

УДК 662.65

СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО ОРГАНОВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

Семенова С.А., Федорова Н.И., Исмаилов З.Р.

*ФГБУН Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово*

В настоящее время в условиях нестабильности добычи и транспортировки нефти и газа, а также с повышением их цен на мировом и внутреннем рынке намечается возрастание доли твердого топлива в топливно-энергетическом балансе страны. Углехимические технологии получения синтетических моторных топлив пока неконкурентоспособны по сравнению с нефтепереработкой. Поэтому одним из возможных технологических направлений, позволяющих существенно расширить масштабы и область энергетического использования углей, является приготовление «жидких» композиционных органоугольных топлив для замены нефтяных котельных мазутов.

Применение композиционных топлив на основе угля перспективно по нескольким причинам [1-5]. Во-первых, в качестве основы могут использоваться угли различных марок, в частности, бурые, использование которых в качестве энергетического сырья сопряжено с определенными трудностями из-за их высокой влажности и склонности к самовозгоранию, а также угли, добываемые гидравлическим способом, мелкие классы и угольные шламы, количество которых только по Кузбассу оцениваются в 12,7 млн. т [2]. Во-вторых, при соответствующем подборе компонентов можно получать топливо с заданными свойствами и использовать его в различных энергетических агрегатах. В тоже время, использование композиционных топлив позволяет повысить полноту сгорания твердых частиц топлива за счет эффекта «микровзрывов» капель суспензии, при этом снижается максимальная температура горения [5].

Для приготовления тонкодисперсных однородных композиционных топлив можно использовать современные высокоэффективные устройства, такие как дезинтеграторы, вибромельницы, аппараты вихревого слоя, проточные мельницы-активаторы и др. В качестве дисперсионной среды могут служить сточные воды различных химических производств, при этом осуществляется их обезвреживание. В качестве жидкого компонента при приготовлении композиционных топлив целесообразно использовать отходы нефтедобычи и нефтепереработки, пиролизные смолы различных производств, отработанные моторные масла и другие жидкие органические отходы. Однако в случае применения коксохимических продуктов следует учитывать присутствие в их составе вредных компонентов, которые при сжигании топлива могут оказывать негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. К ним относятся полициклические арены – пирен, бенз[а]антрацен, бенз[а]пирен, перилен, бенз[g,h,i]перилен и др., придающие каменноугольной смоле (КУС) канцерогенные свойства.

Одним из способов снижения содержания полициклических аренов в химических продуктах коксования может быть их озонирование.

Цель данной работы – исследовать влияние предварительного озонирования на изменение содержания канцерогенных соединений в составе каменноугольной смолы.

В качестве объекта исследования использовали каменноугольную смолу производства ОАО «Алтай-Кокс» (г. Заринск), имеющую следующие характеристики: плотность – 1,18 кг/м³, влажность – 3,0 %, зольность – 0,1 %.

Озонирование отделенных от твердых примесей образцов КУС (~ 10 мл) проводили на озонаторе «Поликор-В» при 20 °С и атмосферном давлении в реакторе барботажного типа с непрерывной подачей озono-кислородной смеси (2-2,2 об. % озона, скорость газового потока 160 мл/мин). Оптимальная продолжительность озонирования, необходимая для насыщения КУС кислородом без выраженного увеличения вязкости продукта – 1 ч. Обработку КУС проводили в среде бензола (соотношение 1:5) и без растворителя. При использовании раствора КУС в бензоле, растворитель перед анализом отгоняли.

Для изучения компонентного состава КУС использовали ее разделение на группы компонентов с общими свойствами [6]: органические (пиридиновые, хинолиновые) основания, кислотнo-фенольную фракцию, асфальтены (высокомолекулярные высококипящие полициклические гетероатомные соединения), нейтральные углеводороды и кислородсодержащие смолы. Молекулярную массу асфальтенов измеряли криоскопическим методом в бензоле.

ИК-спектры образцов углей и экстрактов регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфралюм-ФТ-801» в области 400-4000 см⁻¹.

Хромато-масс-спектральный анализ экстрактов проводили на приборе 19091S-433 фирмы «Agilent» в области 15-500 а.е.м. в режиме программирования температуры от 50 до 250 °С со скоростью 4 град/мин; капиллярная колонка HP-5MS (5 % дифенил и 95 % диметилсилоксан) 30 м x 0.25 мм x 0.25 мкм; газ-носитель – гелий. Идентификацию компонентов по масс-спектрам проводили при помощи информационно-поисковых систем AMDIS и Agilent ChemStation.

ВЭЖХ-анализ асфальтенов проводили на хроматографе Agilent 1200 с диодно-матричным детектором. Колонка: Zorbax XDB-C8 (2,1 x 150 мм, 3,5-микрон). Элюент: Н₂О-АсСN, линейный градиент от 40 до 100% АсСN с 5 до 20-ой минуты. Поток элюента: 0,4 мл/мин. Идентификация проводилась по совпадению УФ-спектров с библиотечными данными.

Термический анализ проводили на термоанализаторе STA 409 фирмы «Netzsch», масса образца 10-15 мг, нагрев до 1000 °С, скорость 10 °С/мин, среда – гелий. Масс-спектры продуктов термической деструкции регистрировали на масс-спектрометрической приставке Aeolos при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ в диапазоне сканирования 1-300 а.е.м.

Характеристика образцов исходной и озонированных КУС приведена в табл. 1.

Обработка озоном приводит к изменению содержания основных элементов в органической массе КУС (табл. 1). Уменьшение содержания углерода, увеличение кислорода без заметных изменений водорода свидетельствует об «усвоении» кислорода соединениями КУС посредством деструкции их аромати-

ческих ядер без выраженных процессов окислительного дегидрирования. Для всех обработанных образцов характерно уменьшение содержания гетероатомов N и S, связи которых с углеродом (C-S, C≡N) являются весьма реакционными по отношению к озону [7]. При общем росте содержания кислорода изменения в функциональном составе КУС незначительны и касаются увеличения количества фенольных и карбонильных групп, что свидетельствует об образовании при озонлизе КУС преимущественно «неактивного» эфирного, пероксидного и/или гетероциклического кислорода.

Таблица 1. Химический состав исходного и озонированных образцов КУС

Образец КУС, способ озонирования	Элементный состав, % на daf					Функциональный состав, мг-экв/г		
	C	H	O	N	S	COOH	OH	CO
Без обработки	90,9	5,3	1,1	2,2	0,5	0,01	0,38	0,75
Без растворителя	89,1	5,3	4,0	1,4	0,2	0,02	0,81	0,90
В бензоле	88,2	5,3	5,2	1,2	0,1	0,03	0,98	1,35

Большая глубина окисления свойственна способу озонирования, когда смола находится в растворенном состоянии. Увеличение степени окисления КУС при ее озонировании в растворителях обусловлено ослаблением межмолекулярных взаимодействий между комплексообразующими соединениями [8], а также уменьшением влияния стерических затруднений молекулам озона к реакционноспособным связям компонентов КУС.

Результаты разделения КУС на группы веществ с общими свойствами (органические основания, кислоты и фенолы, асфальтены, масла, нейтральные смолы) свидетельствуют о перераспределении качественного и количественного состава фракций после ее модифицирования. Так, в групповом составе озонированной КУС (табл. 2) увеличивается выход продуктов, содержащих кислород в функциональных группах и гетероциклах: суммарная кислотнo-фенольная фракция и асфальтены. Уменьшается выход органических оснований и нейтральных масел. Выход нейтральных смол изменяется незначительно.

Таблица 2. Групповой состав КУС

Образец КУС, способ озонирования	Выход групповых фракций, отн. %				
	Органические основания	Кислоты и фенолы	Асфальтены	Нейтральные масла	Нейтральные смолы
Без обработки	8,6	1,7	24,7	63,8	1,2
Без растворителя	3,7	2,8	40,9	51,2	1,4
В бензоле	0,6	31,6	32,6	34,1	1,1

Асфальтены, как наиболее высокомолекулярную фракцию, изучали методом жидкостной хроматографии. Асфальтены составляют преимущественно ароматические углеводороды (УВ) с числом колец от двух до семи – от нафта-

лина до коронена. Непредельные УВ представлены соединениями инденового ряда – аценафтилена, ацепирена, инденопирена и линейными углеводородами типа сквалена. Из гетероциклических соединений в асфальтенах присутствуют небольшие количества бензофуранов, бензотиофенов, бензокарбазола и акридина.

В результате озонирования в составе асфальтенов существенно уменьшается содержание полициклических ароматических соединений, придающих смоле канцерогенные свойства: пирена, трифенилена, бенз[*a*]пирена, бенз[*a*]антрацена, хризена, бензофлуорантена, бенз[*g,h,i*]перилена, коронена, а также непредельных линейных (сквален) и циклических (индены) углеводородов. Возрастает доля двух- и трехядерных аренов и их алкилзамещенных аналогов, фуранов, ароматических кетонов. При этом молекулярная масса асфальтенов возрастает с 280 а.е.м. для исходного образца КУС до 440 и 515 а.е.м. для озонированного без растворителя и в бензоле соответственно. Эти изменения могут быть обусловлены высокой реакционной активностью озона по отношению к С=С-связям периферийных граней полиароматических структур, раскрытие которых проходит через образование озонидов и приводит к образованию как кислородсодержащих групп, так и межмолекулярных «сшивок».

Фракцию нейтральных масел изучали методом хромато-масс-спектрометрии (табл. 3). После озонирования в нейтральных маслах заметно увеличивается доля би- и триароматических соединений в виде алкилзамещенных нафталинов и фенантронов – вероятных продуктов деструкции более конденсированных аренов. Существенно уменьшается содержание непредельных УВ, а также полициклических аренов: пирена, бенз[*a*]антрацена, бенз[*a*]пирена, перилена и бенз[*g,h,i*]перилена. Изменения в составе гетероциклических УВ связаны с уменьшением суммарного количества азотсодержащих соединений (бензонитрилов) и увеличением содержания бензофуранов (табл. 3).

Таблица 3. Компонентный состав нейтральных масел

Наименование групп соединений	Содержание компонентов в фракции КУС, отн. %		
	без обработки	без растворителя	в бензоле
Непредельные УВ	8,6	1,0	0,6
Биароматические УВ	8,5	8,5	10,0
Триароматические УВ	21,9	41,3	43,3
Тетраароматические УВ	25,7	19,4	16,0
Пентаароматические УВ	15,1	9,6	10,9
Гексаароматические УВ	2,5	1,4	1,4
Гетероциклические УВ	16,8	16,4	15,5
Кислородсодержащие соединения (спирты, кислоты, кетоны, альдегиды)	0,9	2,4	2,3

Результаты термогравиметрического анализа КУС приведены в табл. 4 и на рис. 1. Профиль кривой ДТГ исходного образца каменноугольной смолы имеет один широкий максимум, обусловленный отгонкой легких фракций с $T_{\text{кип}} < 360 \text{ }^\circ\text{C}$

(рис. 1) и последовательно-параллельной деструкцией тяжелых фракций КУС. При достижении данной температуры интенсивность выделения летучих и газообразных продуктов снижается, сменяясь процессами термической деструкции менее летучих компонентов КУС. В области 550-600 °С газовыделение практически заканчивается, а дальнейшая незначительная потеря массы (3-5 %), по-видимому, связана с дегидрированием и структурированием углеродного остатка.

Таблица 4. Результаты термогравиметрического анализа исходного и модифицированных образцов КУС*

Образец КУС, способ озонирования	(T ₁ -T ₂), °С	T _n , °С	T _{max} , °С	V _{max} , %/min	Δm _(600 °С) , %	Δm _(1000 °С) , %
Без обработки	80-540	136; 164; 272	272	3,1	76,1	81,2
Без растворителя	80-480	169; 256; 451	256	3,2	76,2	81,2
В бензоле	120-530	91; 213; 299	299	2,8	68,8	72,4

*где (T₁-T₂) – температурный интервал основного газовыделения; T_n – температуры максимумов скорости газовыделения; T_{max} – температура основного максимума скорости газовыделения; V_{max} – скорость газовыделения в интервале основного разложения; Δm – общие потери массы при нагревании до 600 и 1000 °С.

В интервале основного разложения КУС имеется несколько слабо выраженных максимумов, соответствующих отгонке ароматических, алкилароматических и гетероциклических УВ с близкими температурными областями кипения: 136 °С (алкилбензолы, пиридин), 164 °С (фенол, бензальдегид, бензофуран, бензонитрил, инден и др.), 272 °С (бензотиофен, хинолин, индол, нафталины, бифенил, флуорен, аценафтен и др.), а также область 320-350 °С (три- и тетрациклические УВ). В целом процесс отгонки и термической деструкции КУС экзотермический (рис. 1), лишь в области повышенных температур (525 и 675 °С) появляются два эндоэффекта, вероятно, связанные с выделением водорода при конденсации ароматических ядер.

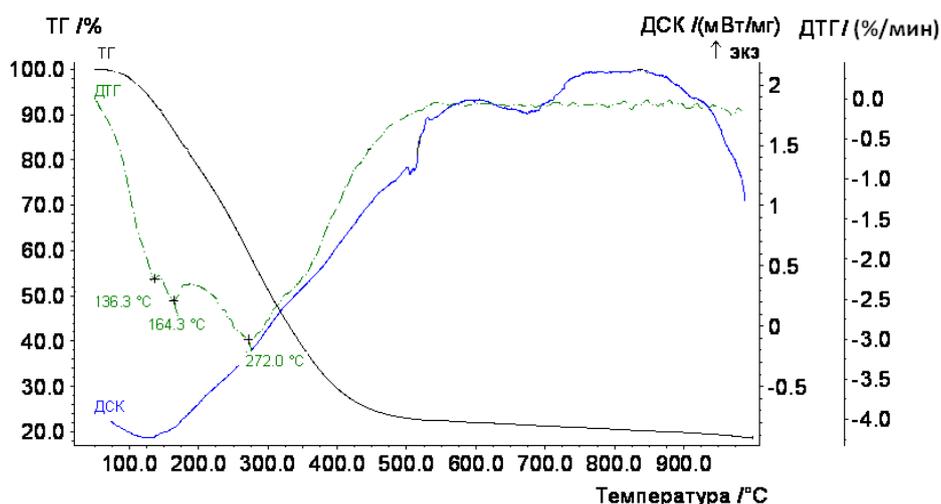


Рис. 1. Пример термограммы образца каменноугольной смолы.

Обработка КУС озono-кислородной смесью без использования растворителя способствует исчезновению на кривой ДТГ первого максимума скорости потери массы при 136 °С и появлению нового высокотемпературного максимума при 451 °С (табл. 1). Температура максимального газовыделения у озонированного образца КУС сдвигается в низкотемпературную область (на 16 °С), а скорость потери массы и общие потери массы при 600 и 1000 °С изменяются незначительно.

Образцу КУС, озонированному в среде бензола, характерны более выраженные изменения термогравиметрических параметров (табл. 1), что обусловлено более глубокими преобразованиями углеводородного состава КУС в условиях модифицирования. Для КУС, озонированной в среде бензола, наблюдается сужение профиля основного максимума скорости потери массы, сдвиг максимума в зону повышенных температур (на 27 °С), снижение максимальной скорости потери массы V_{max} (на 0,3 %) и общей потери массы Δm (на 8,8 %) (табл. 4). Наблюдаемые изменения хода процесса пиролиза КУС, вероятно, обусловлены образованием более высокомолекулярных кислородсодержащих соединений при озоноллизе смолы, а также полимеризацией модифицированных компонентов КУС в условиях повышения температуры [9], что подтверждается данными масс-спектрометрического анализа продуктов пиролиза (рис. 2).

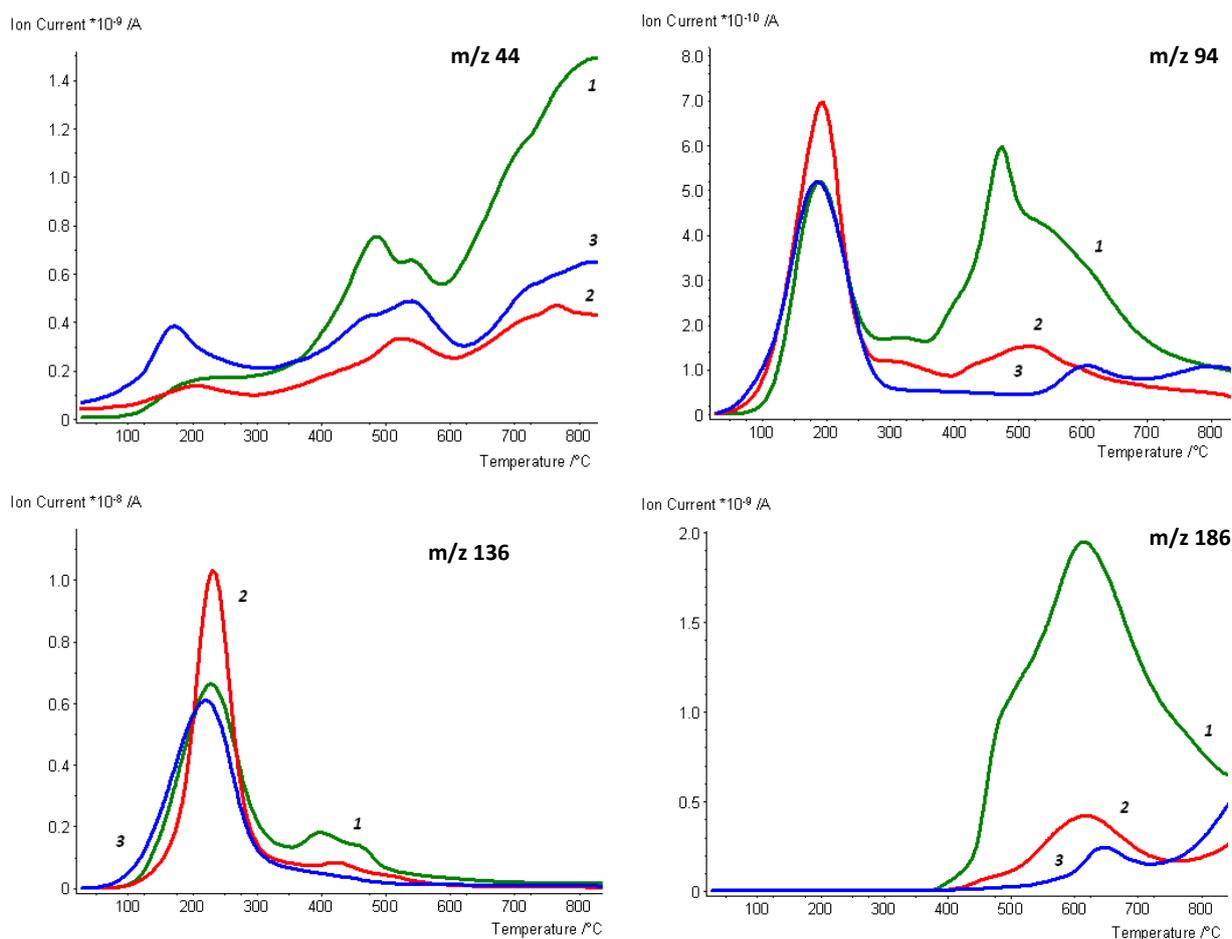


Рис. 2. Интенсивности выделения летучих продуктов с m/z 44 (CO_2), 94 (фенолы, гомологи бензола), 136 (биарены), 186 (триарены) в процессе пиролиза образцов КУС: исходного (1), озонированного без растворителя (2) и бензоле (3).

Так, для образца КУС, озонированного в среде бензола, в интервале 120-340 °С отмечается повышение интенсивности выделения CO₂ (m/z 44) – продукта декарбоксилирования бензолкарбоновых кислот. У образца КУС, озонированного без использования растворителя, в этой области температур возрастают интенсивности выделения фенола (m/z 76, 94), гомологов бензола (m/z 78, 80, 82 и т.д.) и нафталина (m/z 128, 132, 136 и т.д.). Для всех озонированных образцов КУС характерно снижение интенсивности выделения летучих полиароматических продуктов (m/z 172, 180, 186 и т.д.) в интервале термической деструкции КУС (400-800 °С) (рис. 2).

Таким образом, комплекс выполненных исследований дает основание полагать, что предварительная обработка КУС озоном способствует существенному снижению в ее составе полициклических аренов с числом колец 4 и более с преобразованием их в кислородсодержащие соединения и полимероподобные структуры с большим молекулярным весом, что способствует снижению канцерогенных свойств смолы. Следовательно, для получения органоводоугольного топлива с более экологичными свойствами в качестве предварительной стадии обработки смолы можно рекомендовать ее озонирование. Для улучшения вязкостных характеристик композиционного топлива предпочтительнее использовать озонированные бензольные растворы смолы.

Литература

1. Климов С.Л., Горлов Е.Г., Делягин Г.Н., Мохов В.Ф., Стрижко Ф.Н., Щанников А.Н., Якубсон Г.Г. Водугольное топливо и перспективы его использования в электро- и теплоэнергетике России. – М.: ФГУП ЦНИЭИуголь, 2001. – 104 с.
2. Малышев Ю.Н. Уголь и альтернативная экологически чистая энергетика. Общеэкономические аспекты. – М.: Изд-во Академии горных наук, 2000. – 96 с.
3. Горлов Е.Г. Композиционные водосодержащие топлива из углей и нефтепродуктов //Химия твердого топлива. 2004. №6. С. 50.
4. Хилько С.Л., Титов Е.В. Способ получения и реологические характеристики суспензионного топлива на основе бурого угля // Химия твердого топлива, 2001. №1. С. 78-87.
5. Мохов В.Ф., Горлов Е.Г., Головин Г.С. Угольно-углеводородные композиционные топлива из углей Кузбасса // Химия и природосберегающие технологии использования угля: Сб. трудов межд. конф. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – С. 69-71.
6. Камнева А.И., Королев Ю.Г. Лабораторный практикум по химии топлива. –М., 1968. -122 с.
7. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. – 322 с.
8. Эндрюс А., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. – М.: Химия, 1967. – 182 с.
9. Кекин Н.А., Титова В.И. Термическая обработка смол и пеков без участия низкомолекулярных веществ // Кокс и химия. 1990. № 4. С. 24.