

Проблема поиска возобновляемых видов сырья для промышленности и энергетического комплекса в настоящее время является одной из наиболее актуальных. По данным Международного торфяного общества (IPS, 1995) торфяные ресурсы в мире составляют более 400 млн. га, но из них только чуть более 305 млн. га находится в разработке в странах, добывающих торф. Торф, как топливо и как сырье для сельского хозяйства, добывают уже длительное время в 23 странах мира [1]. В России находится от 40 до 60% мировых запасов торфа. С его помощью становится возможным решение проблем местной энергетики для регионов, богатых запасами торфа. Использование торфа в сельском хозяйстве дает возможность повысить плодородие земель, бедных гумусом и питательными веществами [2]. Активная добыча торфяной массы позволила бы снизить выбросы метана в атмосферу с заболоченных земель, богатых ее запасами. Общие запасы торфа на территории Российской Федерации оцениваются в размере 175,65 млрд. тонн [3]. В отличие от нефти и газа торф можно считать возобновляемым источником энергии, так как на территории России прирост торфяной массы, в среднем, идёт на 1 мм в год. Это эквивалентно 1 млрд куб. м ежегодно. Одним из наиболее эффективных методов переработки органического сырья, в том числе торфа, является термохимический способ конверсии посредством пиролиза [4-6]. Пиролиз – это процесс разложения органического сырья без доступа кислорода [7-9]. В результате этого процесса получают три основных продукта: горючий газ, пиролизная жидкость и уголь [10-13]. Для исследования процесса пиролиза торфа в температурном диапазоне от 300 до 700°C была собрана лабораторная установка [14], которая состоит из муфельной печи, устанавливаемой в неё реторты, колбы-конденсатора, находящейся в ледяной бане и газгольдера. Для проведения исследований использовался верховой торф, основные свойства которого представлены в таблице 1. Предварительная подготовка торфа заключалась в его просеивании через сито размером 1 мм (использовались частицы размером более 1 мм) и сушке. Подготовленные образцы помещались в реторту. Она устанавливалась в предварительно нагретую до заданной температуры муфельную печь. Образующаяся парогазовая смесь из реторты поступала в колбу-конденсатор, которая находилась в ледяной бане с температурой 3-5°C. После конденсации жидких продуктов неконденсируемые газы поступали в заполненный водой газгольдер. По объёму вытесненной воды определялся выход газов. После завершения их выделения реторта охлаждалась, извлекался углистый остаток, и измерялся его выход. Выход жидкости был определён путём вычитания массы газа и углистого остатка из массы исходного сырья, так как жидкость частично конденсировалась в трубопроводах. Таблица 1 – Основные свойства исследуемых образцов торфа

Параметр	Значение
Зольность	7,93%
Содержание нелетучего углерода	27,9%
Содержание летучих веществ	64,2%

С целью определения влияния температуры

на выход и свойства продуктов были проведены эксперименты при температуре пиролиза: 300, 400, 500, 600 и 700°C. Зависимость выхода продуктов термического разложения торфа от конечной температуры процесса представлена на рисунке 1. Из представленных на рис. 1 зависимостей видно, что при увеличении температуры пиролиза выход твёрдых продуктов уменьшается от 61 до 38%, а выход газа увеличивается с 5 до 38%. Кроме того, с увеличением конечной температуры пиролиза торфа увеличивается интенсивность образования газообразных продуктов (рис. 2). При температуре пиролиза 300°C максимальная скорость образования газа составляла 3,46 мл/с, а при температуре 700°C – 23,16 мл/с, то есть увеличилась в 6,7 раз. С целью определения свойств полученных в результате пиролиза торфа проб были проведены соответствующие исследования.

3 2 1 Рис. 1 - Выход продуктов термического разложения торфа в зависимости от конечной температуры процесса: 1 – твёрдые продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – газообразные продукты

5 4 3 2 1 Рис. 2 - Скорость выделения газообразных продуктов пиролиза торфа при различных температурах: 1 – 700°C, 2 – 600°C, 3 – 500°C, 4 – 400°C, 5 – 300°C

На стадии исследования твёрдых продуктов пиролиза торфа были определены содержание летучих веществ и нелетучего, а также высшая теплота сгорания. Исследования проводились в соответствии с ГОСТ 7657-84 [15]. Результаты исследования представлены на рисунке 3.

3 2 1 Рис. 3 - Содержание нелетучего углерода, летучих веществ и зольность твёрдых продуктов пиролиза торфа в зависимости от температуры: 1 – нелетучий углерод, 2 – летучие вещества, 3 – зольность

Из рисунка 3 видно, что при увеличении температуры пиролиза содержание летучих веществ в углистом остатке уменьшается, а содержание нелетучего углерода растёт. При конечной температуре пиролиза 500°C и более данный продукт может использоваться как углеродный восстановитель [15], однако обладает высокой зольностью. Также была определена высшая теплота сгорания твёрдых продуктов пиролиза торфа. В результате проведённых исследований было выяснено, что теплота сгорания твёрдых продуктов пиролиза торфа незначительно повышается при увеличении температуры процесса. Максимальной высшей теплотой сгорания обладает уголь, полученный при 700°C, она составляет 26,7 МДж/кг. Газообразные продукты пиролиза торфа были отобраны при температуре пиролиза 500, 700 и 900°C. Полученные пробы были использованы для определения химического состава газов. Исследования проводились по трём методикам. Для определения качественного состава газа использовался газовый хроматомаксспектрометр Turbo Mass Gold. Использовалась колонка Elite-5MS. Было определено, что основным компонентом газа является CO₂. Для определения суммарного количества углеводородов, а также содержания CO использовался газовый хроматограф. Идентификация углеводородов производилась с помощью хроматографа Хромус-1000, снабжённого детектором ПИД. Использовалась

колонка KCl/Al₂O₃. Содержание водорода определялось с помощью детектора по теплопроводности полудиффузионного с использованием колонки NoX.

Содержание двуокиси углерода рассчитывалось по разности.

Идентифицированный химический состав неконденсируемого пиролизного газа представлен в таблице 2. Таблица 2 – Химический состав неконденсируемого пиролизного газа №

Химическое вещество	Содержание, % об., при температуре пиролиза, °C	500	700	900
1. Диоксид углерода		92,16	91,55	82,02
2. Оксид углерода		1,95	1,84	9,16
3. Метан		0,39	0,48	1,86
4. Водород		5,02	5,47	6,4
5. Этан		0,29	0,52	0,4
6. Этилен		0,07	0,05	0,08
7. Пропан		0,042	0,027	0,018
8. Пропилен		0,046	0,054	0,052
9. Изобутан		0,007	0,004	0,004
10. Транс-бутилен		0,002	0	0
11. н-бутилен		0,0074	0,0018	0,0024
12. Изобутилен		0,0096	0,0078	0,0084
13. Цис-бутилен		0,0029	0	0
14. Теплота сгорания, МДж/м ³		7,52	8,27	11,06

Расчётным путём, используя содержание и теплоту сгорания составляющих пиролизный газ химических соединений, была определена его теплота сгорания. Проведённые исследования показывают, что с увеличением температуры термического разложения теплота сгорания неконденсируемого газа возрастает. Жидкие продукты пиролиза торфа представляют собой неоднородную систему, состоящую из трёх фаз. Пиролизная жидкость при конденсации без растворителя разделяется на три фракции: водную (60,25% мас.), «восковую» (29,75% мас.) и смоляную (10% мас.). Для анализа общих свойств, жидкие продукты собирались в колбе-конденсаторе. При этом конденсация, с целью гомогенизации, происходила путём барботажа парогазовой смеси через слой охлаждённого растворителя – изопропилового спирта. В результате анализа гомогенизированной пробы был определён химический состав пиролизной жидкости. Основные химические соединения и их содержание в жидких продуктах, полученных при температуре пиролиза 300-700°C представлены в таблице 3. Вещества с содержанием менее 1% в таблице не представлены. Таблица 3 - Химический состав жидких продуктов пиролиза торфа №

Соединение	Температура пиролиза, °C	300	400	500	600	700
1. 1,2,3-циклогептатриен		5,9				
2. 1,3,5-циклогектатриен		2,7	7,4			
3. 2-гексадекан		2,8				
4. 2-гексадецен, тетраamil		2,5				
5. 2-гидроксипиридин		26,7	11,8			
6. 2-циклопентен-1-он		2,1				
7. 3-гексен, 3,4-диметил		2,1				
8. 3-пиридиол		3,5				
9. Бензол, этенилокси		2,6	1,5	2,5		
10. Бензофуран, 4,5,6,7-тетрагидро-3,6-диметил		7,9				
11. Гексадецен, тетраamil		2,7				
12. Гептан, 4-этил		3,9				
13. Пропан, 2,2-[этилинденбис(окси)]бис		11,7	6			
14. Пропионовая кислота		1,4	2,4			
15. Уксусная кислота		17,8	12,1	8,1	5,7	6,4
16. Фениловый эфир органической кислоты		6,4				
17. Фенол		1,6	6,5	10,7	14,2	11,5
18. Фенол, 2-метил		2,2	3,5	2,2		
19. Фенол, 2-этил		1,5	1,3			
20. Фенол, 3-метил		9	1,1			
21. Фенол, 4-метокси-3-метил		2,5	1,8			
22. Фталиин, бис(2-этилгексил)		3,9	1,1			
23. Фуран, 2-(2-попенил)		7,9				
24. Циклогексанол, 3,3-диметил		2,6				
25. Этанол, 1-(1-циклогесен-1-ил)		6,3				
26. Эфир масляной кислоты		3,9				
27. Эфир органической кислоты		3,8				

Из таблицы видно, что при увеличении температуры пиролиза наблюдается уменьшение

содержания в них низших карбоновых кислот и увеличение содержания ароматических углеводородов. Это объясняется более полным разложением исходного сырья и переходом в ароматические соединения. Таким образом, в результате проведения исследований процесса термического разложения в условиях интенсивного подвода тепла при различных температурах пиролиза были определены режимные параметры и материальный баланс термического разложения торфа. На основании проведённых экспериментов было установлено, что увеличение температуры пиролиза торфяной массы приводит к уменьшению выхода твёрдых продуктов, увеличению выхода газообразных продуктов и сопровождается повышением интенсивности газообразования. Выход твёрдых продуктов изменяется в диапазоне от 61 до 31%. Была установлена теплота сгорания пиролизной жидкости, угля и газа, полученных при разных температурах пиролиза и определён химический состав. Исследование свойств углистого остатка верхового торфа показало, что при конечной температуре пиролиза 600°C и более данный продукт может использоваться как углеродный восстановитель, однако обладает потенциально высокой зольностью. Неконденсируемые газообразные продукты пиролиза торфа состоят в основном из диоксида и оксида углерода, водорода и метана. Их теплота сгорания увеличивается при увеличении температуры пиролиза. Жидкие продукты пиролиза торфа представляют собой трёхфазную систему. При увеличении температуры термической переработки торфа содержание низших карбоновых кислот в них понижается, а содержание ароматических углеводородов растёт.