

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ВЫХОД ХИМИЧЕСКИХ
ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ТОРФА**

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, Г. И. КРАВЦОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Для решения вопроса о химическом потенциале возможного химико-металлургического процесса на основе торфа необходимо знание выходов химических продуктов пиролиза торфа в зависимости от разнообразных факторов, могущих иметь значение в этом процессе.

Важнейшими из этих факторов, как показывает анализ литературного материала по пиролизу твердого топлива, следует считать природу топлива, конечную температуру нагрева торфа и температурные условия вторичного пиролиза летучих продуктов термического разложения органического вещества торфа.

Влияние состава исходного топлива на выход получаемых из этого топлива продуктов термического разложения проявляется при любых температурных режимах переработки топлива [1]. При достаточном соблюдении условий идентичности термического разложения различных торфов влияние состава исходного топлива настолько велико, что позволяет констатировать вполне определенные закономерности.

Очень большое влияние на процесс термического разложения топлива, как показали многие исследователи [2—5], оказывают окислы железа. Влияние железа и его окислов изучалось многими авторами в связи с получением железно-кокса и поэтому главное внимание было уделено качеству кокса и очень малое — качеству химических продуктов.

В данной работе исследовалось влияние следующих факторов на выход химических продуктов пиролиза торфа: природы торфа, конечной температуры нагрева и температуры пиролиза, добавок железной руды, типа руды и метода подготовки торфо-рудной смеси*).

В качестве исходного материала были выбраны два характерных образца торфа из районов, расположенных вблизи Бакчарского железорудного бассейна (табл. 1).

Из указанных торфов и Бакчарской железной руды приготовлены топливо-плавильные материалы на основе машиноформованного торфа с различным содержанием минеральной части: 12, 19, 35 и 50% железной руды в смеси с сырым (W^P —85%) торфом. Несколько проб приготовлено с использованием в качестве рудной составляющей магнетитового железорудного концентрата Абагурской обогатительной фабрики (г. Новокузнецк).

*) В экспериментальной работе принимали участие Т. А. Миронова и О. П. Мосина.

Исследования проводились на установке, собранной аналогично используемой для определения выхода химических продуктов коксования углей [6]. Конечная температура нагрева образцов менялась от 400 до 850°C. Опыты проводились также с различной температурой пиро-

Т а б л и ц а 1

Характеристика исследуемых проб торфа

№ пробы	Степень разложения, %	Технический анализ, %			Элементарный состав, % на органич. массу				Тип торфа
		Wp	A ^c	V ^r	C	H	N	O	
1	15	82,06	9,57	71,04	51,30	6,05	0,98	41,67	Ангус-тифолиум
2	55	82,58	6,33	69,58	57,92	6,27	1,99	33,82	Пушица сфанг

лизной камеры (400—800°C). Основная печь в начале опыта (до помещения в нее кварцевой трубки с навеской топлива) нагревалась до 250°C, а затем температура повышалась до конечной температуры нагрева со скоростью 5 град/мин. При конечной температуре образец выдерживается 30 мин. Печь пиролиза летучих продуктов при заданной температуре поддерживается в течение всего опыта.

Всего было проделано более 180 опытов. В настоящей статье за недостатком места приведена лишь незначительная часть экспериментальных данных. Выходы химических продуктов даны в пересчете на органическую массу топлива. Ясно, что такие пересчеты вносят значительную ошибку, особенно для композиций с большим содержанием минеральных компонентов; совершенно условно отнесены к органической массе выходы воды и углекислоты, так как при значительном пиролизе торфо-рудных смесей протекают реакции восстановления окислов железа, а в указанные продукты попадает и «минерально» кислород этих опытов.

Таким образом, приведенные результаты не претендуют в полной мере на характеристику абсолютных выходов химических продуктов пиролиза, однако на основании полученных экспериментальных данных можно выявить общие закономерности в изменении выхода продуктов при вариации условий пиролиза.

1. Влияние конечной температуры нагрева.

С увеличением конечной температуры нагрева (рис. 1а) торфа увеличивается скорость и глубина термической деструкции органического вещества торфа, что, собственно, приводит к уменьшению выхода кокса, пирогенетической воды, увеличивается выход газа, выходы смолы и газового бензина проходят через максимум, несколько увеличивается выход углекислоты, выходы непредельных, аммиака и сероводорода изменяются мало.

2. Влияние температуры вторичного пиролиза.

Данные рис. 1б показывают, что с увеличением температуры вторичного пиролиза выход полукокса несколько увеличивается, очевидно, за счет крекинга летучих продуктов, выходы смолы непредельных снижаются, а выход газа соответственно увеличивается, несколько увеличиваются выходы аммиака и сероводорода за счет крекинга соответствующих органических соединений, выход газового бензина проходит через максимум, что, как известно, характерно для консективных реакций. Выходы углекислоты и воды практически меняются мало.

3. Влияние добавок железной руды.

Таблица 2

Химический состав Абагурского концентрата и Бакчарской железной руды

Тип железной руды	Химический состав, %											
	Fe общ.	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	S	п. л. п.
Абагурский концентрат (магнетит)	59,95	20,79	62,66	7,98	2,21	2,05	0,97	0,13	0,11	—	0,24	1,92
Бакчарская руда (бурый железняк)	40,8	2,60	55,40	17,65	10,02	2,18	0,49	0,56	1,35	0,20	0,29	10,11

Из табл. 3 видно, что по-разному влияют добавки железной руды на выходы химических продуктов пиролиза торфа. Так, выход смолы с добавлением 12% железной руды несколько падает по сравнению с чистым торфом, а затем с увеличением количества железной руды увеличивается.

Выход газового бензина из торфа малой степени разложения меняется мало (в таблице не указано), для большой — при температуре

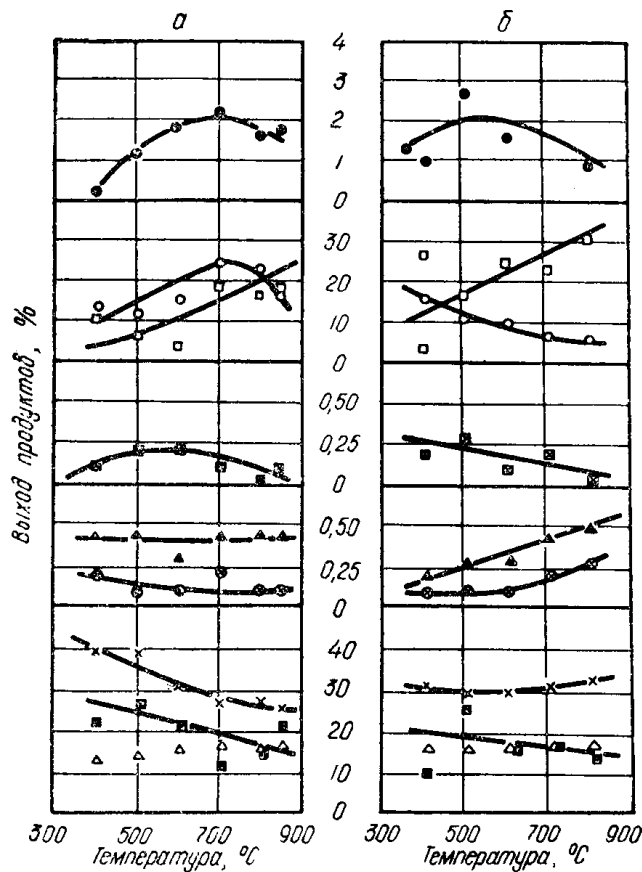


Рис. 1. Влияние температуры нагрева торфа и пиролиза летучих на выход химических продуктов. X — кокс, O — смола, □ — газ и потери, ● — газовый бензин, ■ — пирогенитическая вода, △ — углекислота, ▲ — аммиак, ⊕ — сероводород, ⊠ — непредельные углеводороды, а — без пиролиза, б — пиролиз летучих продуктов, чистый торф, степень разложения 15% (табл. 1)

нагрева до 600°C с увеличением добавок железной руды уменьшается (табл. 3), а затем несколько увеличивается с повышением температуры (в таблице не приведено).

Несколько падают, по-видимому, выходы аммиака и сероводорода. Выходы углекислоты и воды увеличиваются тем больше, чем выше содержание железной руды.

4. Влияние природы торфа.

Этот фактор выявляется совершенно отчетливо для выбранных двух типов торфа малой и большой степени разложения. Выходы продуктов пиролиза данных образцов торфа без добавок железной руды являются характерным отражением свойств исходного материала (табл. 3 и

рис. 1). В этом отношении интересно отметить различие в проведении летучих продуктов термического разложения этих торфов при вторичном пиролизе. Смола, полученная из торфа малой степени разложения, является менее термостойкой и дает при термическом распаде большие выходы газа и меньшие — газового бензина.

5. Влияние типа руды.

Влияние этого фактора может, по-видимому, проявляться при тесном контакте органической и минеральной частей не только в форме каталитического воздействия, но и в виде прямого химического реагирования. Бурые железняки обладают значительно более сильным окислительным потенциалом (Бакчарская руда) по сравнению с магнетитом (Абагурский концентрат), что и может, по-видимому, проявляться в различии выходов химических продуктов пиролиза.

Анализ полученных данных (табл. 3) показывает, что это влияние может быть достаточно заметным. Так, выход смолы выше у ТПМ, полу-

Таблица 3

Выходы химических продуктов пиролиза торфа

№ п. п.	Исходное вещество	Выходы химических продуктов на органическую массу, %							
		Смола	Аммиак	Вода пироге-нитическая	Сероводород	Углекислота	Непредельные	Газовый бен-зин	Газ и потери
1	Проба торфа 2	18,3	0,2	20,3	0,1	13,8	0,3	2,7	12,8
2	ТПМ проба торфа 2 12% Бакчарской руды	15,0	0,1	32,2	0,1	22,0	0,37	2,2	18,0
3	ТПМ проба торфа 2 19% Бакчарской руды	24,0	0,1	20,5	0,1	27,0	0,15	2,3	10,0
4	ТПМ проба торфа 2 35% Бакчарской руды	33,0	—	22,6	—	32,8	0,25	1,5	8,0
5	ТПМ проба торфа 2 50% Бакчарской руды	34,1	0,1	30,0	0,0	48,3	1,5	1,2	7,5
6	ТПМ проба торфа 2 10% Абагурской руды	9,5	0,1	12,3	0,5	16,2	0,4	0,3	19,8
7	ТПМ проба торфа 2 30% Абагурской руды	18,8	0,1	9,8	0,1	15,6	1,3	0,5	36,0
8	Проба торфа 2, механическая смесь, 12% Бакчарской руды	12,0	0,3	11,0	0,3	17,4	0,6	0,4	10,0
9	Торф проба 2 термо-брикеты 12% Бакчарской руды	12,7	0,0	20,0	0,1	15,6	1,0	1,2	8,0

Примечания: 1) Конечная температура нагрева 600°C, температура пиролиза летучих 400°C; 2) Характеристику проб торфа см. табл. 1, а характеристику проб железных руд см. табл. 2.

ченных на основе Бакчарской руды, и эта разница увеличивается с повышением содержания окислов железа в смесях. Механическая смесь, как и следовало ожидать, не дает такой ясной картины. Что же касается содержания непредельных углеводородов, то зависимости здесь совершенно противоположны. Это свидетельствует о реальности допущения глубокого химического взаимодействия между органической и минеральной частями в смесях с сырым торфом при низких температурах.

И, наконец, выходы углекислоты и пирогенетической воды ярким образом отражают более легкую восстановимость бурых железняков.

6. Влияние способа подготовки торфо-рудных смесей.

Анализ полученных данных (табл. 3) показывает, что влияние такого фактора на выход химических продуктов пиролиза торфа значительно и характерно.

Выход смолы оказывается наибольшим из топливо-плавильных материалов, полученных формированием сырого торфа (ТПМ), механическая смесь дает, по-видимому, наименьший выход смолы. Аналогичная зависимость наблюдается в выходе газа. Все выше установленное в полной мере относится и к выходам газового бензина, причем и в этом случае особенно резкое отличие наблюдается по ТПМ. Механическая смесь и термобрикеты между собой отличаются в значительно меньшей степени.

При пиролизе ТПМ в целом наблюдается более высокий выход летучих продуктов и меньший выход непредельных, что, вполне вероятно, может говорить о возможном усилении протекания реакций типа перераспределения водорода. Все вышесказанное подтверждается при разборе влияния рассмотренного фактора на выходы воды и углекислоты. Максимальные выходы их получены при пиролизе ТПМ, причем это обстоятельство тем более заметно, чем выше содержание железной руды и чем выше ее восстановимость.

Выводы

1. Проведено исследование о влиянии на выходы химических продуктов пиролиза торфа конечной температуры нагрева и температуры пиролиза, добавок железной руды, типа руды и способа подготовки торфо-рудных концентратов в широком диапазоне условий.

2. Выяснено, что добавки железной руды к сырому торфу приводят к изменению выхода химических продуктов при пиролизе.

3. При добавке к торфу бурых железняков (Бакчарская руда) получены большие выходы смолы и газового бензина, чем при добавке магнетита (Абагурский концентрат).

4. Показано, что способ подготовки торфо-рудных смесей оказывает существенное влияние на выход химических продуктов пиролиза торфа.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Раковский. Химия и технология первичных дегтей и торфа. Изд. АН БССР, 1948.
2. Н. П. Чижевский. Коксование угольных шихт с неорганическими добавками. Избранные тр. АН СССР, т. 1, стр. 373—376, 1959.
3. А. И. Хидашли. Исследование влияния катализаторов на выход первичной смолы при сухой перегонке торфа. Тр. Грозненского политех. ин-та, № 5, стр. 81—84, 1957.
4. А. С. Брук и др. О каталитическом действии различных добавок при пиролизе сложных органических соединений. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция химии и химической технологии топлива. Изд. АН СССР, 1959.
5. В. Е. Раковский. Общая химическая технология торфа. Госэнергоиздат, 1949.
6. Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман. Контроль коксохимического производства. Металлургиздат, стр. 116—120, 1957.