

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЛИГНИНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО КОМПЛЕКСА
ТОРФА

С.И. Смольянинов, Я.А. Белихмаер, В.М. Икрин

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Данное исследование подчинено общей цели – изучению кинетики термического разложения торфа. Пиролиз отдельных групп веществ, присутствующих в органической массе торфа, позволяет выяснить их роль в образовании продуктов термического разложения и тем самым глубже проникнуть в механизм деструкции торфа. Разложению подвергался лигнинно-целлюлозный комплекс, представляющий остаток торфа после извлечения из него битумов, водорастворимых и легкогидролизуемых, гуминовых кислот. В ряде исследований, проведенных для растительного остатка, дается общее представление о поведении этого комплекса до 550°C.

Первый период разложения, характеризующийся образованием большого количества окислов углерода и воды разложения, агторн работ [1–3] относят за счет разложения целлюлозы. Выше 250°C появляются газообразные углеводороды, деготь. Появление дегтя отмечено несколько позже, чем у других составных частей торфа. После 300°C интенсивность разложения заметно понижается, но при этой температуре появляется водород. Максимум образования дегтя приходится на 400°C. С дальнейшим подъемом температуры пиролиза увеличивается лишь выход водорода, интенсивность образования остальных компонентов газа понижается.

Проводились работы и по пиролизу отдельных препаратов целлюлозы и лигнина. Так, при карбонизации целлюлозы хлопка [4] до 500°C были выделены стадии пиролиза. До 150°C происходит выделение адсорбированной влаги, до 240°C – отщепление связанной воды. Далее процесс сопровождается термическим расщеплением некоторых связей $-C-O-$, $-C-C-$ с образованием большого количества окислов углерода и группировок, содержащих до 4 атомов углерода, а затем

наступает процесс ароматизации с образованием углеродистых полимеров со строением, напоминающим графит.

Разложение природного лигнина [5] приводит к его активации и деполимеризации, а при последующей термической обработке он реконденсируется. При перегонке лигнина, полученного осахариванием пихты Дугласа 0,5% серной кислотой, было получено 55,8% угля, 8,4% смолы, 18–19% – водорастворимых кислот и 10,3% газа.

Проведенный нами термический анализ позволил изучить динамику термического разложения лигнино-целлюлозного комплекса и образование компонентов газа в широком температурном интервале. На рис. I представлены кривые суммарной скорости разложения и образования углекислоты для образцов, приготовленных из низинного и верхового торфов. Характеристика образцов исследования представлена следующими данными для низинного торфа: W^a – 8,6%, A^c – 8,3%, C^T – 46,9%, H^T – 68%, O^T – 46,3%; для верхового торфа: W^a – 9,0%, A^c – 5,7%, C^T – 43,4%, H^T – 4,3%, O^T – 52,4%. Сопоставляя кривые суммарной скорости разложения для обоих образцов, мы наблюдаем наличие подобных реакций деструкции, температуры максимумов которых одинаковы. В случае верхового торфа они явно разделяются, а в случае низинного нет. Если учесть количественное соотношение

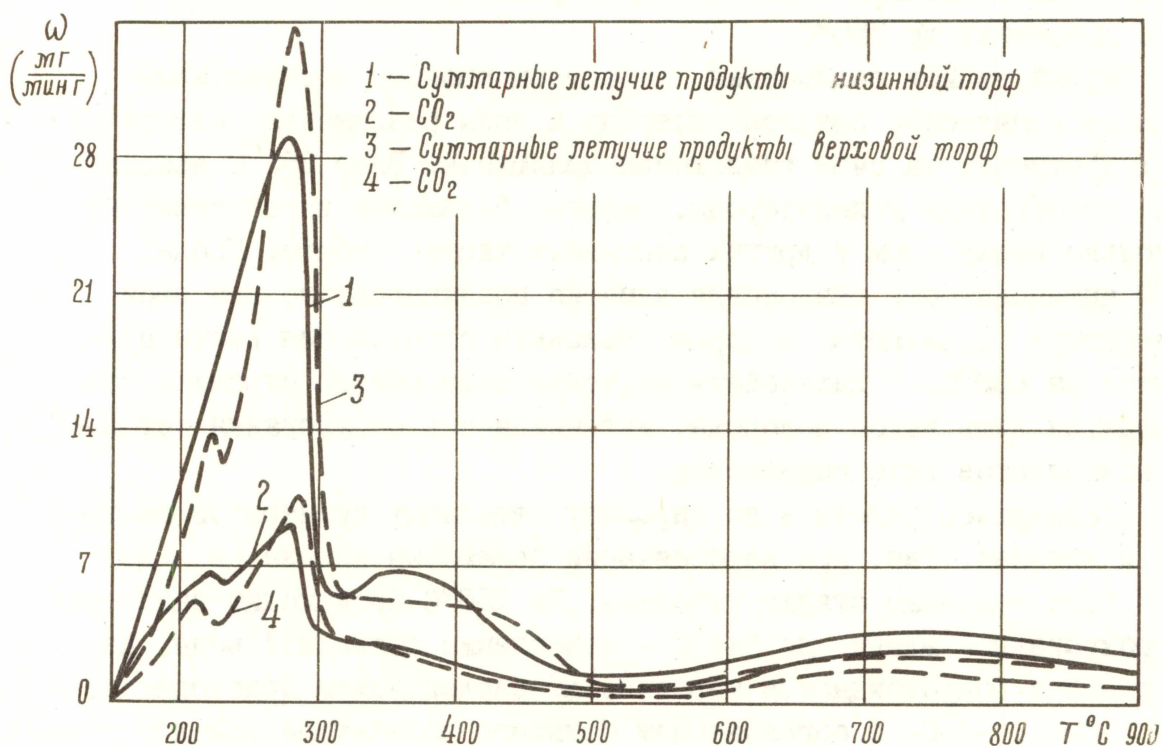


Рис. I. Динамика изменения суммарных скоростей разложения и образования углекислоты.

газообразных продуктов с общей потерей веса, то можно заметить, что основную долю продуктов в интервале температур 140–300°C представляет вода разложения, небольшое количество окислов углерода. Характерно, что интенсивность разложения образца из низинного торфа в данном интервале ниже, чем у образца верхового торфа. При более высоких температурах мы наблюдаем обратную картину, вероятно, вследствие присутствия большего количества лигнина в образце низинного торфа, термическая устойчивость которого выше. Подобное явление наблюдается и в количественном соотношении газообразных продуктов разложения (рис.2). Максимумы скоростей образования компонентов газа проявляются при следующих температурах: CO_2 –280°C, CO – 280, 720, 780°C, H_2 – 695°C, CH_4 –460°C. Такое соответствие максимумов скоростей образования для образцов обоих торфов свидетельствует о подобии в химической структуре, а следовательно, и об одинаковом механизме термической деструкции. Представление о выходах продуктов пиролиза до 550°C и 850°C дает табл. I

Таблица I

Выход продуктов пиролиза лигнино-целлюлозного комплекса

Образец	Продукты, % вес.			Газ пиролиза, % об.			
	твердые	жидкие	газообразные	CO_2	CO	H_2	CH_4
Лигнин+целлюлоза низинного торфа	<u>33,4</u> ^ж 23,0	<u>39,0</u> 39,6	<u>27,6</u> 37,5	<u>73,2</u> 66,0	<u>20,6</u> 26,0	<u>1,0</u> 4,5	<u>5,2</u> 3,5
Лигнин+целлюлоза верхового торфа	<u>35,1</u> 25,0	<u>39,4</u> 40,0	<u>25,5</u> 35,0	<u>76,3</u> 71,3	<u>17,8</u> 21,8	<u>0,7</u> 3,0	<u>5,3</u> 3,87

ж) числитель – выход продуктов до 550°C,
знаменатель – выход продуктов до 850°C.

Интересно отметить, что выходы продуктов пиролиза у обоих образцов почти не отличаются, хотя разные соотношения лигнина и целлюлозы предполагают большее различие в продуктах.

На всем температурном интервале нами проведена кинетическая

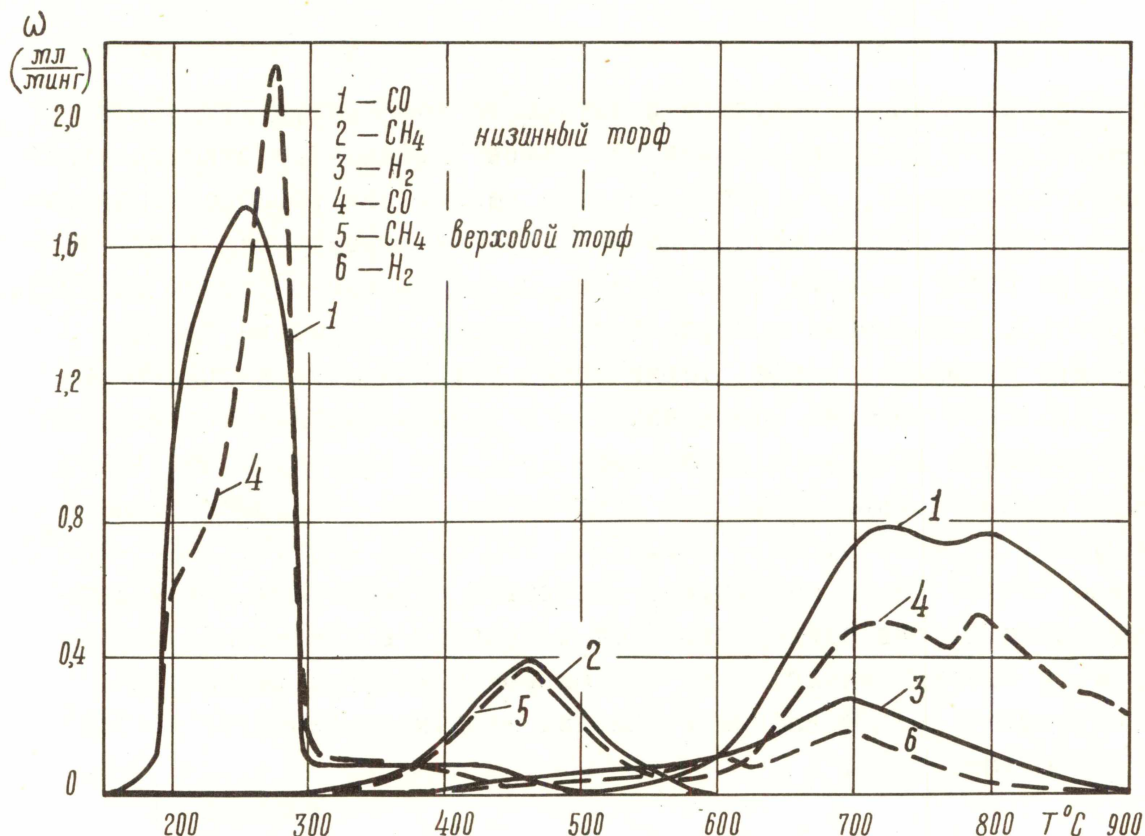


Рис. 2. Динамика изменения скоростей образования компонентов газа.

оценка процессов образования компонентов газа. Рассчитанные энергии активации для соответствующих процессов газообразования имеют следующие значения: CO₂ — 20–30 ккал/моль, CO — 20–50 ккал/моль, H₂ — 50–100 ккал/моль, CH₄ — 50–70 ккал/моль.

Определенные энергии активации одинаковых температурных интервалов имеют подобные значения для одинаковых компонентов газа, но разных образцов. Таким образом, соответствие температурных интервалов образования индивидуальных компонентов газа и кинетических параметров процесса разложения свидетельствуют о наличии подобных стадий разложения для образцов разных торфов, а следовательно, и подобного механизма деструкции.

Л и т е р а т у р а

1. Б.И.Иванов. ХТТ, т.5, вып.9–10, "Наука", 1934, стр.754.
2. М.М.Журавлев. ХТТ, т.7, вып.4, "Наука", 1936, стр. 328.
3. Е.И.Казаков. Изв. АН СССР, о.т.н., №8, 1949, стр. 152.
4. M.M.Tang, R.Bakon. "Carbon", 1964, 2, № 3, стр. 211–220. Цит. по РЖХ, 1965, 24П11.
5. Ф.Э.Браунс, Д.А.Браунс. Химия лигнина.М., "Лесная промышленность", 1964.