

ИССЛЕДОВАНИЕ СМОЛЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТОРФОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г. И. КРАВЦОВА, К. К. СТРАМКОВСКАЯ, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ,
Л. В. ТЕРЕХОВА, В. П. БАЩОРИНА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Комплексное металл-энерго-химическое использование торфа позволит получить наряду с металлом и газом большое количество смолы.

Нами исследовалась опытная смола, полученная при термическом разложении торфа в процессе экспериментальной плавки в крупной лабораторной шахтной печи на шихте, содержащей торфорудные формовки (с соотношением углерода к железу 1,82) в количестве 65% по весу и 35% каменноугольного кокса. Наряду с опытной исследована смола полукоксования торфа. Полукоксование торфа проводилось в лабораторной установке при нагреве 5° С в минуту до конечной температуры — 550° С.

Характеристика исследуемых смол приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика смол

Показатели	С м о л а	
	опытная	полукоксо- вания
Содержание воды, %	14,20	42,20
Зольность, %	31,40	0,50
Групповой состав, % на безводную и беззольную смолу		
Воски	1,84	3,60
Пиридиновые основания	2,65	2,90
Карбоновые кислоты	2,80	2,70
Фенолы	17,70	20,50
Нейтральные масла	33,20	54,77
В том числе:		
растворимые в петролейном эфире	18,10	38,38
растворимые в бензоле (асфальтены)	15,10	16,39
Карбониды, растворимые в хлороформе	9,00	1,31
Карбониды, не растворимые в хлороформе	28,90	4,99
Фракционный состав, % вес на безводную и беззольную смолу		
до 170° С	5,48	15,70
170—200	7,06	6,00
200—230	20,60	17,60
230—270	14,88	16,40
270—300	10,26	17,70
300—330	13,28	8,90
330	28,36	17,60
потери	0,08	0,07

Анализируя полученные результаты, отмечаем значительное отличие сравниваемых смол по физико-химическим характеристикам, фракционному и групповому составам. Эти данные указывают на более тяжелый характер опытной смолы.

Нейтральные масла, выделенные из смол, подвергнуты подробному исследованию адсорбционной хроматографией с привлечением ИК- и УФ-спектроскопии.

Адсорбционное разделение осуществлено на силикагеле АСК крупностью 160 меш. в колонке, высотой 2,8 м и диаметром 35 мм. Вещества элюировались: петролейным эфиром, смесью петролейного эфира с бензолом в различных соотношениях (90 : 10; 80 : 20; 50 : 50), бензолом, смесью бензола со спиртом (95 : 5; 80 : 20; 50 : 50), этиловым спиртом, ацетоном. По показателю преломления полученные фракции скомпонованы в группы. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Приведенные данные показывают, что в состав нейтральных масел входят: 1) метано-нафтеновые углеводороды — 17,3% для торфяной полукоксовой смолы и 9,05% для опытной;

2) ароматические углеводороды — соответственно 37,30% и 28,70;

3) кислородсодержащие соединения — 30,60% для смолы полукоксования торфа и 45,70% для опытной смолы.

Для всех выделенных адсорбционной хроматографией групп сняты ИК- и УФ-спектры.

Инфракрасные спектры снимались на двухлучевом спектрофотометре IR-10 непосредственно для исходных веществ и их растворов. С помощью картотеки молекулярных спектров [1] и других литературных источников [2, 3] осуществлена их качественная интерпретация и для некоторых функциональных групп на основе закона Бугера-Бера-Ламберта рассчитано их количественное содержание. Некоторые данные этих исследований приведены в табл. 3. Проведенная работа в этом направ-

Таблица 3

Некоторые данные по ИК-спектрам исследованных групп

Наименование групп	Длина волны (см ⁻¹)	Природа смолы					
		смола полукоксования			опытная смола		
		Σ	(—CH ₂ —) [2]	(—CH ₂ —) [3]	Σ	(CH ₂ —) [2]	(CH ₂ —) [3]
Метано-нафтеновые углеводороды	725	57,6	20—21	20	73,2	24	25
	1472	243,3	24	30	255,3	26	31
	1380	105,0	—	—	117,0	—	—
	1650	36,0	—	—	20,0	—	—
	3090	18,0	—	—	18,0	—	—
1-я группа ароматических	1380	44	—	—	—	—	—
	1467	200	—	—	—	—	—
	725	20	—	6	—	—	—
2-я группа ароматических	725	20	—	—	—	—	—
	1380	98	—	—	—	—	—
	1467	190	—	—	—	—	—
3-я группа ароматических	725	36	—	12	—	—	—
	1380	85	—	—	—	—	—
	1467	204	—	—	—	—	—

лении позволила установить, что парафино-нафтеновые углеводороды представлены в основном парафинами и олефинами нормального строения с максимальной длиной цепи (—CH₂—)=20—25 для смолы полукоксования торфа и (—CH₂—)=30—31 для опытной смолы.

Ароматические соединения исследуемых смол являются алкилированной ароматикой с длиной замещающих групп (—CH₂—)=6—12.

Характеристика продуктов хроматографического разделения нейтральной части смол

Наименование	Молекулярный вес	Плотность	Показатель преломлен.	Элементарный состав			Формула			Выход в % на	
				% С	% Н	% О	эмпирическая	гомологическая	н с	нейтральн. часть	смолу
О п ы т н а я с м о л а											
Метано-нафленовые	278,5	0,8455	1,482	85,61	12,65	1,74	$C_{19,8}H_{34,9}O_{0,3}$	$C_{11}H_{21}-4,7$	1,9	100,00	33,2
1-я гр. ароматических	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,05	3,02
2-я гр. ароматических	208	—	1,544	88,34	9,07	2,59	$C_{15,3}H_{18,9}O_{0,35}$	$C_{11}H_{21}-11,7$	1,3	6,52	2,16
3-я гр. ароматических	220	0,9314	1,560	86,90	8,90	4,20	$C_{15,8}H_{19,5}O_{0,58}$	$C_{11}H_{21}-11,1$	1,3	5,72	1,90
4-я гр. ароматических	232	0,9632	1,683	82,32	8,40	9,28	$C_{16,3}H_{18,9}O_{1,4}$	$C_{11}H_{21}-13,7$	1,1	6,46	2,15
Кислородсодержащие	248	1,081	—	82,12	8,01	28,80	$C_{14,2}H_{15,0}O_{4,9}$	$C_{11}H_{21}-13,3$	1,06	10,00	3,32
Межповерх. смолы и потери	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45,70	15,15
										16,55	5,40
С м о л а п о л у к о к с о в а н и я											
Метано-нафленовые	189	0,8325	1,4687	86,80	12,60	0,50	$C_{13,8}H_{24,0}O_{0,06}$	$C_{11}H_{21}-3,61$	1,9	100,00	55,14
1-я гр. ароматических	204	0,8806	1,5038	86,49	12,01	1,50	$C_{14,1}H_{24,4}O_{0,2}$	$C_{11}H_{21}-3,8$	1,7	17,3	9,27
2-я гр. ароматических	197,4	0,9013	1,5342	86,30	9,80	2,90	$C_{13,7}H_{19,3}O_{0,62}$	$C_{11}H_{21}-8,1$	1,4	14,79	7,68
3-я гр. ароматических	216,2	0,9144	1,5547	86,98	8,50	4,52	$C_{15,6}H_{18,2}O_{0,9}$	$C_{11}H_{21}-0,9$	1,2	0,84	0,45
4-я гр. ароматических	226,4	0,929	1,6720	83,59	8,90	9,51	$C_{16,0}H_{19,4}O_{1,2}$	$C_{11}H_{21}-12,6$	1,1	10,66	5,67
Кислородсодержащие	243,5	1,050	—	79,04	8,06	12,90	$C_{15,7}H_{19,1}O_{2,6}$	$C_{11}H_{21}-22,3$	1,2	12,30	6,55
Межповерхностные смолы и потери	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30,60	16,55
										14,80	8,00

Кислородсодержащие соединения представлены также алкилированной ароматикой, но в качестве заместителя превалирует карбонильная группа.

УФ-спектры получены на спектрофотометре SP-700. Для снятых спектров рассчитаны молекулярные коэффициенты погашения. Характеристика ультрафиолетовых спектров приведена в табл. 4.

Совместный анализ данных по физико-химическим показателям, гомологическим формулам (табл. 2), ИК- и УФ-спектрам (табл. 3, 4) позволяет сделать вывод о том, что первая группа ароматических пред-

Таблица 4

Характеристика ультрафиолетовых спектров исследованных групп

Наименование групп	Коэффициенты погашения при длине волны				
	207	200-225	230	256	278
Смола полукоксования торфа					
Метано-нафтеновые углеводороды	—	$3,7 \cdot 10^3$	—	400	
1-я группа ароматических	$9,75 \cdot 10^3$	$8,375 \cdot 10^3$	—	$2,7 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$
2-я группа ароматических	—	$2,8 \cdot 10^4$	—	$0,26 \cdot 10^4$	—
3-я группа ароматических	—	—	$2,2 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$	$0,5 \cdot 10^4$
4-я группа ароматических	—	—	$7,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$
Кислородсодержащие	Отсутствие спектра				
Опытная смола					
Метано-нафтеновые углеводороды	—	$3,0 \cdot 10^3$	—	—	—
1-я группа ароматических	Спектр не снимался				
2-я группа ароматических	$1,7 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	—	$1,0 \cdot 10^4$	$3,75 \cdot 10^3$
3-я группа ароматических	—	$1,3 \cdot 10^4$	—	$1,3 \cdot 10^4$	—
Кислородсодержащие	—	$2,2 \cdot 10^4$	—	$2,0 \cdot 10^4$	—
4-я группа ароматических	Отсутствие спектра				

ставлена алкилированной одноядерной ароматикой, вторая — преимущественно бициклическими ароматическими углеводородами, в последующих преобладают три- и полициклические соединения. Кислородсодержащие соединения представляют собой конденсированные структуры с наличием карбонильной группы (альдегидной и кетонной).

Выводы

1. Проведено исследование опытной смолы, полученной в процессе доменной плавки на торфо-рудных материалах, и полукоксовой торфяной смолы.

2. Показано, что опытная смола является более тяжелой, чем смола полукоксования торфа.

3. Методом адсорбционной хроматографии в сочетании с ИК- и УФ-спектроскопией осуществлено детальное исследование нейтральных масел, выделенных из смол.

4. Показано, что в состав нейтральных масел входят: парафинонафтеновые углеводороды, ароматические и кислородсодержащие соединения, причем последние составляют значительную часть.

5. Выяснено, что парафино-нафтеновые углеводороды представлены в основном парафинами и олефинами с максимальной длиной цепи $(-\text{CH}_2-)=20-24$ для смолы полукоксования и $(-\text{CH}_2-)=30-31$ для опытной, ароматические углеводороды — алкилированной одноядерной, бициклической и полициклической ароматикой, кислородсодержащие соединения — конденсированными структурами с наличием карбонильной группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Documentation of Molecular Spectroscopy, Butterworth, Verlag Chemie.
2. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд-во «Мир», М., 1965.
3. А. Дункан, В. Горди, Норман, Джонс, Ф. Матсен, К. Сандорфи, В. Вест. Применение спектроскопии в химии. ИЛ, М., 1959.