

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Г. Е. ФРИДМАН

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ *

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 9 II 1951)

Известно, что органическое вещество некоторых сапропелитов и, в частности, прибалтийских горючих сланцев при термическом разложении в пределах температур 330—380° проходит стадию так называемой битуминизации, при этом продукт термического превращения органического вещества сланца приобретает способность растворяться в органических растворителях.

При дальнейшем нагревании до 400—450° происходит наиболее интенсивное разложение органического вещества сланца с образованием твердых, газообразных и жидких продуктов. Образующийся битум на пути дегтеобразования существует в очень небольшом температурном интервале.

Принято считать, что органическое вещество других горючих ископаемых, как каменных и бурых углей, торфа и др., не образует, как сланец, промежуточных, растворимых в органических растворителях продуктов, а дает непосредственно как первичный продукт термического разложения жидкий продукт, называемый первичным дегтем.

Настоящее исследование показывает, что органическое вещество торфа, образуя при термическом разложении деготь, претерпевает в присутствии водяных паров под давлением, как и сланец, постепенное разло-

Т а б л и ц а 1

Характеристика исходного торфа

	Торф лишен- ный битума	Торф есте- ственный
Влажность в %	13,69	19,34
Зольность в %	14,51	11,87
Содержание в % на { С	50,68	49,70
органич. массу { Н	6,68	7,06
Содержание битумов	нет	9,36
Содержание гуминовых кислот в % на органич. массу	40,0	36,0
Содержание остатка, нерастворимого в NaOH, в % на органич. массу	56,0	51,2

* Доложено в ИГИ АН СССР 19 I 1948 г.

жение, и первой стадией его является образование веществ, растворимых в органических растворителях, т. е. пиробитума.

Объектом исследования начальной стадии термического разложения служил низинный фрезерный торф средней степени разложения, как естественный, так и предварительно вполне освобожденный от естественного битума экстрагированием в сокслете смесью спирта и бензола (1:1) (см. табл. 1).

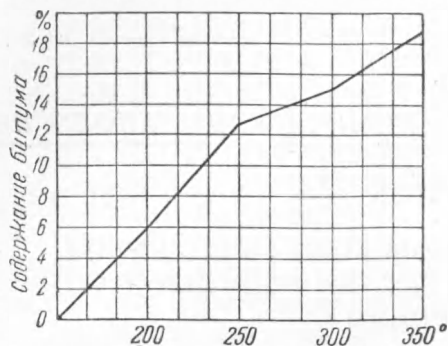


Рис. 1. Зависимость образования битума от температуры

Освобожденный от естественного битума торф нагревался во вращающемся автоклаве в присутствии воды под давлением в 100 атм. и после отделения от воды высушивался и подвергался вновь экстрагированию смесью спирта и бензола. После отгонки растворителя определялось количество вновь образовавшихся растворимых веществ (битума).

Как видно из рис. 1, превращение органического вещества торфа в битум начинается уже при довольно низких температурах, достигая при 200° 5,79% на исходный торф. С увеличением температуры выход битума увеличивается и при 350° составляет 18,53% на исходный торф. При дальнейшем повышении температуры происходит уже, наряду с другими процессами, превращение образовавшегося битума в деготь.

Основным фактором битуминизации при других одинаковых условиях является температура. Как видно из рис. 2, при увеличении продолжительности нагревания от 0,5 до 10 час. при одной и той же температуре (300°) выход битума, достигнув своего максимума при нагревании в течение 1,25 часа, при дальнейшем нагревании в течение 3, 6 и даже 10 час. остается примерно одинаковым.



Рис. 2. Зависимость образования битума от продолжительности нагрева

Что касается влияния влажности торфа, то, как видно из рис. 3, с увеличением ее имеет место и увеличение образования битума, достигая максимума при влажности, соответствующей обводненности торфяной залежи.



Рис. 3. Влияние влажности торфа на выход битума

В начальной стадии разложения торфа последний претерпевает глубокие химические и физико-химические изменения, причем он теряет кислород, главным образом в виде воды и углекислоты (см. табл. 2), в результате чего получаются вещества, обогащенные углеродом (см. табл. 3).

Приведенные данные относятся к торфу, из которого предварительно был удален битум. Что касается естественного торфа (содержавшего около 10% битума), то в нем процесс битуминизации протекает интенсивнее. Так, при влажности 88%, продолжительности нагрева 1,25 часа

и температуре нагрева 300° торф, лишенный битума, образует 19,10% битума (в процентах на исходный торф), а естественный торф 42,27%.

Таким образом, для естественного торфа выход битума на исходный торф за вычетом естественного битума на 13,1% больше, что, возможно, объясняется тем, что в естественном торфе, содержащем битум, растворение органической части торфа в имеющемся битуме облегчает процесс образования искусственного битума.

Таблица 2

Состав газа в %

CO_2 73,5	C_nH_{2n} 2,3	CO 1,2	H_2 2,7	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 19,2	N_2 1,1
-----------------------	----------------------------------	--------------------	---------------------	-------------------------------------	---------------------

Таблица 3

Элементарный состав исходного и битуминизированного торфа (в %)

	С	Н	О + N + S
Исходный торф (лишенный битума)	50,68	6,68	42,64
Битуминизированный торф . .	72,13	6,29	21,58

Вновь образовавшийся битум полностью растворим на холоду в смеси спирта и бензола и имеет следующий элементарный состав в зависимости от температуры нагревания торфа (см. табл. 4).

При сухой перегонке образовавшегося битума (в колбе Вюрца) около 50% переходит в жидкие продукты с концом кипения 360°, содержащие: фенолов 11,1%, карбоновых кислот 2%, оснований 1,6%, парафина 10,2% и нейтральных масел (по разности) 75,1%. Эти продукты сухой перегонки по химическому составу и свойствам имеют характер типичного низкотемпературного дегтя.

Таким образом, битум, образовавшийся при нагревании торфа с водой, представляет собою первичный продукт превращения органического вещества торфа при его термическом разложении под давлением водяных паров.

Таблица 4

Элементарный состав битума

Т-ра нагревания торфа в °	Содержание в %	
	С	Н
200	70,11	8,60
250	73,21	8,62
300	74,47	9,32
350	73,69	9,20

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
16 I 1951