

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТОРФА

В. И. ЛОЗБИН, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Одним из наиболее характерных показателей процесса термического разложения топлив является динамика изменения вещества под действием температуры. Обычно в таких исследованиях процесс характеризуют по скорости выделения газа или изменения веса вещества путем непрерывного взвешивания образца. Но при этом трудно представить полную картину термического разложения топлива, так как мы ничего не знаем о теплофизических изменениях [1], происходящих в веществе при нагревании.

С другой стороны, при термографическом исследовании процессов термического разложения твердых горючих ископаемых появляется возможность исследования теплот реакций, происходящих при пиролизе топлива [2—5], но затруднительно определить термогравиметрическую характеристику при исследовании твердых топлив. Подобного рода затруднения были преодолены с разработкой нового метода анализа твердых веществ — дериватографии.

Нами проводились дериватографические исследования торфов Васюганского месторождения с целью изучить влияние ботанического и группового состава на характер термического разложения торфов.

Исследования проводились на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. В качестве эталона брали прокаленную при 1200°C окись алюминия, скорость нагрева 5°/мин., чувствительность: ДТА — 1/5, ДТГ — 1/3, ТГ — 500 мг, T — 900°C. Исследования проводились в атмосфере азота, очищенного от кислорода.

Для изучения влияния ботанического состава торфа на характер термического разложения имеющиеся образцы торфа были нами классифицированы на 4 основных типа: осоковые, сфагнум балтикум, сфагнум фускум и сфагнум магелляникум.

Термическое разложение торфов при нагревании характеризуется наличием на кривой ДТГ трех максимумов скоростей выделения летучих в интервалах температур 100—180°, 200—300°C, 310—400°C. Сложный характер кривой ДТГ объясняется ступенчатым пиролизом органической массы торфа.

Сравнение экстремальных значений температур термического разложения на кривых ДТА показывает, что наибольшую термическую устойчивость имеют низинные торфа, наименьшую — верховые. При этом видна связь между ботаническим составом и характером термического разложения:

а) для торфов типа сфагнум магелляникум и осоковых с увеличением количества основного компонента термостойкость уменьшается;
 б) для торфов типа сфагнум балтикум и сфагнум фускум с увеличением содержания основного компонента увеличивается термостойкость и выход кокса;

в) термостойкость торфа типа сфагнум фускум выше, чем сфагнум магелляникум и сфагнум балтикум, с увеличением в торфе сфагнум фускум термостойкость торфа увеличивается.

Рассмотрим влияние группового состава торфа (битумов, гуминовых кислот, воднорастворимых и легкогидролизуемых, негидролизуемых) на ход кривых ДТА. Перечисленные выше компоненты извлекались по методике группового состава торфов и растений. Характер термического разложения изучался путем дериватографических исследований как отдельных компонентов группового состава, так и снятием дериватограмм остатка после выделения той или иной группы веществ.

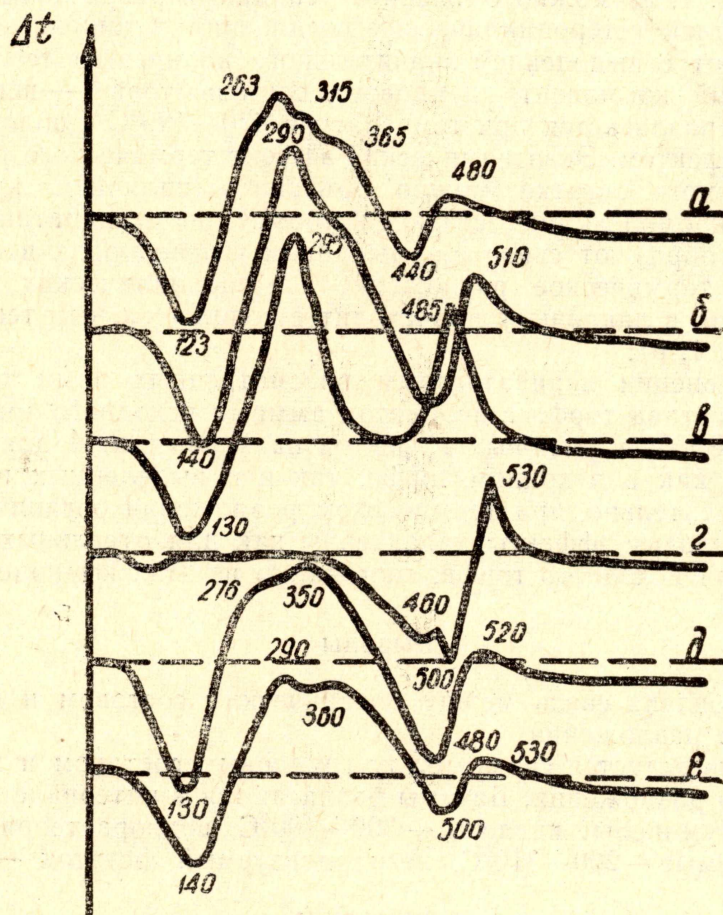


Рис. 1. Термограммы компонентов группового состава торфа: а — торф исходный, проба 6В, б — торф без гуминовых кислот, в — торф без битумов и гуминовых кислот, г — битумы из торфа 6В, д — гуминовые кислоты из битумного торфа, е — гуминовые кислоты из эндбитумного торфа. Цифры у кривых — температуры тепловых эффектов на кривых ДТА

Последовательное извлечение компонентов группового состава и дериватографические исследования проводились для торфа 6В. Полученные экспериментальные данные (рис. 1) будем излагать в порядке извлечения компонентов группового состава.

Термическое разложение битумов начинается при температуре 340°C, максимум термического разложения наблюдается при температуре 500°C (эндотермический эффект на кривой *ДТА*) (рис. 1, *г*). Отрицательный тепловой эффект реакций пиролиза битумов, по-видимому, обуславливается протеканием реакций декарбоксилирования [7].

Гуминовые кислоты разлагаются в интервале температур (рис. 1, *д, е*) 300—400°C с суммарным положительным тепловым эффектом. Этот положительный тепловой эффект, на наш взгляд, можно объяснить наличием в гуминовых кислотах связей гетероциклического характера, при разрыве которых под действием высокой температуры выделяется значительное количество тепла.

Воднорастворимые и легкогидролизуемые соединения представлены в торфе углеводородами, главным образом моно-, ди- и полиозами. Термическое разложение этих соединений начинается при температуре 240—310°C, а положительный тепловой эффект в этом интервале температур (рис. 1, *в*) можно объяснить реакциями разрыва гетероциклов и изомеризацией гетероциклических соединений в линейные [7], которые протекают с выделением значительного количества тепла.

Последний компонент группового состава торфа — негидролизуемый остаток разлагается при температуре 470—490°C с положительным тепловым эффектом. Экзотермический эффект термического разложения негидролизуемого остатка можно объяснить наличием кислородных связей в макромолекулах остатка, которые при дегидратации за счет гидроксильных образуют связи с замыканием углеводорода в гетероцикл. Дальнейшее термическое разложение гетероциклических соединений (изомеризация в линейные) происходит с положительным тепловым эффектом (рис. 1, *в*).

При сравнении дериватограмм рассмотренных нами компонентов группового состава торфа с дериватограммами исходного торфа наблюдается соответствие тепловых эффектов на кривых *ДТА* для отдельных компонентов как в исходном торфе, так и в выделенных группах веществ. Следовательно, при термическом разложении органической массы торфа тепловые эффекты характерны как для отдельных компонентов, так и для исходного торфа, состоящего из этих компонентов.

Выводы

1. Установлена связь между ботаническим составом и характером термического разложения.
2. Подтверждается связь между групповым составом и характером термического разложения. Битумы разлагаются в интервале температур 340—500°C, гуминовые кислоты — 300—400°C, воднорастворимые и легкогидролизуемые — 200—310°C, негидролизуемый остаток — 460—500°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа, М., 1964.
2. П. И. Канавец, В. И. Черных, К. И. Чибисова. Комплексное термографическое изучение процесса термического разложения каменных углей и офлюсованных рудно-топливных гранул. Труды Второго совещания по термографии, Казань, Изд. АН СССР, 1961.
3. В. А. Филимонов, В. Е. Раковский. Экзо- и эндотермические реакции при деструкции торфа. ИФЖ, т. 4, № 3, 1961.
4. Исследования в области торфа и сапропеля. Изд. АН Латвийской ССР, 1958.
5. Х. А. Исхаков. Применение термографии при исследовании твердых топлив. Автореферат, Алма-Ата, 1961.
6. Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Дериватография, Будапешт, 1964.
7. В. А. Филимонов, В. Е. Раковский. Термографическое изучение процессов термического разложения торфа. Сб. «Химия и генезис торфа и сапропелей», Минск, 1962.