

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКИСИ ЖЕЛЕЗА НА ПРОЦЕСС ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ИЗ ТОРФА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. И. ЛОЗБИН, Я. А. БЕЛИХМАЕР

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

При оценке перспективной возможности использования торфа в химико-металлургическом процессе представляется целесообразным изучить влияние добавок окислов железа на процесс термического разложения торфа.

Подобные работы проводились неоднократно [1—5], причем большинством авторов отчетливо показано значительное увеличение суммарного выхода летучих при коксовании топлив с добавками окислов железа. Одновременно отмечается уменьшение выхода смолы и изменения в ее качественном составе. В большинстве случаев эти факторы объясняются каталитическим влиянием добавок на процесс пиролиза органической массы топлив, что, на наш взгляд, недостаточно определено, поэтому нами проведен ряд анализов с целью выяснения механизма влияния добавок на процесс выделения летучих при полукоксовании торфа.

Образцы торфа с добавками окиси железа в количестве 5,30 и 50% на сухую массу торфа готовились по методу ТПМ [6]. Исследования проводились на дериватографе; навеска во всех случаях — 700 мг, чувствительность весов — 500 мг, конечная температура — 600°С, чувствительность гальванометра ДТГ — $1/3$, скорость нагрева — около 5 град/мин. Образец нагревался в атмосфере азота. Продукты пиролиза непрерывно откачивались из реакционного пространства с помощью газометра и анализировались на содержание CO_2 , CO , H_2 , CH_4 в различные моменты опыта.

Результаты и обсуждение

В данной работе, как и в описанных выше, обнаруживалось закономерное увеличение суммарного выхода летучих при увеличении количества окиси железа в анализируемой пробе (табл. 1).

Влияние добавок окиси железа начинает проявляться уже с температур несколько выше 200°С (рис. 1). Температура максимального значения скорости изменения веса возрастает с увеличением количества гематита в пробе.

Температурное смещение максимумов скорости газовыделения вызывается, по всей вероятности, химическим взаимодействием между окисью железа и продуктами термического разложения торфа. В этом интервале температур наиболее вероятно протекание реакции восстановления гематита до магнетита окисью углерода:



Влияние добавок Fe_2O_3 на суммарный выход летучих при 600°C

Навеска, мг	W^a , %	% Fe_2O_3	Количество торфа в образце, мг	V_{600}^c , мг	V_{600}^c , %
700	8,72	—	639	329	51,5
700	7,86	5	617	333	54,0
700	8,57	30	448	278	62,0
700	6,07	50	325	251	77,2

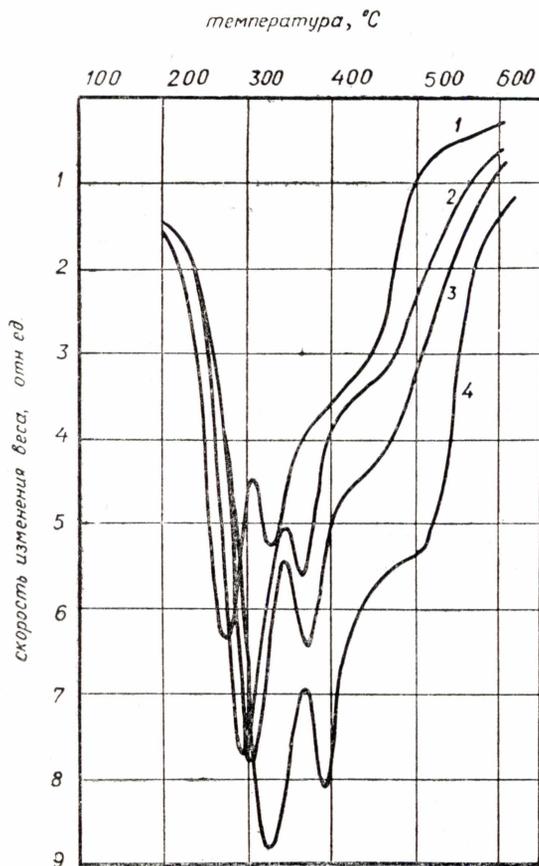


Рис. 1. Влияние окиси железа на скорость изменения веса при термическом разложении торфа.
 1 — исходный торф, 2 — торф + 20% окиси железа, 3 — торф + 30% окиси железа, 4 — торф + 50% окиси железа.

Этой реакции на диаграмме равновесия окислов железа с газовой фазой из CO и CO_2 соответствует кривая 1 (рис. 2), условно обозначенная пунктиром вблизи оси 100% содержания CO_2 , это говорит о том, что прочность окисла Fe_2O_3 столь низка, что в равновесной газовой фазе содержатся незначительные количества CO [7]. Термодинамическая вероятность протекания этой реакции при низких температурах определялась рядом авторов. Так, по данным [8] ΔZ и K_p для этой реакции приближенно можно определить:

$$\Delta Z = -52130 - 41,0 T \text{ дж } (-12470 - 9,81 T \text{ кал.}),$$

$$K_p = \frac{2726}{T} + 2,144;$$

для температуры 473°K (200°C):

$$\Delta Z = 17 \text{ кал.},$$

$$K_p = 7,904,$$

что говорит о том, что реакция образования Fe_3O_4 из Fe_2O_3 при наличии незначительных количеств CO в газе будет протекать необратимо.

Подтверждением протекания этой реакции является наличие значительного количества CO в продуктах пиролиза торфа (начинает выделяться при $180^\circ C$) и увеличение скорости выделения CO_2 в этих интервалах температур (рис. 3).

Можно также показать термодинамическую вероятность необратимого протекания реакции восстановления окиси железа водородом по схеме:



что также окажет определенное влияние на суммарный выход летучих.

В рассматриваемых выше реакциях предполагается увеличение выхода летучих за счет реакций окисления газообразных продуктов пиролиза — окиси углерода и водорода кислородом гематита.

В работах В. Е. Раковского с сотрудниками [9] показана возможность восстановления окислов железа жидкими продуктами пиролиза торфа. Протеканием этих реакций с образованием термически неустойчивых продуктов можно объяснить уменьшение выхода смолы, отмечаемое большинством авторов. И, наконец, трудно отрицать каталитиче-

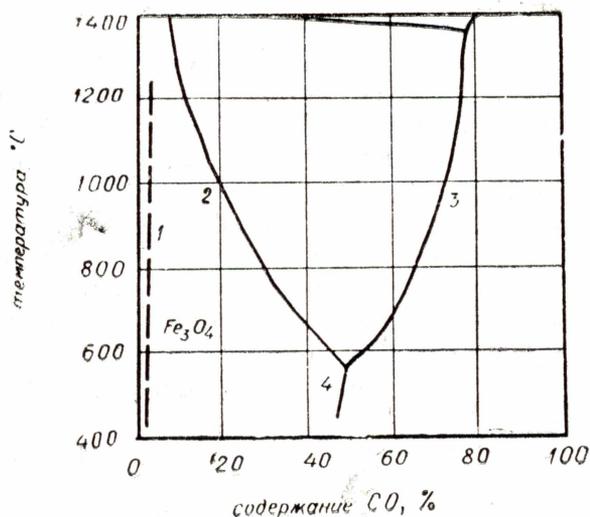


Рис. 2. Диаграмма равновесий окислов железа газовой фазой из CO и CO_2 .

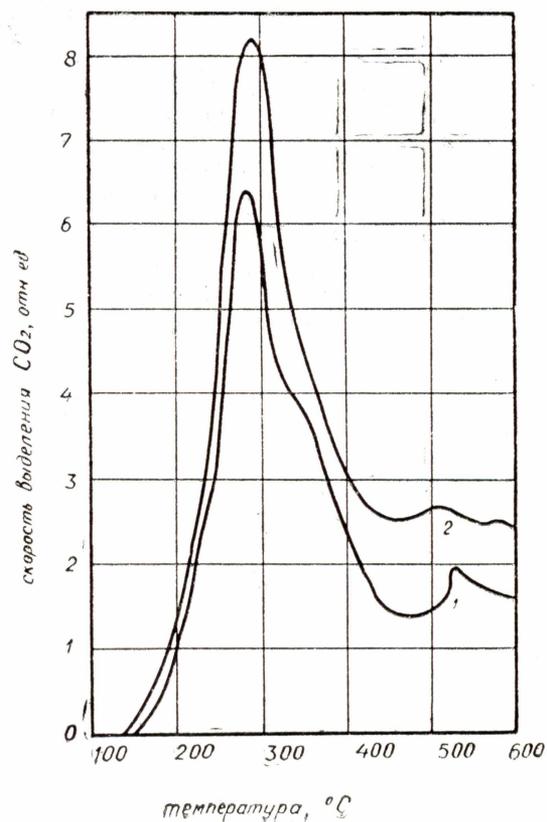


Рис. 3. Влияние окиси железа на скорость выделения CO_2 при термическом разложении торфа.
1 — исходный торф, 2 — торф + 30% окиси железа

ское влияние окислов на протекание процессов пиролиза компонентов парогазовой фазы, что может оказывать определенное влияние на качественный состав и количественные соотношения отдельных компонентов смолы и газа.

В заключение следует отметить, что добавки гематита оказывают существенное влияние на количественный и качественный состав продуктов пиролиза торфа. Полученные экспериментальные результаты позволяют с определенной вероятностью судить о протекании таких процессов, как окисление водорода и окиси углерода кислородом окиси железа. Влияние же добавок гематита на пиролиз смолы и процессы, происходящие при этом, остается пока областью предположений, и в этом направлении необходимы дальнейшие исследования.

Выводы

1. Показана термодинамическая вероятность взаимодействия окиси железа с газообразными продуктами пиролиза торфа — окисью углерода и водородом.

2. Экспериментальными результатами подтверждено протекание реакций окисления окиси углерода и водорода кислородом окиси железа с образованием дополнительного количества летучих продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Раковский. Общая химическая технология торфа. Госэнергоиздат, М.—Л., 1949.
2. 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, М., 1959.
3. Ю. Н. Скворцов. Влияние добавок железной руды на свойство кокса из жирного угля. Тр. Московского института им. Д. И. Менделеева, вып. 28, 79—83, 1959.
4. Г. П. Гейд, Л. М. Лишаренко. Коксование углей с добавками и их влияние на выход химических продуктов коксования. Научные труды Днепропетровского института, 43, 1959.
5. А. А. Агроскин, А. К. Шелков. Расширение угольной базы коксования. Металлургиздат, М., 37, 1962.
6. С. И. Смольянинов, Г. Г. Криницын, С. Г. Маслов. Перспективная оценка торфа ряда месторождений Тсмской области как сырья для металлургического передела Бакчарских железных руд. Изв. ТПИ (в печати).
7. С. И. Филиппов. Теория металлургических процессов. Металлургиздат, М., 1967.
8. О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов, Металлургиздат, М., ч. 1, 1962.
9. В. Е. Раковский и др. Восстановление окислов железа продуктами пирогетического разложения топлив. ХТТ, № 3, 102, 1967.