

О ВЛИЯНИИ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ПИРОЛИЗЕ ТОРФА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. И. ЛОЗБИН

(Представлена научно-методическим семинаром
химико-технологического факультета)

Значительное внимание в литературе уделяется вопросу влияния минеральных добавок на процесс термического разложения органической массы твердых топлив. Добавлением солей или щелочей достигается определенная направленность процесса пиролиза торфа и углей [1—3]. Вопрос пиролиза топлив с добавками окислов железа занимает в этом случае особое место, так как промышленное применение таких смесей (независимо от способа приготовления: окатыши, формовки, брикеты и т. д.) предусматривает большой процент рудной составляющей в шихте.

Термическая обработка шихты на основе торфа и железной руды характеризуется выделением значительного количества паро-газовых продуктов в сравнительно низкотемпературной области. Присутствие окислов железа определяет направление протекания реакций газообразования: во-первых, окислением торфа, компонентов образующейся смолы и газа кислородом окислов и, во-вторых, возможным каталитическим влиянием окислов на механизм комплекса вторичных реакций. Все это, в конечном счете, определяет выход и состав продуктов термического разложения.

Для изучения влияния окислов железа на процессы газовой выделения при пиролизе торфа были приготовлены образцы торфо-рудных формовок из торфа Таганского месторождения и Бакcharской железной руды. Характеристика исходных материалов представлена в табл. I и II. Ис-

Таблица 1
Технический и элементарный анализ торфа

Тип торфа	Сте- пень разло- жения	Технический анализ				Элементарный анализ			
		W _p	W _a	A _c	V _r	C _r	H _r	N _r	O _r
Осоковый низинный	35	82,0	8,2	8,7	68,4	59,27	6,10	2,74	31,89

следования проводились на комплексной установке термического анализа [4]. Условия анализов: скорость нагрева 5 град/мин, T—1200, TГ—1000, ДТГ—1/3, навеска 1200—2500 мг, среда—азот, анализ газа на хроматографе ХТ-2М, газ-носитель-воздух.

Общепринято считать одной из важных характеристик процесса термического разложения топлив выход летучих по интервалам температур. Литературные данные по выходу летучих из твердых топлив в

Таблица 2
Анализ Бакчарской руды

Fe _{общ.} %	Fe ⁺² , %	Fe _{мет.} %	Потери при прокаливании
46,49	0,29	0,00	11 %

присутствии окислов железа достаточно противоречивы, однако большинство авторов отмечают увеличение выхода летучих в интервале до 600°C [5—6]. Обработка результатов исследований термического разложения торфо-рудных формовок показала уменьше-

ние суммарного выхода летучих по интервалам температур до 600°C по сравнению с выходом летучих для исходного торфа (табл. III).

В то же время наблюдается изменение скорости суммарного выделения летучих: соотношение между первым и вторым максимумами кривой ДТГ для торфа и торфо-рудных формовок значительно меняется,

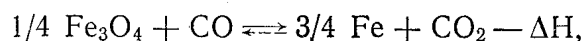
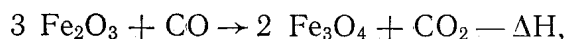
Таблица 3
Суммарный выход летучих по интервалам температур для торфа и тпм

№ п/п	Образец	Скорость нагрева, град/мин	Выход летучих, %			
			300°C	400°C	500°C	600°C
1	Торф	2	20,7	49,6	60,7	67,5
2	ТПМ	2	15,4	41,4	51,5	56,5
3	Торф	5	29,0	49,5	59,2	63,2
4	ТПМ	5	14,5	40,0	50,0	55,5
5	Торф	10	11,4	44,5	55,0	60,5
6	ТПМ	10	9,3	43,2	—	—

резко возрастает отклонение кривой ДТГ в интервале 300—400°C (рис. 1) при пиролизе торфо-рудных формовок. По температурной кривой заметно поглощение тепла, из чего можно заключить об эндотермическом характере процесса в этом интервале.

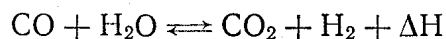
Хроматографический анализ газообразных продуктов пиролиза торфо-рудных формовок показал резкое увеличение CO₂ по сравнению с исходным торфом, а также появление в газе водорода. Максимальные скорости выделения CO₂ и H₂ совпадают по температуре с максимумом окиси углерода в газе (рис. 2). В то же время в присутствии окислов железа выделяется меньшее количество окиси углерода, чем из исходного торфа.

Уменьшение в газе CO, а также эндотермический характер процесса указывают на протекание реакций восстановления окислов железа (по Байкову [7]).



что отчасти дает увеличение углекислоты в газе.

С другой стороны, В. Н. Эрих и В. К. Пажитнов отмечают, что конверсия окиси углерода



протекает в интервале 300—500°C с достаточно высокой скоростью на катализаторах — окислах железа, причем избыток водяного пара повышает степень превращения CO [8]. В наших условиях есть все предпосылки для протекания этой реакции в сторону образования CO₂ и H₂:

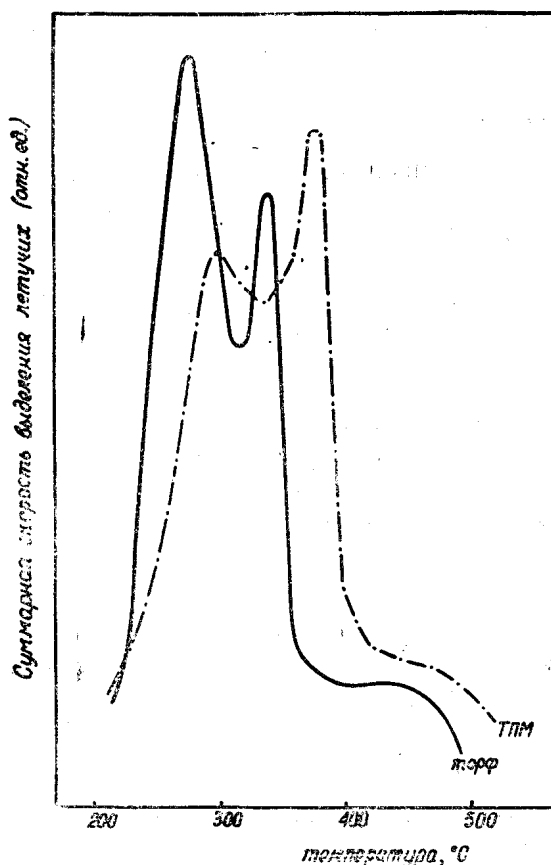


Рис. 1. Зависимость суммарной скорости выделения летучих из торфа от температуры

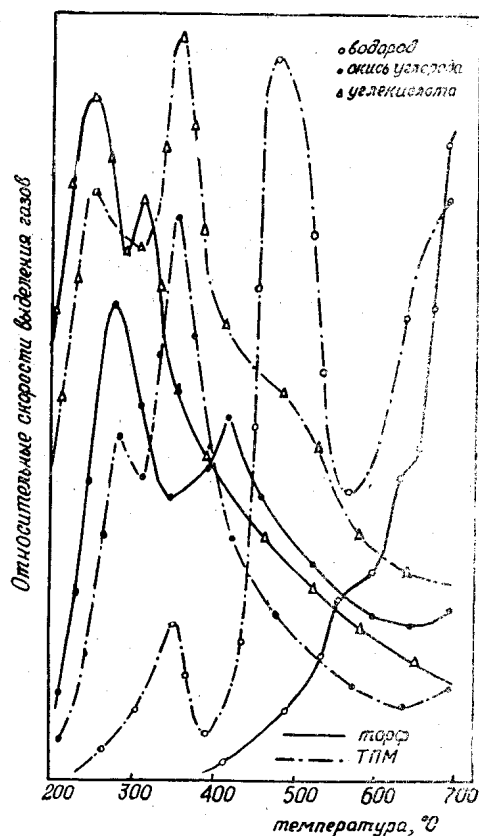


Рис. 2. Зависимость скорости образования основных компонентов газа пиролиза торфа от температуры

а) катализатор — окислы железа, активированные в процессе взаимодействия с окисью углерода;

б) максимум скорости выделения CO, который должен сдвигать процесс вправо;

в) увеличение скорости выделения пирогенетической воды (по В. Е. Раевскому [1]) при температуре 350° С, что также должно сдвигать процесс в сторону образования водорода.

Дальнейшее нагревание торфорудных формовок характеризуется пониженным выходом окиси углерода по сравнению с исходным торфом. Скорость выделения CO₂ на всем интервале несколько выше, что говорит о протекании реакций восстановления. В интервале 400—550°C появляется второй максимум скорости выделения водорода. В. Науке [9] отмечает в этом интервале наибольшую скорость образования этана тяжелых углеводородов и смолы при пиролизе торфа.

Сопоставляя полученные результаты с данными ряда авторов, исследовавших окислительное дегидрирование углеводородов [10—14], можно предполагать, что образование водорода в этом интервале температур вызывается окислением углеводородов смолы кислородом окислов железа и частично конверсией тяжелых углеводородов смолы на окислах железа.

В этих процессах принимает участие, по-видимому, ряд довольно близких по химическим свойствам соединений, так как процесс протекает в довольно узком температурном интервале, а функция скорости выделения водорода от температуры имеет один четко выраженный максимум. Следствием протекания этих реакций, вероятно, должно быть изменение состава смолы пиролиза в сторону увеличения кислородсодержащих компонентов, с одной стороны, и увеличения низкомолекулярных соединений, с другой.

Выводы

1. Проведенные исследования по пиролизу торфа в смеси с рудой Бакcharского месторождения показали значительное уменьшение суммарного выхода летучих из торфа при низких температурах пиролиза.

2. Увеличение скорости выделения углекислоты и водорода и уменьшение скорости образования окиси углерода в интервале 300—400°C позволяют предполагать, что наряду с реакциями восстановления окиси железа протекают процессы конверсии на активных центрах свежеевостановленного Fe_3O_4 .

3. Сравнение результатов хроматографического анализа с литературными данными приводит к предположению о возможном протекании в присутствии окислов железа реакций каталитического дегидрирования углеводородов первичных смол с образованием водорода в газе пиролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Раковский. Общая химическая технология торфа. М.—Л., 1949.
2. М. Б. Равич, Н. П. Чижевский. Избранные труды АН СССР, 1, 373, 1959.
3. З. Ф. Печковская. Труды ИГи АН СССР, 8, 239, 1958.
4. С. И. Смольянинов, В. И. Лозбин, Я. А. Белихмаер. Известия ТПИ, т. 233, изд. ТГУ.
5. Г. П. Гейд, Л. М. Лимаренко. Научные труды Днепропетровского института, АЗ, 1959.
6. Г. П. Гейд, Ю. С. Павлюк. Сб.: Металлургия и коксохимия. Киев, 1966.
7. О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1, М., 1962.
8. В. Н. Эрих, В. К. Пажитнов. Химия нефти и искусственного жидкого топлива. Л., 1955.
9. В. Науке. Новые исследования по пиролизу торфа. Аннотация переводов. ГЭИ, 1961.
10. К. Эллис. Химия углеводородов нефти и их производных. Т. II, 905, 908, 943, 944, 949, 1068. ОНТИ, М., 1938.
11. Н. Н. Ворожцов. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. 592, ГХИ, М., 1955.
12. L. Reggel, I. Wender and R. Raymond. Fuel, 3, 229, 1964.
13. В. С. Альтшулер, В. Л. Рабинович. Сб.: Термический и окислительный пиролиз топлив и ВПМ, 192, М., 1966.
14. З. А. Румянцева и др. ХТТ, 6, 11, 1969.