ: бензол и его гомологи (толуол, ксилолы), бифенил, нафталин, бифенилен, флуорен; непредельные углеводороды (инден, циклопентадиен, стирен, циклогексен), а также кислородсодержащие соединения (фенолы, кетоны, бензальдегиды и бензолкарбоновые кислоты) (табл. 5). Фракция 210-300 °С представляет смесь би- и трехкольчатых аренов: нафталина, бензофлуорена, фенантрена, антрацена, гетероциклических углеводородов - бензамина, хинолина, бензофурана, бензотиофена, бензацетонитрила и др. С ростом температуры кипения фракций в их составе уменьшается относительное содержание непредельных, кислородсодержащих соединений и возрастает доля УВ с гетероатомами О, N и S в циклах.

Таблица 5. Компонентный состав исходной и озонированной КУС

№ п/п	Наименование групп соединений	Пределы отбора			
		<210 °С		210-300 °С	
		КУС исх.	КУС озон.	КУС исх.	КУС озон.
1	Алифатические УВ	0,5	0,1	0,1	-
2	Моноароматические УВ	27,5	18,5	0,9	0,9
3	Биароматические УВ	37,8	50,7	54,5	53,8
4	Триароматические УВ	1,2	5,6	18,7	22,8

5	Тетраароматические УВ	-	-	2,4	1,7
6	Пентаароматические УВ	-	-	0,2	-
7	Непредельные УВ	14,3	11,7	3,7	1,8
8	Гетероциклические УВ	7,2	5,4	17,0	17,2
9	Кислородсодержащие соединения	11,5	8,0	2,4	1,8

После озонирования в фракциях КУС заметно увеличивается доля би- и триароматических УВ, в частности, особенно ценных из них – нафталина и фенантрена. Уменьшается содержание непредельных УВ – индена, стирена, а также полициклических ароматических УВ, придающих смоле канцерогенные свойства: пирена, бензантрацена и бензапирена. Изменения в составе гетероциклических УВ связаны со значительным уменьшением суммарного количества азотсодержащих соединений класса цианидов (карбонитрилов). Снижение доли кислородсодержащих соединений в составе исследуемых фракций вызвано уменьшением количества фенолов, имеющих высокую реакционную способность по отношению к озону [3].

Таким образом, в результате озонирования КУС достигнуто преобразование ее компонентного состава с увеличением выхода высокотемпературной пековой фракции. В легкокипящих фракциях КУС увеличивается доля ценных компонентов – нафталина и фенантрена, уменьшается содержание токсичных гетероциклических и канцерогенных полициклических аренов, что способствует существенной очистке и повышению качества продуктов каменноугольного происхождения.

Список литературы

1. Литвиненко М. С., Носалевич И.М. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. - Харьков: Гос. науч.- тех. изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии, 1962. 278 с.
2. Камьянов В.Ф. Лебедев А.К., Сивирилов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. - Томск: Раско, 1997. 271 с.
3. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. - М.: Наука, 1974. 322 с.