EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED, 25. KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA 1976, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 25
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1976, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1976.4.02

УДК 662.62: (543.82+543.54)

Эда УРМЕТ, И. КЛЕСМЕНТ

ТЕРМОФРАКТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Термофрактография (ТФГ) представляет собой термическую деструкцию с последующим анализом образующихся продуктов в тонком слое адсорбента. Метод разработан Шталем [1] в двух вариантах: в первом случае разложение проводят изотермически, продукты конденсируют на край пластинки тонкослойной хроматографии (ТСХ) в виде точки; во втором — температуру деструкции поднимают линейно, а продукты деструкции конденсируют в виде полосы на краю движущейся пластинки. В работах [1, 2] был определен химический состав некоторых природных фенолсодержащих красящих и дубильных материалов — кожи, лигнина, образцов ткани, ароматической (жевательной) резинки и табака. Наряду с разложением пробы в реакторе термофрактографа проведены также реакция дегидрирования смеси циклических соединений серой и селеном [3], дистилляция с цинковой пылью для установления углеводородного скелета [4].

Все исследования были проведены на стандартной аппаратуре с горизонтальным расположением реактора и вертикальным — пластинки ТСХ. В работе [5] для вывода летучих соединений из реактора применялся водяной пар, в остальных случаях — азот.

Из твердых топлив в зависимости от степени их углефикации и других свойств при термолизе выделяют различные количества летучих веществ; в случае истинных сапропелитов — до 90% от органического вещества. Стандартный метод лабораторного полукоксования по ГОСТ 3168-66 позволяет количественно и качественно оценить только конечный продукт деструкции. Мы предполагаем, что ТФГ может оказаться быстрым микрометодом, который даст такие же надежные данные для определения характеристических температур разложения, как известные методы термогравиметрии [6].

Так как при термолизе углей и сапропелитов образуется более 10 000 индивидуальных соединений, причем в ощутимых количествах около 500 [7, 8], невозможно охарактеризовать пиролиз по отдельным соединениям, а только по группам углеводородов и гетеросоединений, для разделения которых ТСХ является подходящим методом [9].

В нашем термофрактографе для облегчения введения пробы реактор установлен вертикально, а пластинка ТСХ находится в горизонтальном положении. Термическое разложение проводили в стеклянной трубке (∅ 5/3 *мм*), обогреваемой трубчатой печью (160×40*мм*). Пробу измельченного воздушно-сухого топлива (5—10 *мг*), которая находилась в трубке (60×2 *мм*) из алюминиевой фольги, опускали до опыта в реактор.

Летучие продукты пиролиза выводили гелием (расход 30 *мл/мин*) на пластинку ТСХ (1,5 *см* от края), которая находилась на расстоянии 2 *мм* от суженного конца реактора. Температуру реактора поднимали со скоростью 10°/*мин* от 200° до 600 °С. До 330° происходило только слабое разложение топлива, но в это время из него десорбировались летучие соединения, которые являются составной частью битумоида топлива. Так как обычно их количества небольшие, они накапливаются в виде точки в начале стартовой линии. Начиная с 330° пластинку передвигают со скоростью 20 *см/ч*, для чего используется механизм самопишущего потенциометра (пластинка находится на его бумажной ленте).

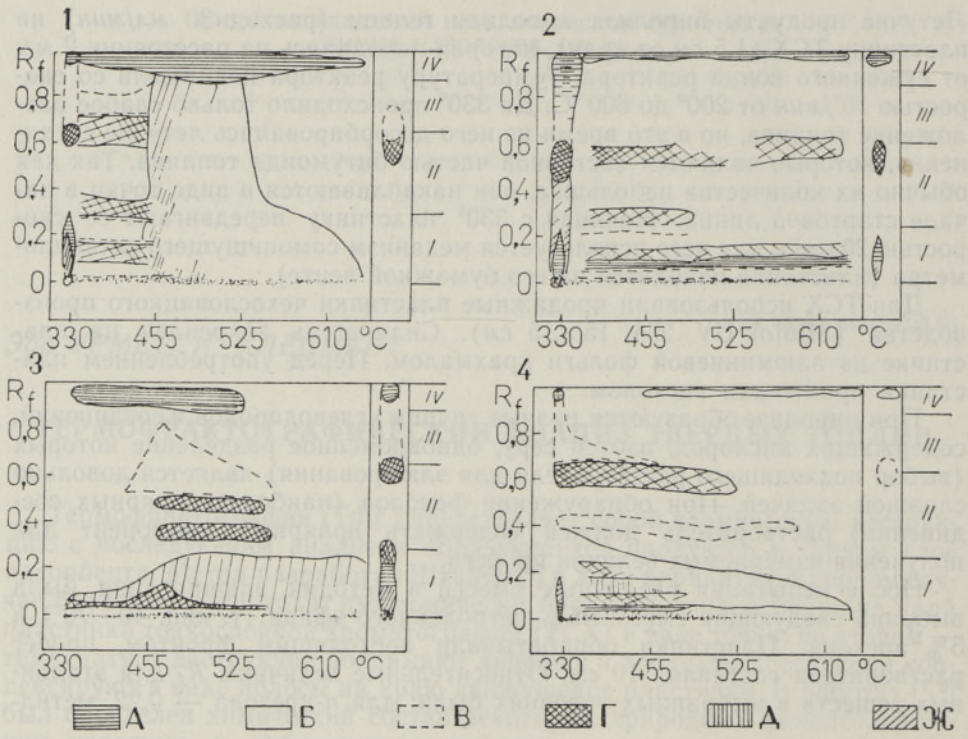
Для ТСХ использовали продажные пластинки чехословацкого производства (Silufol UV 254, 15×15 *см*). Силикагель закреплен на пластинке из алюминиевой фольги крахмалом. Перед употреблением пластинки промывали ацетоном.

При пиролизе образуются разные группы углеводородов и соединений, содержащих кислород, азот и серу, одновременное разделение которых (выбор подходящего растворителя для элюирования) является довольно сложной задачей. При обнаружении фенолов (наиболее полярных соединений) растворитель должен содержать полярный компонент для получения измеряемых величин пробега.

После испытания различных смесей и методик элюирования была выбрана следующая смесь: 95% петролейного эфира (т. кип. 40—70°) и 5% ацетона. Пластинки обрабатывали восходящим фронтом, пробег растворителя составлял 10 *см*. Относительные величины R_f для эталонных веществ в выбранных условиях были: для *п*-крезола — 0,22, метил-

Характеристика исследованных топлив

Объект исследования (месторождение)	Содержание органического вещества, %	Элементный состав органического вещества, %					Выход от органического вещества, %	
		C	H	N	O	S	смолы полукоксования	экстрагируемых веществ
Сапропелит (Иркутская область, Будагово)	88,0	75,1	9,9	1,6	13,8	0,6	62,2	1,7
Спирто-бензольный битумоид сапропелита		75,3	10,9	0,6	13,1			
Сланец-кукерсит (Эст. ССР, Сонда)	34,0	77,6	9,7	0,4	10,5	1,8	67,5	0,75
Диктионемовый сланец (Эст. ССР, Маарду)	16,2	76,0	7,4	1,9	12,2	2,5	22,2	4,5
Горючий сланец (Тадж. ССР, Булгари)	29,1	77,0	7,4	2,4	8,9	4,3	43,0	9,1
Богхед (Якутская АССР, Оленек)	97,1	78,9	10,8	0,7	9,6		72,0	2,0
Липтобиолит (Груз. ССР, Ткибули)	86,2	79,3	8,1	1,7	10,9		23,4	7,5
Каменный уголь Ж-2 (Кузнецкий бассейн, Зыряновка)		85,0	5,5	2,7	5,8	0,8	10,7	
Торф (Эст. ССР, Лавассааре)		45,7	4,9	2,6	46,9			



Хроматограммы, полученные термофрактографическим методом. Обозначения образцов (см. табл.): *1* — будаговский сапропелит; *2* — спирто-бензольный битумоид того же сапропелита; *3* — сланец-кукерсит; *4* — диктионемовый сланец.

Окрашенные области изображены: *А* — темнеющая в контакте с парами иода; *Б* — гасящая флуоресценцию при 254 *нм*; флуоресцирующая при 365 *нм*; *В* — синефиолетовая; *Г* — зеленая; *Д* — желтая; *Ж* — желтовато-коричневая в видимой области спектра.

н-гексилкетона — 0,59, антрацена — 0,70, нафталина — 0,82, додецена-1 — 0,95. Кроме указанных соединений для определения положения групп на пластинке в качестве эталона применяли стандартную смолу полукоксования сланца-кукерсита, хроматографическая характеристика которой хорошо известна.

Для идентификации групп соединений пластинки просматривали в УФ-свете при 254 и 365 *нм* (определяются ароматические соединения, в том числе и гетеросодержащие) и проявляли парами иода (окрашиваются олефины и кислородсодержащие соединения). На хроматограмме выделяется много полос и соответствующих групп, но для упрощения сравнения отмечены только основные: I — фенолы и другие ароматические кислородсодержащие соединения, II — алифатические кислородные соединения, III — ароматические углеводороды, IV — олефины и парафины. Исследованные каустобиолиты принадлежат к различным генетическим классам, что и отражают их хроматограммы ТФГ, которые представлены на рисунке.

Будаговский сапропелит (рисунок, *1*) в условиях опыта выделяет много летучих веществ, причем определенное количество их принадлежит битумоиду. На хроматограмме наиболее выражены парафино-олефиновая фракция и алифатические кислородсодержащие соединения. Активный пиролиз органической массы начинается между 400 и 450°, в

той же области температур наблюдается расширение полосы олефинов, которое достигает максимума при температуре ниже 500°. В течение всего опыта выделяется небольшое количество ароматических соединений, цветные полосы соединений, адсорбирующихся сильнее ароматических углеводородов, заметны до температуры 450°. При более высоких температурах на хроматограмме ТФГ появляется нефлуоресцирующяя желтовато-коричневая полоса. Предполагается, что последнюю образуют алифатические кислородсодержащие соединения, присутствующие в большом количестве.

Каждое твердое топливо содержит некоторое количество битумоида. Для сравнения керогена и битумоида методом ТФГ спирто-бензольный **битумоид сапропелита** анализировали термически в таких же условиях, как сапропелит. Как и следовало ожидать, при этом (рисунок, *2*) основная масса летучих выделяется в низкотемпературной области. Выразительнее представлена полоса парафино-олефиновой группы, она шире соответствующей полосы сапропелита; группа ароматических углеводородов едва заметна.

В высокотемпературной области интенсивность полосы у алифатических кислородсодержащих соединений и фенолов чередуется по температурной шкале. Создается впечатление, что при температуре 500° пиролиз несколько прогрессирует. Хроматограммы ТФГ сапропелита и его битумоида имеют похожие характерные полосы, следовательно, и общие структурные элементы.

В кукерсите (рисунок, *3*) летучих соединений незначительное количество. Начиная с 330° появляется интенсивная полоса олефинов, которая до 530° почти не изменяется в ширине. Более ярко выражены полосы ароматических и кислородсодержащих соединений в интервале 450—530°. В отличие от других топлив сапропелитового типа в области сильно адсорбируемых соединений отмечается цветная полоса фенолов с максимальной шириной при температуре 450°.

Из диктионемового сланца (рисунок, *4*) до 330° выделяется небольшое количество олефинов. Для пиролиза характерны ароматические, главным образом полициклические структуры. В отличие от других топлив, начиная с 400° идет плавное ослабление яркости флуоресцирующих полос и появляется полоса нафталинов, выход смолы уменьшается.

Хроматограмма ТФГ **булгаринского горючего сланца** имеет ярко выраженную область битумоида с чередованием нескольких узких полос. В области активного разложения размеры всех полос почти не изменяются. В условиях опыта не наблюдается резкого завершения деструкции пробы, хотя интенсивность большинства полос в конце интервала несколько уменьшается, не считая полосы I фракции, интенсивность которой скорее возрастает, нежели убывает.

Из оленекского богхеда при разложении выделяется много летучих, особенно олефинов. Битумоидная часть хроматограммы отделяется от полосы интенсивного разложения, отдельные полосы слабо выражены. Хроматограммы ТФГ сапропелита и богхеда аналогичны, что обусловлено их близким химическим составом.

Ткибульский липтобиолит имеет хроматограмму ТФГ с чередующимися, ярко флуоресцирующими полосами, которые характеризуют высокое содержание ароматических структур. Много ароматики также в летучей части битумоида. В липтобиолите присутствуют малостабильные структуры, из которых олефины образуются уже при 330°, но полоса олефинов исчезает резко при относительно низкой температуре.

Кузбасский каменный уголь Ж-2 образует в данном температурном режиме малоинтенсивную полосу ароматических углеводородов. Зато

отчетливо выражены полосы сильно адсорбирующихся конденсированных структур, присутствующих в смоле. В отличие от других топлив наблюдается увеличение выхода смолы перед концом опыта. Яркость полос почти не изменяется во всем диапазоне нагрева.

Лавассааресский торф имеет низкую степень разложения. Как и следовало ожидать, в условиях опыта его разложение протекает при более низких температурах по сравнению с другими топливами. Выделение летучих заметно уже при 170—180°, смолообразование наблюдается при 200°. Как следует из хроматограммы ТФГ, большинство соединений в смоле принадлежит к сильно адсорбирующимся, среди последних присутствуют фенольные.

Принципы ТФГ можно использовать также для кинетических исследований термической деструкции топлива; обычно в этих целях используют довольно сложные установки — дериватографы [6] или пламенно-ионизационный детектор [10]. Кинетические исследования необходимы при разработке настоящего метода для определения скорости подъема температуры. Высокую скорость нагрева (при изотермическом разложении в течение нескольких секунд выше 500°) используют в пиролизной газовой хроматографии, но в таких условиях образуются в основном низкомолекулярные продукты, мало отражающие структуру макромолекулы топлива. Установлено, что при 434° в течение 19 *мин* разлагается только 60% органического вещества горючего сланца [10].

Кинетические исследования проводили в изотермических условиях при 270, 320, 360, 410, 470 и 530° в течение 35 *мин* при каждой температуре. Полученные полосы конденсировали поочередно на пластинки, интенсивность разложения оценивали визуально.

В одной серии опытов температуру навески (10 *мг*) топлива поднимали ступенчато от 270° до 530°. Выяснилось, что независимо от вида топлива выделение летучих на одной ступени не прекращается, но основные пределы смоловыделения различных топлив сильно различаются.

Разложение торфа характеризуется наличием двух максимумов — первого при 320°, второго при 410°. Смоловыделение практически заканчивается при 470°. Каменный уголь разлагается при низких температурах медленно с постоянной скоростью, основное смоловыделение начинается при 470°.

Во второй серии опытов на каждой температурной ступени использовалась новая навеска. Торф при 320 и 360° разлагается с постоянной скоростью, выше 400° преобладающая часть летучих выделяется в течение 6—8 *мин*. Сапропелит при 410° разлагается с постоянной скоростью, при более высоких температурах для практически полного разложения требуется 10—15 *мин*.

Таким образом, каждое топливо имеет в низкотемпературной области (400—500°) характерную температуру, при которой пиролиз основного количества органического вещества протекает в течение 10 *мин*. Сведения о длительности реакции необходимы при проведении пиролизной газовой хроматографии.

Хроматограммы ТФГ дают быструю информацию о поведении твердого топлива при его термической обработке. Установлено, что между результатами ТФГ и данными, полученными ранее известными способами [9], существует корреляция и воспроизводимость опытов удовлетворительна. Вышеописанный подход к идентификации хроматограммы, несомненно, не исчерпывает всех возможностей метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stahl E., Z. anal. Chem., **261**, 11 (1972).
2. Stahl E., Karig F., Z. anal. Chem., **265**, 81 (1973).
3. Stahl E., Müller Th. K. B., Z. anal. Chem., **268**, 102 (1974).
4. Stahl E., Müller Th. K. B., Z. anal. Chem., **271**, 257 (1974).
5. Karig F., J. Chromatog., **106**, 477 (1975).
6. Глущенко И. М., Термический анализ твердых топлив. М., 1968.
7. Lang K. F., Eigen J., Fortschr. Chem. Forsch., **8**, 91 (1967).
8. Эйзен О. Г., Методы анализа смол переработки твердого топлива и химический состав эстонской сланцевой смолы. Докт. дисс., Таллин, 1967.
9. Klesment I., J. Chromatogr., **91**, 705 (1974).
10. Weitkamp A. W., Gutberlet L. C., Ind. Engng Chem. Process Des. Develop., **9**, No. 3, 386 (1970).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/X 1975

Eda URMET, I. KLESMENT

TAHKEKÜTUSTE TERMOFRAKTOGRAAFILINE ANALÜÜS

Pürolüüsiti tahkekütust (mikrohulkades), kusjuures temperatuuri tõsteti lineaarselt 200—600°-ni C. Vedelad lagunemisproduktid kondenseeriti liikuva kromatograafilise plaadi servale. Elueerimisel saadud kromatogramm iseloomustab kütust ja tema termostabiilsust. Esitatakse sapropeliitide, kivisöe ja turba analüüsid.

Eda URMET, I. KLESMENT

THERMOFRACTOGRAPHIC METHOD FOR THE ANALYSIS OF SOLID FUELS

Microquantities of solid fuel were pyrolyzed with a linear increase of temperature in the range 200°—600 °C, and the liquid carbonization products were condensed on the edge of a thin-layer chromatographic plate. The chromatogram obtained by elution characterizes the fuel and its thermal stability. The analyses of sapropelites, coal and peat are represented.