

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ГРУППОВОГО СОСТАВА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТОРФА

В. И. ЛОЗБИН, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. П. КУДИНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Теория термического разложения твердых веществ в настоящее время разработана довольно широко. Определение кинетических параметров распада различных неорганических и индивидуальных органических соединений не представляет особых затруднений. Но наиболее узким местом в этом отношении является процесс пиролиза твердых горючих ископаемых, несмотря на то, что термическая переработка топлив ведется уже более ста лет. Это объясняется сложностью строения элементарных структурных единиц твердых топлив и протеканием большого числа последовательно-параллельных реакций в узком интервале температур при термическом распаде [1].

В то время, как кинетика термического разложения твердых топлив при скоростном нагреве в основных чертах выяснена в работах З. Ф. Чуханова с сотрудниками [2], изучение кинетики пиролиза топлив с использованием медленного нагрева стало возможным лишь с появлением термовесов с программированным нагревом образца и с записью скорости изменения веса (термовесы фирмы «Stanton», дериватограф и т. д.).

Целью настоящей работы было выяснение кинетики термического разложения торфа и определение влияния группового состава на процесс пиролиза исходного торфа. В многочисленных исследованиях по термическому разложению торфа авторы приводят интервалы температур распада отдельных компонентов группового состава [3—4]. В. Е. Раковским [4] с помощью термографического метода выяснены максимумы, характерные для разложения битумов, воднорастворимых и легкогидролизующихся гуминовых кислот и негидролизующего остатка, которые проявляются на термограмме исходного торфа. По изучению же скорости разложения отдельных компонентов группового состава торфа и влияния этих компонентов на скорость разложения торфа работ не опубликовано.

Исследование проводилось на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей, в среде азота. Скорость нагрева — 5 град/мин; чувствительность: $T-600^{\circ}\text{C}$, $TG-200$ мг, $DTG-1/3$, $DTA-1/5$, навеска — 200 мг.

Характеристика исследованных проб торфа представлена в табл. 1. Для одной из проб (табл. 1 № 6) были извлечены компоненты группового состава и проведены их дериватографические исследования. Кривые скорости выделения летучих из различных компонентов группового состава представлены на рис. 1. Затем были выбраны 6 торфов, отличающихся определенным соотношением компонентов группового состава (табл. 1), проведены их дериватографические исследования и определена эффективная энергия активации термического разложения по методу, предложенному Я. А. Белихмаером [5].

Обсуждение результатов

Кривая скорости выделения летучих для исходного торфа характеризуется широким интервалом температур разложения торфа — 150—500°C с одним четким максимумом при температуре 265°C и некоторым увеличением скорости газовыделения в интервале 400—500°C (рис. 1, а). На дериватограмме битумов скорость выделения летучих (рис. 1, б) постепенно растет с повышением температуры от 150 до 500°C, достигая максимума лишь при 475°C. После удаления битумов на кривой скорости разложения эндбитуминированного торфа (рис. 1, в) увеличение скорости в интервале 400—500°C не наблюдается.

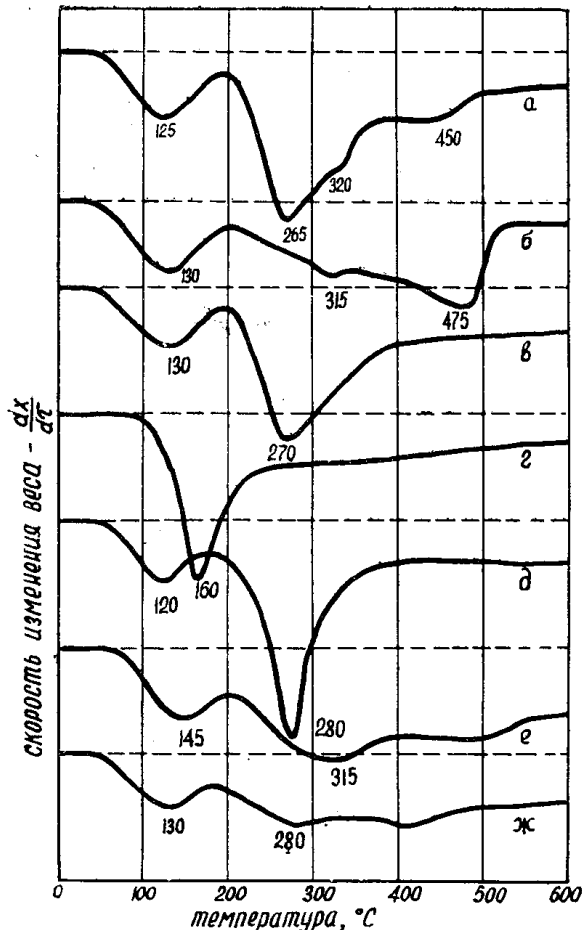


Рис. 1. Зависимость скорости разложения компонентов группового состава от температуры: а) исходный торф; б) битумы; в) эндбитумный торф; г) воднорастворимые и легкогидролизующиеся; д) остаток после удаления в/р и л/г; е) гуминовые кислоты; ж) негидролизующий остаток.

Разложение воднорастворимых и легкогидролизующих протекает интенсивно в интервале 100—250°C с максимумом при 160° (рис. 1, г). После удаления из торфа воднорастворимых и легкогидролизующих кривая скорости разложения части торфа, содержащего фульвокислоты, гуминовые кислоты и негидролизующий остаток, характеризуется резким возрастанием скорости разложения в интервале 200—350°C с максимумом при 280°C (рис. 1, д). Такое резкое возрастание скорости разложения в этом интервале температур характерно, вероятно, для термического разложения фульвокислот, так как термическое разложение гуминовых кислот (рис. 1, е) и негидролизующего остатка (рис. 1, ж) протекает сравнительно спокойно в широком интервале температур.

По-видимому, воднорастворимые, легкогидролизующие и фульвокислоты разлагаются с большой скоростью; следовательно, при пиролизе исходного торфа битумы, гуминовые кислоты и негидролизующий остаток лимитируют скорость выделения летучих (рис. 2, а, б).

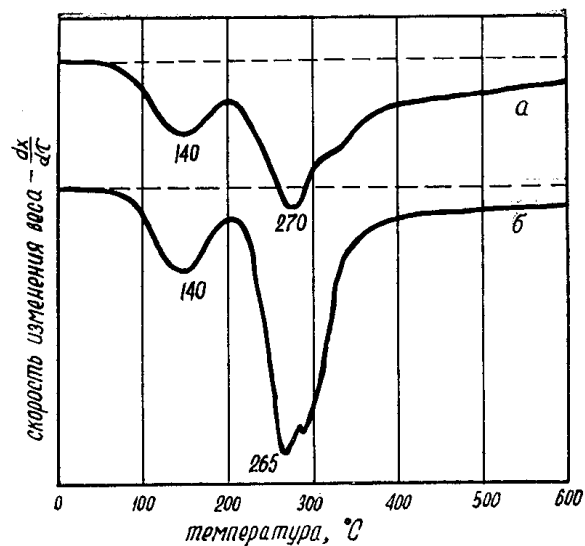


Рис. 2. Зависимость скорости разложения от температуры для торфов с различным содержанием суммы воднорастворимых, легкогидролизующих и фульво-кислот. а) 40% воднораств., легкогидр., фульвокислот; б) 64% воднораств., легкогидр., фульвокислот.

Эффективная энергия активации, определенная для пиролиза торфов с разным содержанием битумов, гуминовых кислот и негидролизующего остатка, с увеличением суммы последних падает (табл. 2).

Выводы

1. Групповой состав влияет на скорость термического разложения торфа.
2. С увеличением в торфе битумов, гуминовых кислот и негидролизующего остатка скорость разложения снижается.
3. Эффективная энергия активации уменьшается с увеличением суммы битумов, гуминовых кислот и негидролизующего остатка.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Раковский, Ф. Л. Каганович, Е. А. Новичкова. Химия пирогенных процессов. АН БССР, Минск, 1959.
2. З. Ф. Чуханов. ДАН СССР, т. XXII, 4, 1950.
3. O. Abel, H. Luther, Erdöl u. Kohle, № 2, 15, 1962.
4. В. Е. Раковский, В. А. Филимонов. Сб. «Химия и химическая технология». «Недра», 1967.
5. Я. А. Белихмаер, К. К. Страмковская. Изв. ТПИ (в печати).