

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА

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

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Изучение кинетики и механизма пиролиза твердых топлив является первостепенной задачей на данном этапе развития пирогенных процессов. Наилучшим объектом исследования в этом случае может являться торф. Сложный, но познаваемый состав органического вещества торфа является богатым источником информации о поведении отдельных классов веществ в ходе пиролиза. Изучение кинетических закономерностей термического разложения торфа позволит выяснить роль отдельных классов веществ в образовании продуктов распада, а вместе с тем глубже проникнуть в механизм термолиза, так как технологическое использование твердых топлив требует тщательного изучения тех изменений, которые происходят в топливе при его переработке. Термическое разложение вещества торфа связано с выделением газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза, в образовании которых принимают участие все классы соединений, присутствующие в торфе. Поэтому представляет интерес изучение термического разложения не только торфа, но и отдельных групп веществ, входящих в состав торфа и извлекаемых из него соответствующими экстрагентами.

Целью настоящего исследования являлось изучение термического разложения гуминовых кислот, извлеченных из двух различных торфов, характеристика которых представлена в табл. I.

Таблица I

**Технический и элементный анализ торфов и гуминовых
кислот (% вес)**

Вид торфа	Степень разложения	W^a	A^c	V^r	C^r	H^r	O^r
Осоковый низинный	35	II, II	8,70	68,42	59,27	6,10	31,89
Фускум верховой	12-17	10,70	3,77	72,00	55,76	5,57	37,67
Гуминовые к-ты низинного торфа		8,55	5,80	-	66,50	8,39	25,11
Гуминовые к-ты верхового торфа		7,65	2,2	-	53,90	5,26	34,80

Из ранее известных работ [1-7] мы имеем представление о пиролизе гуминовых кислот торфа лишь в узком температурном интервале, до 500°C. Так, по данным этих авторов, разложение гуминовых кислот начинается уже при 100°C с выделением воды и углекислоты. Наиболее же интенсивное газовыделение по Климову [7] наблюдалось при 225-275°C, причем до 300°C выделяются главным образом окислы углерода и пары воды. С ростом температуры пиролиза характер разложения меняется, снижается доля углекислоты и воды разложения в газообразных продуктах и появляется водород, окись углерод и метан. Такой неравномерный характер процесса разложения, по мнению ряда исследователей [4,5,7], указывает на то, что в состав гуминовых кислот входит несколько веществ, распадающихся при различных температурах. Образование дегтя, начало которого приходится по Иванову [1] на 225°C, происходит в незначительном количестве. К такому же выводу приходят и другие исследователи [2,3,6]. Основным же продуктом пиролиза гуминовых кислот является твердый остаток.

Экспериментальная часть.

Термический анализ гуминовых кислот проводился на комплексной установке, совмещающей дериватографический и хроматографический методы анализа в условиях линейного нагрева со скоростью 5 град/мин. Сущность методики анализа заключается в следующем. Над тиглем с испытуемым образцом в реакционной зоне печи помещается зонд, посредством которого производится отвод продуктов пиролиза. Для создания инертной атмосферы и предотвращения подсоса воздуха извне

в реакционное пространство печи подается азот. Зонд последовательно через поглотители жидких продуктов соединяется с измерительными блоками двух хроматографов. Скорость образования CO_2 записывается непрерывно, для чего применена дифференциальная схема включения хроматографа с детекторами проточного типа. Анализ газа на содержание H_2 , CO и CH_4 производился на хроматографе ХТ-2М периодически через каждые 4 минуты.

Как видно из данных результатов термогравиметрического и хроматографического анализа продуктов термического разложения, представленных на рис. 1 и 2, наиболее интенсивное разложение происходит в интервале температур $150-500^\circ\text{C}$.

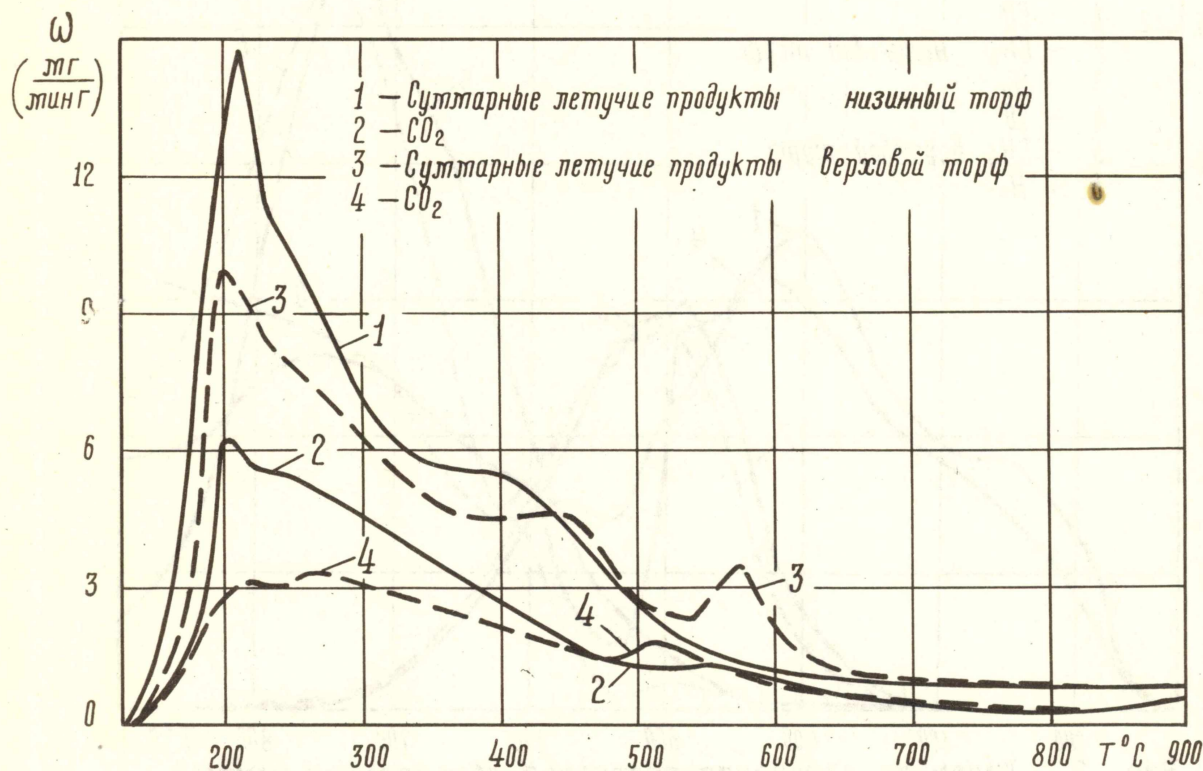


Рис. 1. Динамика изменения скоростей разложения гуминовых кислот и образования углекислоты при пиролизе.

Основными продуктами разложения в данный период являются окислы углерода, вода и деготь, причем окислы углерода преобладают над жидкими продуктами и лишь в области температур $340-500^\circ\text{C}$

количество жидких продуктов возрастает, а CO_2 и CO снижается. Водород и метан появляются выше 300°C , максимумы скоростей образования которых проявляются при 500 и 720°C соответственно. Предполагая, что в условиях инертной среды и быстрого отвода продуктов разложения маловероятны вторичные процессы распада летучих продуктов, можно составить представление о соотношениях различных функциональных групп, продуктами которых являются CO_2 , CO , H_2 и CH_4 . Особенно характерно то, что гуминовые кислоты совершенно разных торфов одинаково ведут себя в процессе пиролиза, имея идентичные продукты распада и температуры максимумов скоростей образования соответствующих компонентов газа. Это может быть подтверждением одинакового механизма пиролиза. Следующей особенностью

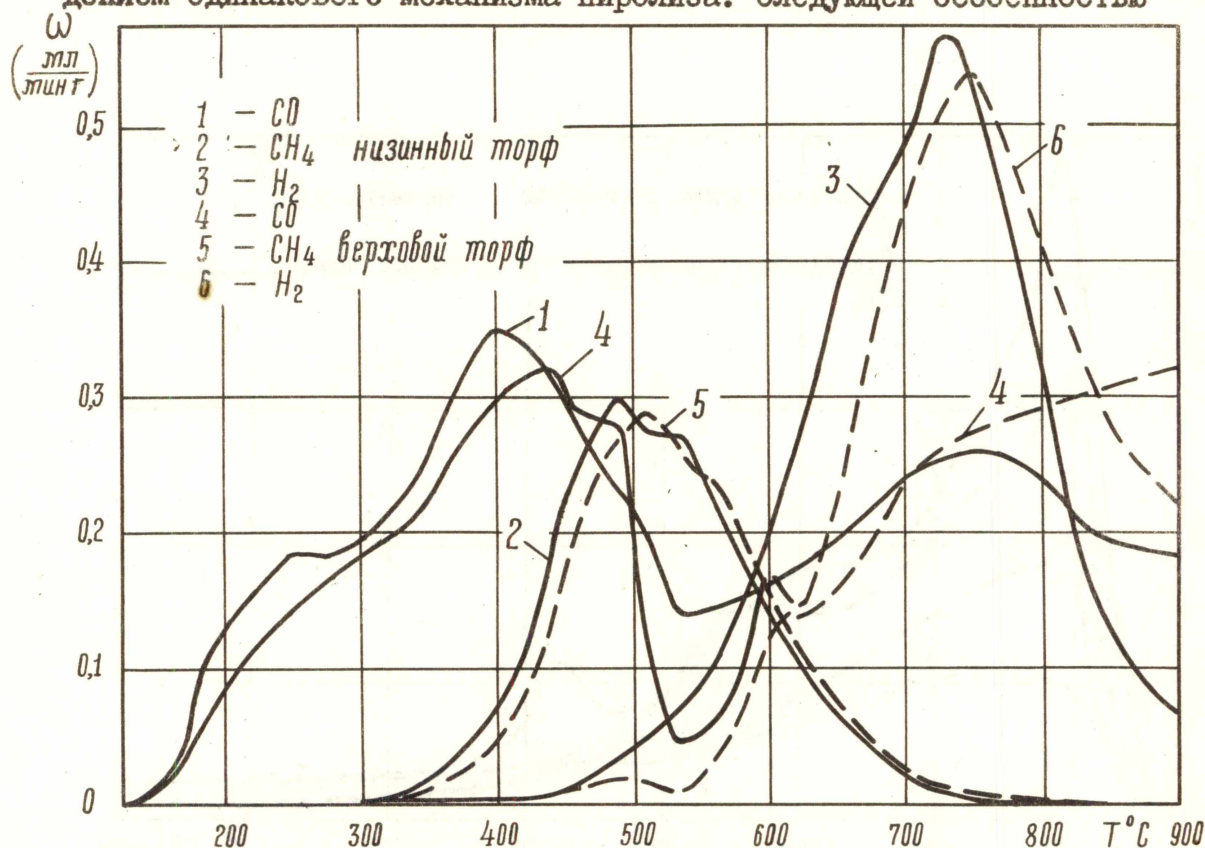


Рис. 2. Динамика изменения скоростей образования компонентов газа при пиролизе гуминовых кислот.

термического разложения гуминовых кислот разных торфов является большая скорость разложения и скорость образования CO_2 для гуминовых кислот низинного торфа, в то время как скорость разложения самого торфа больше для верхового торфа. Это, вероятно, связано с тем, что в состав гуминовых кислот низинного торфа входит более реакционноспособная разновидность кислот, степень ароматизации которых несколько меньше, или же качественный состав одинаков,

а количественное соотношение различно. Следствием этого и является неодинаковое количество продуктов разложения, что видно из данных табл. 2.

Таблица 2

Выход продуктов пиролиза гуминовых кислот

Образец	Продукты, % вес.			Газ пиролиза, % объемн.			
	твердые	жидкие	газообразные	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
Гуминовые кислоты низинного торфа	48,6	23,7	27,7	83,3	11,4	0,6	4,7
	41,4	25,0	33,6	70,0	14,6	10,2	5,2
Гуминовые кислоты верхового торфа	55,8	24,0	20,2	81,0	13,2	0,3	5,5
	47,0	26,8	26,2	65,9	16,6	11,4	6,1

числитель - выход продуктов пиролиза до 550°C,
знаменатель - выход продуктов пиролиза до 850°C.

По методу, предложенному Нелюбиным и Алаевым [8], нами проведена кинетическая оценка процесса разложения гуминовых кислот. В результате кинетического анализа установлено, что процессы образования отдельных компонентов газа представляют собой сложные параллельно-последовательные реакции отщепления функциональных групп. Как известно, каждая связь имеет определенную прочность, следовательно отрыв функциональных групп должен проходить в определенной последовательности по мере повышения температуры. Возможное протекание параллельно-последовательных реакций газообразования обуславливается, вероятно, наличием большого числа групп, энергия связи которых одинакова. В действительности, как выяснилось, эти единичные процессы газообразования проявляются на суммарной кривой разложения. Выделение и оценку их можно провести по методу совмещения линейного нагрева с изотермической выдержкой при достижении заданной температуры. Понять механизм процесса помогает предположение [8] об узком распределении энергии по связям, сообщаемой при нагревании. На основании этого можно сказать, что положение группы и характер влияния соседних групп не сильно влияют на прочность связи в такой сложной макромолекуле, как это про-

исходит в более мелких молекулах.

Определенные энергии активации процесса газообразования лежат в пределах: для CO_2 - 20-30 ккал/моль, CO - 20-30 ккал/моль, H_2 - 50-60 ккал/моль, CH_4 - 30-60 ккал/моль. Характерно, что энергии активации процесса образования одного и того же составляющего продуктов разложения мало отличаются друг от друга.

В ы в о д ы

1. Изучена динамика образования продуктов термического разложения гуминовых кислот низинного и верхового торфов.

2. Скорости образования компонентов газа имеют максимальные значения при температурах: CO_2 - 200-250°C, CO - 250, 400-450, 700°C, H_2 - 700-750°C, CH_4 - 500°C.

3. Суммарная скорость разложения гуминовых кислот низинного торфа превышает таковую у верхового торфа в начальный период до 250°C в 1,5 раза, в последующий период они выравниваются.

4. Найденные энергии активации процессов образования индивидуальных компонентов газа находятся в удовлетворительном соответствии с литературными данными для термического разложения модельных веществ.

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.Журавлева. ХТТ, т.7, вып.4, "Наука", 1936, стр.328.
3. Е.Е.Казаков. Изв.АН СССР. о.т.н., №8, М., 1949, стр.152.
4. П.И.Белькевич, К.А.Гайдук. Труды института торфа, т.7, М., изд-во АН БССР, 1959, стр. 82
5. П.И.Белькевич, К.А.Гайдук. Сб. "Химия и генезис торфа и сапропелей". М., изд-во АН БССР, 1962, стр. 160.
6. В.Е.Раковский. Общая химическая технология торфа. М.-Л., ГЭИ, 1949.
7. Б.К.Климов, В.А.Ланин, А.В.Лозовой, М.С.Горохлинская. Изв. АН СССР, о.т.н., № II-12, вып.3, М., 1941, стр.112.
8. Б.В.Нелюбин, Г.П.Алаев. ХТТ, № 6, "Наука", 1969.