

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТОРФА ПО ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. И. ЛОЗБИН, В. М. ИКРИН, Я. А. БЕЛИХМАЕР

(Представлена органической секцией научно-методического семинара
химико-технологического факультета)

Изучение кинетики и механизма термической деструкции топлива наиболее эффективно при использовании комплекса экспериментальных данных, получаемых различными методами.

Нами на комбинированной дериватографической установке [1] исследовался процесс пиролиза различных торфов. При постоянной скорости нагрева (5 град./мин.) определялись в зависимости от температуры: общая потеря веса (ТГ), скорость потери веса (ДТГ), дифференциальная термографическая кривая (ДТА), скорости выделения отдельных компонентов газа, а также ряд кинетических параметров процесса в соответствии с разработанными нами методиками [2]. Исследованию подвергались 30 различных торфов месторождений Западной Сибири. Использованные пробы охарактеризованы данными табл. 1.

Таблица 1

Характеристика торфов

№ п. п.	Вид торфа	Степень разложения, %	Аналитическая влага, %	Зольность на сухую массу, %	Выход летучих на горючую массу, %
1	2	3	4	5	6
1	Осоковый низинный	35	9,75	7,83	71,41
2	Осоковый низинный	45	8,75	12,33	68,44
3	Фускум	5	9,08	2,04	77,37
4	Медиум	25	7,91	6,01	74,68
5	Фускум	5	8,96	1,85	76,44
6	Медиум	20	9,12	3,35	73,32
7	Ангустифолиум	15	8,48	1,97	78,35
8	Пушице-сфагновый	55	8,09	3,67	72,34
9	Фускум	5	9,39	2,44	76,52
10	Осоковый низинный	50	8,12	4,02	69,16
11	Осоковый-сфагновый низинный	25	10,50	5,30	74,50
12	—	45	9,60	11,80	66,80
13	Сфагновый мочажинный	5	9,80	3,30	76,70
14	—	10	11,00	2,70	76,10
15	Осоковый низинный	35	11,10	7,61	72,20
16	—	35	11,80	8,10	73,10
17	Древесно-осоковый	25	12,80	5,70	71,70
18	Осоковый низинный	40	10,25	5,70	71,00

1	2	3	4	5	6
19	Сфагновый мочажинный	10	11,50	3,90	75,10
20	Медиум	25	9,43	4,60	71,60
21	Сфагновый мочажинный	10	9,80	4,00	76,80
22	Комплексный верховой	15	10,40	3,80	76,10
23	Сфагновый мочажинный	5	8,56	4,60	80,30
24	—	10	9,58	3,30	74,90
25	—	5	9,90	3,50	76,00
26	—	10	10,47	2,30	74,60
27	Фускум	5	10,00	3,40	76,70
28	Осоковый-сфагновый низинный	45	9,10	5,70	70,20
29	Осоковый низинный	35	11,11	8,70	68,42
30	Комплексный верховой	20	10,70	2,92	72,00

На дериватограмме торфа отчетливо различается несколько этапов термического разложения торфа, характеризующихся отдельными пиками на кривой ДТГ и соответствующими экстремумами на кривой ДТА. Первый максимум на кривой ДТГ отвечает выделению воды, последующие — разложению органической части торфа.

Все исследования торфа дали аналогичные дериватограммы, различающиеся, однако, по абсолютным значениям характерных точек. На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные данные и некоторые рассчитанные кинетические параметры в зависимости от степени разложения тор-

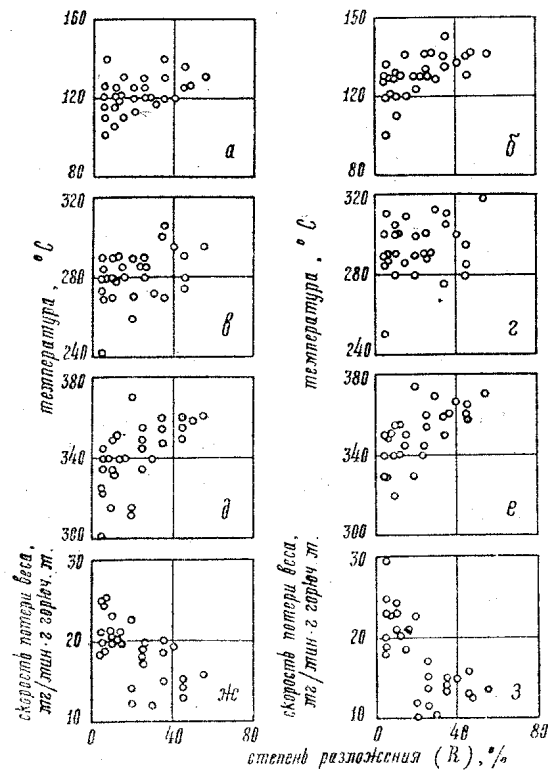


Рис. 1. Зависимость характеристических точек дериватограмм от степени разложения торфа. Температуры максимумов скоростей потери веса и соответствующие им экстремумы ДТА: а) выделение влаги, ДТГ, б) то же, ДТА, в) 1-й пик разложения, ДТГ, г) то же, ДТА, д) 2-й пик разложения, ДТГ, е) то же, ДТА, ж) скорость потери веса в 1-м пике, з) то же, во 2-м пике.

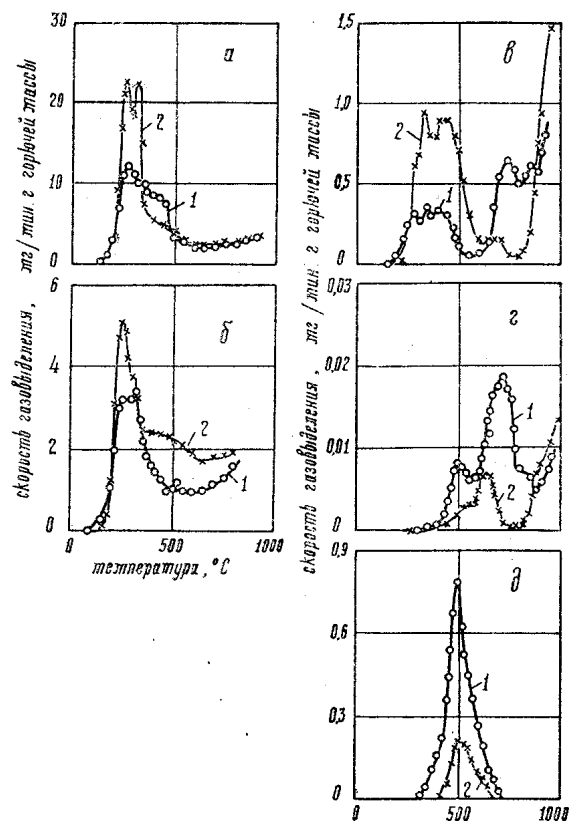


Рис. 2. Изменение скорости, выделение газа в зависимости от температуры пиролиза торфа: а) — общая потеря веса; б) — выделение углекислоты; в) — выделение окиси углерода; г) — выделение водорода; д) — выделение метана. 1 — торф, проба 29, 2 — проба 30 (табл. 1).

фа, аналогичные зависимости обнаруживаются и от выхода летучих веществ и других характеристик торфа. Температурные интервалы, в которых определяется выход летучих веществ для 1-го пика разложения, лежат в пределах $160 \div 210 - 260 \div 340^\circ\text{C}$, для 2-го — $260 \div 340 - 315 \div 400^\circ\text{C}$, а пределы третьего периода — $315 \div 400 - 480 \div 550^\circ\text{C}$. Приведенные на рисунках данные наглядно демонстрируют как пределы изменения определенных параметров, так и наличие связи их с химическим составом торфа и, по-видимому, могут быть использованы для установления более строгой корреляционной зависимости.

Интересно отметить, что процесс выделения влаги для всех испытанных торфов формально, но достаточно точно, следует уравнению второго порядка (до максимума выделяется половина содержащейся в торфе влаги), а порядок реакций термического разложения органического вещества торфа, приближенно рассчитанный по изолированному первому пику, близок к единице.

Следует заметить, что в соответствии с работами В. Е. Раковского и В. А. Филимонова [3, 4] в первом пике с поглощением тепла протекают и реакции распада органического вещества. Несколько ниже этот момент будет разобран дополнительно.

На рис. 3 для двух образцов торфа представлены кривые скоростей выделения отдельных компонентов газа. Настоящие данные наиболее

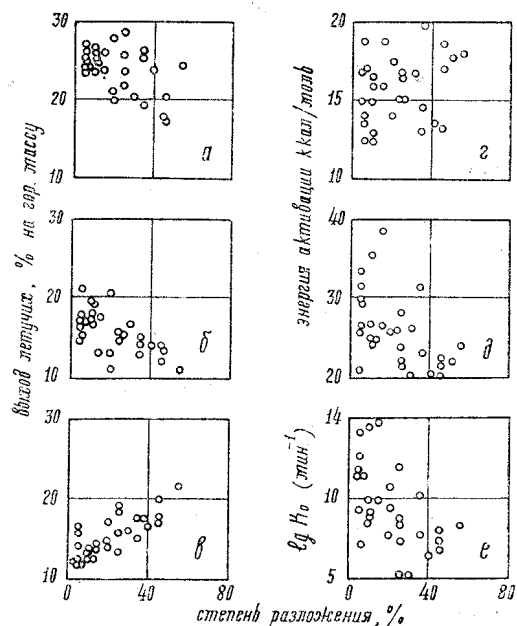


Рис. 3. Выход летучих веществ в разных температурных интервалах (а — в интервале 1-го пика, б — 2-го пика, в — на третьем этапе (до 410—550° С) и кинетические параметры процесса, г — выделение влаги, д, е — 1-й пик разложения) тирозина торфа в зависимости от степени его разложения.

ярко показывают ступенчатый характер разложения органического вещества торфа, а их специфический для каждого представителя газа вид, достаточно строгие и узкие температурные интервалы максимумов выделения независимо от вида торфа свидетельствуют, вероятнее всего, о том, что в этих интервалах протекают однотипные реакции.

Определение кинетических параметров по кривым газовыделения для нескольких торфов, включая и те данные, которые приведены на рис. 3, показало, что для реакции образования CO_2 (рассчитано по первому пику) порядок реакции близок к первому, энергия активации лежит в пределах 16—25 ккал/моль, а K_0 порядка 10^5 — 10^9 мин⁻¹, причем имеется несомненная связь с составом торфа, отвечающая закономерностям, выявленным из рис. 1 и 2.

Порядок реакций, приводящих к образованию CO (по первому пику), близок к единице или меньше, энергия активации составляет 15—20 ккал/моль, а константа скорости 10^5 — 10^7 мин⁻¹. Выделение водорода в первом пике отвечает формально второму порядку реакции, а во втором пике ближе к первому. Энергии активации соответственно составляют 36—40 и 30—47 ккал/моль, а K_0 — 10^8 — 10^9 и 10^5 — 10^{10} .

Для реакции образования метана $n \approx 2$, $E = 29$ —41 ккал/моль, $K_0 = 10^6$ — 10^9 мин⁻¹.

Таким образом, с учетом данных по динамике газовыделения, и принимая во внимание упомянутые работы В. Е. Раковского и В. А. Филимонова, можно полагать, что первый максимум на кривой ДТГ отвечает сумме процессов десорбции гигроскопической влаги и протеканию реакций дегидратации органических соединений. Кроме того, в этом интервале разложение водорастворимых и легкогидролизуемых веществ протекает со значительным выделением углекислоты. В некоторых опытах можно заметить, что соответствующий пик ДТА является сложным.

К моменту второго максимума (первый пик разложения) в наибольшей степени развиваются реакции декарбоксилирования, которые вначале протекают с отрицательным тепловым эффектом, а затем общий эффект пиролиза торфа становится положительным.

Начиная примерно с 400°C развиваются реакции крекинга, сопровождающиеся сильным поглощением тепла, что обуславливает максимум выделения метана и первый пик водорода при 500°C. К этому моменту выделение CO₂ и первый этап образования CO в основном заканчивается. Второй пик водорода (650—700°C), по-видимому, отвечает реакции уплотнения, идущим с выделением тепла и приводящим к формированию структуры полукокса, следствием этих реакций является и выделение окиси углерода. И, наконец, при температуре выше 800°C развиваются реакции уплотнения в твердой фазе с выделением водорода и окиси углерода, при этом образуется некоторое количество CO₂ и совершенно отсутствует метан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смольянинов С. И., Лозбин В. И., Белихмаер Я. А., Икрин В. М. Комплексная установка для изучения пиролиза твердых топлив. Изв. ТПИ, т. 233, 1974, с. 37—40.
2. Смольянинов С. И., Лозбин В. И., Икрин В. М., Белихмаер Я. А. Определение кинетических параметров процесса термического разложения топлива по дериватографическим данным. Настоящий том.
3. Филимонов В. А., Раковский В. Е. Тепловые эффекты и механизм реакций термического разложения торфа в различных температурных интервалах. Сб. «Химия и химическая технология». (Тр. КПИ, т. III), М., «Недра», 1967, стр. 301—302.
4. Раковский В. Е., Филимонов В. А. Механизм реакций термической деструкции кислородосодержащих компонентов топлив. Там же, стр. 302—311.