

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМОБРИКЕТИРОВАНИЯ ТОРФА МЕТОДОМ ЭПР

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, С. Г. МАСЛОВ, Г. Ф. МОРОЗОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

При получении кускового топлива из торфа методом термобрикетиrowания необходим предварительный нагрев исходного материала до температур порядка $260\div 280^\circ\text{C}$. Указанные температуры сравнительно низки, однако изменение ряда показателей группового состава [1], выхода пиробитумов [2], функционального состава, пластичности [3] свидетельствует о том, что начальные стадии термической деструкции могут протекать достаточно глубоко.

Поскольку роль химических процессов в образовании прочной структуры термобрикета может оказаться заметной, нами сделана попытка оценить ее, используя метод электронного парамагнитного резонанса.

По вопросу о природе парамагнитных центров твердых горючих ископаемых и твердых остатков, их термической обработке в настоящее время нет единого мнения. Первые и многочисленные исследователи [4-8] объясняли парамагнетизм указанных материалов наличием свободных радикалов.

А. А. Берлин [9], а также Н. Н. Тихомирова с сотрудниками [10] видят причину не в разорванных химических связях, а в системе сопряженных связей ароматических конденсированных сеток. А. А. Сидоров, В. Ф. Ануфриенко [6, 7] объясняют наличие широкого сигнала в спектрах ЭПР образованием свободных радикалов, узкого — конденсированных ароматических систем. Н. К. Ларина с соавторами [11] относят парамагнетизм в твердых топливах на счет кислорода, связанного с ароматическим углеродом в группировках типа араксильной.

Ю. Б. Тютюнников с сотрудниками [12] обнаружили на кривой зависимости числа парамагнитных центров в углях от температуры их нагрева два характерных максимума при $250\text{—}300^\circ\text{C}$ и $550\text{—}650^\circ\text{C}$. Первый они связывают с наличием сопряженных связей, а второй — с образованием свободных радикалов, вследствие возникновения микротрещин при затвердевании пластической массы.

Не вдаваясь в дискуссию по данному вопросу, мы сочли возможным исходить при объяснении изменения парамагнетизма торфа при низких температурах нагрева из позиций существования свободных радикалов.

Во всяком случае, изменение концентрации парамагнитных центров связывается нами с определенными химическими превращениями

органического вещества торфа, следствием которых является повышение реакционной способности твердого остатка.

Образцы торфа (табл. 1) подвергались нагреванию до различных температур, а также выдерживались различное время при заданных температурах с последующим «замораживанием». Измерения проводились на радиоспектрометре РЭ-1301 с боковым эталоном $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученные результаты графически изображены на рис. 1, 2 и приведены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристика проб торфа

№ пробы	Степень разложения, %	Тип торфа	W^a , %	A^c , %	V^z , %
1	5	Фускум	8,96	1,85	76,44
2	20	Магелляникум	9,12	3,35	73,32
3	50	Осоковый низинный	8,12	4,02	69,16

Из рис. 1 видно, что с увеличением температуры нагрева количество ПЦ в торфе увеличивается, достигает при $275 \div 280^\circ\text{C}$ максимума

Таблица 2

Изменения количества парамагнитных центров в торфе при термобрикетировании

№ пробы торфа	Количество ПЦ в относительных единицах		
	исходный	торф нагретый	термобрикет
1	0,15	6,84	3,17
2	0,24	4,40	2,47
3	0,16	3,44	1,45

и начинает уменьшаться до $300 \div 310^\circ\text{C}$, а потом снова резко растет. Такую же закономерность установил Ю. Б. Тютюнников [12] для различных углей.

Интересно отметить, что температура максимумов накопления ПЦ совпадает (с учетом поправки на саморазогрев) с оптимальной температурой термобрикетиования торфа.

При нагревании торфа до температуры термобрикетиования происходит термическое разложение его составных частей и образуются свободные радикалы в жидких, газообразных и твердых продуктах пиролиза.

Первые два типа радикалов вследствие их высокой подвижности быстро реализуются. В твердом же остатке из-за наличия пространственных затруднений скорость образования свободных радикалов на отдельных температурных участках превышает скорость их реализации и происходит накопление активных частиц (рис. 1, табл. 2). При прессовании разогретой загрузки пространственные затруднения устраняются, растет число контактов, свободные радикалы реагируют между собой, образуя химические связи, и число их значительно уменьшается (табл. 2). Данный факт может служить прямым доказательством роли образования химических связей в создании прочной структуры термобрикета.

Результаты исследования кинетики изменения количества ПЦ в нагретом торфе (рис. 2) представляют собой кривые с максимумом, что характерно для последовательных реакций и хорошо совпадает с кривой изменения прочности термобрикетов в зависимости от времени выдержки нагретого торфа перед наложением давления [13].

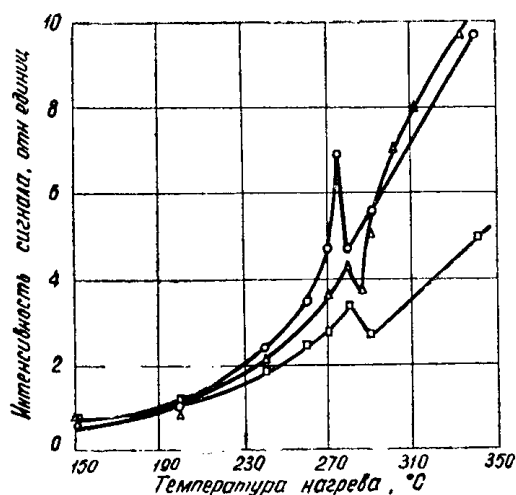


Рис. 1. Изменение количества парамагнитных центров в торфе при нагревании. 1 — \circ — торф 1; 2 — \triangle — торф 2; 3 — \bullet — торф 3

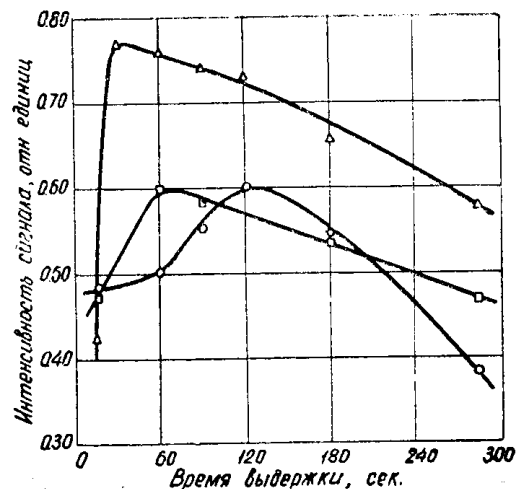


Рис. 2. Влияние времени выдержки нагретого торфа на содержание в нем парамагнитных центров. Температура нагрева: 1 — \bullet — 220°C; 2 — \circ — 250°C; 3 — \triangle — 280°C

Подсчитанные по видоизмененному уравнению Аррениуса [14] энергии активации образования ПЦ (табл. 3) колеблются от 6 до 20 ккал/моль. В этих же пределах лежит энергия активации, подсчитанная по кинетическим кривым выделения газа.

Оба последних факта говорят в пользу радикальной гипотезы возникновения ПЦ в твердых топливах при нагревании и промежуточном характере образующихся свободных радикалов, которые, по-видимому, возникают при отщеплении боковых функциональных групп, а также вследствие дезагрегации центральных молекул некоторых составных частей торфа.

В заключение нам бы хотелось поблагодарить доцента Ю. А. Захарова, любезно предоставившего возможность для снятия спектров ЭПР в своей лаборатории и инженера А. А. Васильева, выполнившего работу по снятию спектров.

Выводы

1. Показано, что нагреваемый торф имеет при 270÷280°C один из максимумов в содержании ПЦ.
2. Рассчитаны энергии активации образования ПЦ в торфе.
3. Дано заключение в пользу наличия химического взаимодействия в образовании прочной структуры термобрикета.

Таблица 3

Энергия активации образования парамагнитных центров в торфе

Интенсивность сигнала в относительных единицах	$E_{280-250}$ ккал/моль	$E_{250-220}$ ккал/моль
0,525	6,28	17,4
0,550	11,2	15,6
0,575	15,6	13,4
0,600	20,8	12,9

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Маслов, С. И. Смольянинов. Изв. ТПИ, Настоящий сборник.
 2. С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов. Изв. ТПИ, том 214 (в печати).
 3. В. Е. Раковский, Ф. А. Каганович, Е. А. Новичков. Химия пирогенных процессов. Изд-во АН БССР, Минск, 1959.
 4. Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев. ЖЭТФ, том 30, вып. 2, 272, 1956.
 5. Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев. Химия и технология топлив и масел. 2, 29, 1957.
 6. А. А. Сидоров, В. Ф. Ануфриенко. Изв. СО АН СССР, серия химических наук, 3, вып. 1, 155, 1966.
 7. А. А. Сидоров, В. Ф. Ануфриенко. Кинетика и катализ, том VII, вып. 6, 2060, 1966.
 8. Д. Инграм. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. Изд-во «Иностранная литература», М., 1961.
 9. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Колмансон, О. Г. Сельская. Высокомолекулярные соединения. Том. 1, вып. 9, 1361, 1959.
 10. Н. Н. Тихомирова, М. И. Маркин, И. В. Николаева, В. В. Воеводский. В сб. Проблемы кинетики и катализа. Изд-во АН СССР, М., 1960.
 11. Н. К. Ларина, Г. Н. Мешков, К. Т. Черканская, З. В. Григорьева, В. Н. Касаточкин. Химия твердого топлива, 2, 37, 1968.
 12. Ю. Б. Тютюнников, И. С. Ромоданов, Л. Г. Синизерова, А. В. Гребенчук. Химия твердого топлива, 4, 133, 1968.
 13. С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов. Изв. СО АН СССР, серия технических наук. 6, вып. 2, 112, 1964.
 14. Д. И. Орочко. Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив. Гостоптехиздат, М., 1951.
-