

На правах рукописи

АЛФЕРОВ ВЯЧЕСЛАВ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ТОРФА В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНЫХ И
ИСКУССТВЕННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 02.00.04 - *Физическая химия*

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Тверь
2007

Работа выполнена на кафедре биотехнологии и химии
Тверского государственного технического университета

Научный руководитель: к.т.н., доц. Косивцов Ю.Ю.

Официальные оппоненты: д.х.н., проф. Смоляков В.М.

к.т.н., с.н.с. Самсонова Т.И.

Ведущая организация: Объединенный институт
высоких температур РАН

Защита состоится 18 октября 2007 г. в 15³⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.263.02 в Тверском государственном университете по адресу: г.Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



М.А. Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

В настоящее время все большее значение приобретают научные работы в области физико-химических исследований процессов переработки органоматериала сырья с целью получения жидкого и газообразного топлива. Многие регионы России имеют запасы собственных энергоносителей, среди которых торф является перспективным сырьем для получения энергии.

Пламенное сжигание топлива происходит при довольно высоких температурах горения (приблизительно 1300°C) с выделением в окружающую среду различных вредных веществ, загрязняющих атмосферу и прилегающие территории. Высокая температура горения налагает соответствующие требования к конструкции теплогенераторов и котлов. Актуальным является поиск новых принципов получения тепловой энергии, которые повысят эффективность использования местных ресурсов и, вместе с этим, могут привести к улучшению экологической обстановки. Одним из решений данной проблемы может быть низкотемпературная (до 700°C) термодеструкция органических соединений. Низкотемпературная деструкция (пиролиз) возможна в присутствии алюмосиликатных материалов. Добавка алюмосиликатов повышает эффективность процесс термической переработки органики (торф и другие материалы) за счет увеличения выхода горючих газов с высокой теплотой сгорания и снижения температуры пиролиза.

Применение физико-химических методов для исследования процесса пиролиза торфа в присутствии алюмосиликатных природных и искусственных материалов позволяет определить оптимальные параметры (температура, концентрация алюмосиликата) проведения процесса термической переработки сырья, а также изучить и выбрать эффективный алюмосиликатный материал. Физико-химические методы исследования дают возможность определить такие важные параметры процесса пиролиза, как состав и концентрация компонентов получаемой газовой смеси, исследовать теплотворную способность получаемых пиролизных газов, что дает возможность оценить эффективность проведения пиролиза торфа, а также определить каталитически активные кислотные центры (метод DRIFT), элементный состав и площадь поверхности алюмосиликатных материалов.

Цель работы заключается в исследовании физико-химических закономерностей процесса термодеструкции торфа с получением смеси горючих газов.

Для достижения поставленной цели в диссертационном исследовании решались следующие задачи:

- Изучение возможности использования процесса термодеструкции торфа для получения смеси горючих газов, установление оптимальных условий проведения процесса;
- Разработка методики анализа состава пиролизного газа и его теплотворной способности;
- Изучение зависимости теплоты сгорания получаемой горючей смеси от температуры процесса, вида и содержания алюмосиликатов;
- Физико-химическое исследование природных и искусственных алюмосиликатных материалов с помощью методов РФА, низкотемпературной адсорбции азота, метода седиментации, метода DRIFT;

- Исследование влияния температуры, вида и концентрации алюмосиликатов на качественный состав горючей газовой смеси, получаемой в процессе термодеструкции;
- Построение кинетической модели процесса термодеструкции.

Научная новизна работы и практическая ценность.

Впервые проведено физико-химическое исследование термодеструкции органогенного сырья в присутствии природных и искусственных алюмосиликатных материалов; разработан комплекс лабораторных средств для аналитического обеспечения исследований процесса, изучено влияние температуры, вида и содержания алюмосиликатов на изменение концентрации углеводородных компонентов в газовой смеси, на теплоту сгорания получаемого пиролизного газа; проведен поиск оптимальных условий проведения данного процесса. Полученные экспериментальные данные были использованы для определения физико-химических параметров процесса низкотемпературного пиролиза торфа, таких как порядок реакции, кинетических параметров, кажущейся энергии активации. Проведено кинетическое моделирование процесса пиролиза торфа.

Представленные исследования проводились в рамках реализации проекта "Энергосберегающие технологии каталитического пиролиза твердых бытовых отходов и сырья биогенного происхождения" Федеральной целевой научно-технической программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники", а также проекта "Разработка технологии и реакторного блока для проведения пиролиза органических биогенных материалов, подготовка рекомендаций по аналитическому сопровождению процесса пиролиза" по заказу ОАО "Рыбинский завод приборостроения".

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: 16-й международный конгресс по химическому и технологическому инжинирингу, CHISA 2004 (Прага, Чешская республика, 2004); 3-й Русско-китайский семинар по катализу (Новосибирск, 2004), 7-й всемирный конгресс по химической технологии (Глазго, Шотландия, 2005); 4-я международная конференция по экологическому катализу (Хейдельберг, Германия, 2005); всероссийская школа-семинар молодых ученых и специалистов «Энергосбережение – теория и практика» (Москва, 2006); 17-й международный конгресс по химическому и технологическому инжинирингу (Прага, Чешская республика, 2006); XVII-ая международная конференция по химическим реакторам, Chemreactor-17 (Athens – Crete, Greece, 2006); 14-е Региональные Каргинские чтения, областная научно-техническая конференция молодых ученых "Физика, химия и новые технологии" (Тверь, 2007).

Публикации. По результатам настоящей работы опубликовано двадцать семь печатных работ, в том числе, четыре в журналах, рекомендованных ВАК, получено 3 патента Российской Федерации на полезную модель.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Текст изложен на 146 страницах, включает 55 рисунков, 13 таблиц. Список использованных источников содержит 156 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В первой главе представлены имеющиеся в литературе научные данные по термической конверсии составляющих торфа, способы термической переработки этого сырья, а также рассмотрены основные типы каталитических систем и их влияние на протекание процессов пиролиза.

Во второй главе подробно рассмотрено строение и общетехнические свойства торфа, природных алюмосиликатов (глин) и цеолитов. Детально описана методика проведения экспериментов по термической конверсии торфа, представлены экспериментальная установка и аналитический комплекс лабораторных средств, разработанных на кафедре Биотехнологии и Химии Тверского государственного технического университета, для обеспечения исследований процесса пиролиза торфа, приведены методики выполнения анализов.

Эксперименты по пиролизу торфа в присутствии алюмосиликатных природных и искусственных материалов проводились в периодическом режиме на разработанной лабораторной установке, изображенной на рис. 1. Состав газовой смеси, получаемой при проведении процесса пиролиза торфа, а также ее теплотворная способность анализировались на специально разработанном комплексе лабораторных средств, который состоял из следующих устройств:

- хроматографический анализатор концентраций газообразных углеводородов в газовых средах, реализованный на базе хроматографа «Кристалюкс 4000М»;
- анализатор низшей объемной удельной теплоты сгорания газовых сред выполненный на базе хроматографа «Кристалюкс 4000М»;
- анализатор объемной концентрации водорода в газовых средах на базе хроматографа «Газохром 2000»;
- хроматографический анализатор концентрации оксида углерода в газовых средах выполненный на базе модифицированного хроматографа «Газохром 2000»;

В третьей главе «Результаты экспериментов и их обсуждение» представлены исследования по низкотемпературному каталитическому пиролизу торфа. Были изучены элементный состав природных алюмосиликатов (глин) (РФА), площадь их удельной поверхности, распределение пор по размерам, а также определены каталитически активные кислотные центры (метод DRIFT) у природных и искусственных алюмосиликатных материалов. Представлены экспериментальные данные по седиментации изучаемых глин. Проведено исследование активности алюмосиликатов в процессе низкотемпературного пиролиза торфа.

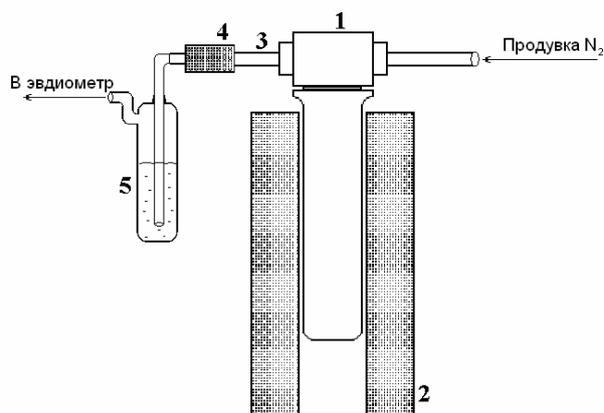


Рис.1. Экспериментальная установка
1 – реактор, 2 – обогреватель, 3 – штуцер,
4 – проботборник, 5 – затвор

Анализ экспериментальных данных по элементному составу природных глин позволяет сделать вывод о том, что изучаемые образцы состоят в основном из глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит) с незначительным содержанием железа (0,3–3,4 %) в зависимости от вида глины (табл.1). Помимо железа в

Табл. 1 – Элементный состав исследуемых глин

Компонент	Концентрация, %
Бентонитовая глина ($Al_2Si_4O_{13}H$)	
Ti	0,46
Mn	0,06
Fe	2,47
Ag	0,05
Каолиновая глина ($Al_2Si_2O_6H_4$)	
Fe	0,34
Кембрийская глина ($Al_2Si_4O_6H_4$)	
Fe	4,34
Глинистый мергель ($Al_2Si_4O_6H_2$)	
Mn	0,07
Fe	2,20

исследуемых образцах были обнаружены следы Ag, Mn и Ti. Одним из факторов, определяющих доступность каталитических центров, является величина удельной поверхности. Как видно из данных табл. 2, площадь удельной поверхности среди представленных образцов глинистых материалов достигает наибольших значений у бентонитовой глины, а из искусственных цеолитов у H-Beta-25. Данные по площади поверхности и распределения пор по объему представлены в таблицах 2 и 3. Результаты распределения пор по размеру (табл.3) свидетельствуют о том, что в основном структура всех исследованных образцов представлена мезопорами.

Для определения размеров частиц глин в водной суспензии, которая применялась для нанесения глинистых материалов на субстрат, использовался седиментационный анализ. Анализ экспериментальных данных для изучаемых видов глин показал, что у образца каолиновой глины (1) в суспензии доминируют частицы с радиусом около $20 \cdot 10^{-8}$ м и $65 \cdot 10^{-8}$ м; у глинистого мергеля – частицы радиуса $6 \cdot 10^{-8}$ м; каолина (2) (кембрийская глина) – частицы радиуса $15 \cdot 10^{-8}$ м; бентонитовой глины – частицы радиуса около $17 \cdot 10^{-8}$ м. Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что глины образуют с водой высокодисперсные (коллоидные) системы. Такие размеры частиц глины позволяют им легко проникать в поры торфа.

Изучение природных и искусственных алюмосиликатных материалов методом DRIFT показало наличие в них сильных и слабых Льюисовских кислотных центров. В H-MORD-20-IE и в Fe-H-MORD-20-IE присутствуют также сильные Бренстедовские кислотные центры, сдвиг частоты валентных колебаний $C \equiv N$ при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет 32 см^{-1} . Различие в каталитическом поведении искусственных цеолитов и глин может быть также связано с тем, что цеолиты имеют кристаллическую упорядоченную структуру, а глины – аморфные алюмосиликаты.

Влияние вида глинистых материалов и искусственных цеолитов на объем получаемой газовой смеси. Экспериментально показано, что в присутствии природных алюмосиликатных материалов и искусственных цеолитов пиролиз торфа приводит к увеличению объема получаемого

Таблица 2 – Площадь поверхности образцов глин

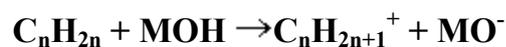
Вид глины	Площадь удельной поверхности S, м ² /г (метод БЭТ)
Каолиновая глина	9
Бентонитовая глина	59
Кембрийская глина	30
Глинистый мергель	20
H-Beta-25	807
H-MORD	605

пиролизного газа. Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что объем газовой смеси в присутствии алюмосиликатных материалов увеличивается в 1,1-1,2 раза.

Таблица 3. Распределение пор по объему

Диаметр пор, нм	Бентонитовая глина		Каолиновая глина		Кембрийская глина		Глинистый мергель	
	Объем пор, мл/г	%	Объем пор, мл/г	%	Объем пор, мл/г	%	Объем пор, мл/г	%
Меньше 6	0	0	0,00271	16,40	0,0105	21,35	0	0
8-6	0	0	0,00166	10,06	0,0046	9,35	0	0
8 – 10	0	0	0,00133	8,06	0,00361	7,34	0	0
10 – 12	0,00201	0,11	0,00134	8,10	0,0034	6,92	0,00116	0,12
12 – 16	0,00968	0,51	0,00161	9,77	0,00413	8,40	0,00504	0,53
16 – 20	0,01396	0,73	0,00144	8,73	0,00366	7,45	0,01027	1,08
20 – 80	1,89008	98,65	0,00512	31,00	0,01455	29,60	0,69005	72,48
Больше 80	0,00020	0,01	0,00130	7,89	0,00471	9,58	0,24558	25,79
Всего	1,91593	100	0,01651	100	0,04916	100	0,95210	100

Влияние вида глинистых материалов и искусственных цеолитов на концентрацию углеводородов в получаемом пиролизном газе. При использовании алюмосиликатов наблюдалось заметное увеличение количества выделяющихся углеводородов в газовой смеси. Их значения более чем в 1,3-2 раза превысили величины, полученные при пиролизе образца, не содержащего алюмосиликаты (рис. 5). Наибольшее количество углеводородов было получено в присутствии бентонитовой глины и искусственного цеолита Fe-H-ZSM-5-IE, что согласуется с литературными данными, описывающими цеолит H-ZSM-5 как наиболее оптимальный алюмосиликат для процессов пиролиза. Наибольшее количество пропана наблюдалось при проведении процесса пиролиза торфа в присутствии Fe-H-ZSM-5-IE, Fe-H-Mord-20-IE и бентонитовой глины. Количество пропана в присутствии этих алюмосиликатных материалов превышало результаты процесса без алюмосиликатов в 1,8-2,4 раза. Необходимо отметить, что в присутствии выше указанных алюмосиликатных материалов, количество таких углеводородов как метан, этан, этилен также было значительно выше по сравнению с результатами, полученными при пиролизе торфа в их отсутствие. Наибольшую активность в образовании метана и этана проявляют бентонитовая глина, Fe-H-ZSM-5-IE и глинистый мергель. Количество этих компонентов в 1,4-1,7 раза для метана и в 1,5-1,9 для этана выше значений для процесса, протекающего в отсутствие указанных алюмосиликатов. Увеличение концентрации низших углеводородов, таких как метан, этан, этилен и пропан, выделяющихся в присутствии алюмосиликатных минералов, может быть связано, прежде всего, с тем, что изучаемые алюмосиликаты обладают свойствами твердых кислот, что согласуется с литературными данными. Благодаря наличию гидроксильных групп, алюмосиликаты взаимодействуют с углеводородами парафинового ряда с образованием ионов карбония вследствие термодеструкции торфа:



Ионы карбония $C_nH_{2n+1}^+$ неустойчивы и способны распадаться на молекулы олефина с более короткой углеродной цепью и новый ион карбония. Такой ион достаточно легко отрывает водород в виде гидрид-иона от исходных нейтральных молекул. В результате этой реакции образуется углеводород с короткой цепью, и регенерируется ион карбония. Таким образом, развивается цепной процесс

расщепления парафинов. Происходит изменение механизма с радикально-цепного на ионный, также остающийся цепным.

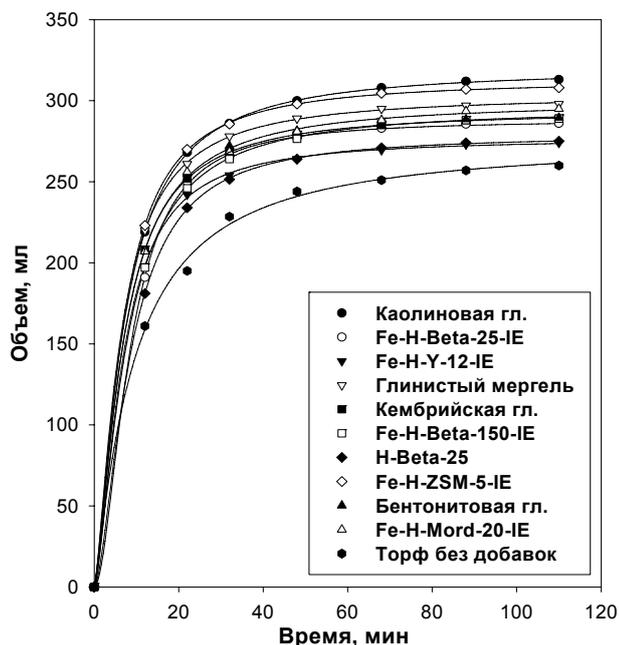


Рис. 4. Изменение объема газовой смеси в процессе пиролиза в присутствии различных алюмосиликатов при температуре 460°C, концентрация алюмосиликата составляла 30%

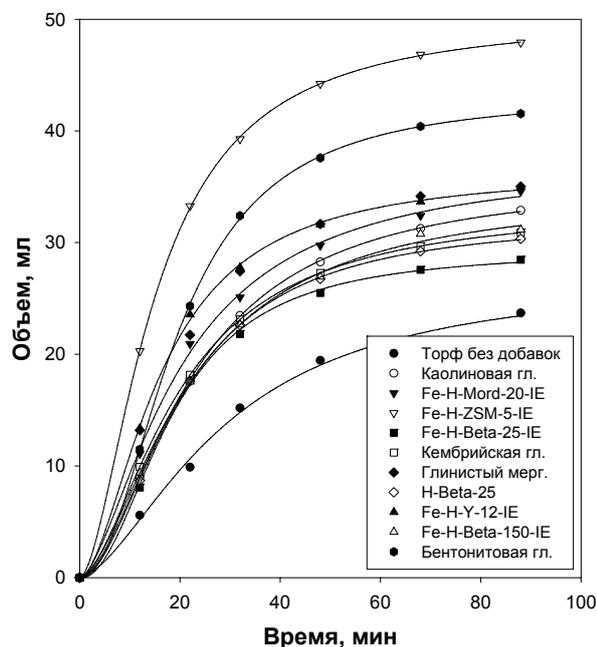
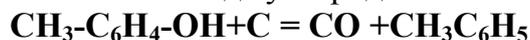


Рис. 5. Изменение количества углеводородов в процессе пиролиза торфа в присутствии различных алюмосиликатов при температуре 460°C

Газовая смесь, получаемая при пиролизе торфа, состоит главным образом из окиси и двуокиси углерода, предельных и непредельных углеводородов и некоторого количества водорода. Образование водорода при пиролизе торфа происходит вследствие термической деструкции главным образом лигнина, а также за счет процессов спекания, т.е. конденсации ароматических углеводородов. Образование CO_2 и CO происходит в результате термического распада соответственно гуминовых кислот и лигнина. Наличие Fe_2O_3 в бентонитовой глине, согласно литературным данным, при термической обработке торфа способствует образованию активного углерода, который восстанавливает высокомолекулярные фенолы в углеводороды, что также приводит к образованию оксида углерода:



Наибольшее количество окиси углерода выделяется в присутствии Fe-H-ZSM-5-IE, Fe-H-Beta-150-IE, Fe-H-Mord-20-IE, а также кембрийской и бентонитовой глины. В присутствии этих алюмосиликатных материалов количество этого компонента увеличивается в 1,4-1,7 раза и составляет 18,9-19,5% от общего количества компонентов смеси. Содержание водорода в пиролизной газовой смеси крайне невелико по сравнению с остальными ее компонентами и составляет 0,2-1,6% от общего количества газов.

Влияние вида глинистых материалов и искусственных цеолитов на теплотворную способность газовой смеси, получаемой в процессе пиролиза торфа.

Теплотворная способность газовой смеси имеет прямую зависимость от состава и количества горючих компонентов. Наиболее выгодным составом и количеством

горючих компонентов газовой смеси, с точки зрения теплотворной способности, обладают горючие газы, полученные в присутствии бентонитовой глины, Fe-H-ZSM-5-IE и Fe-H-Mord-20-IE.

Анализируя данные по исследованию теплотворной способности газовой смеси, полученной при пиролизе торфа в присутствии различных алюмосиликатных материалов, можно сделать вывод, что выше перечисленные алюмосиликаты действительно содействуют повышению теплоты сгорания пиролизных газов (рис. 6). Так, теплота сгорания газовой смеси в присутствии данных алюмосиликатов увеличивается в 2,3-2,9 раза по сравнению с процессом без алюмосиликатов.

Таким образом, анализируя экспериментальные данные по активности глинистых материалов и искусственных цеолитов, можно сделать вывод о том, что наиболее

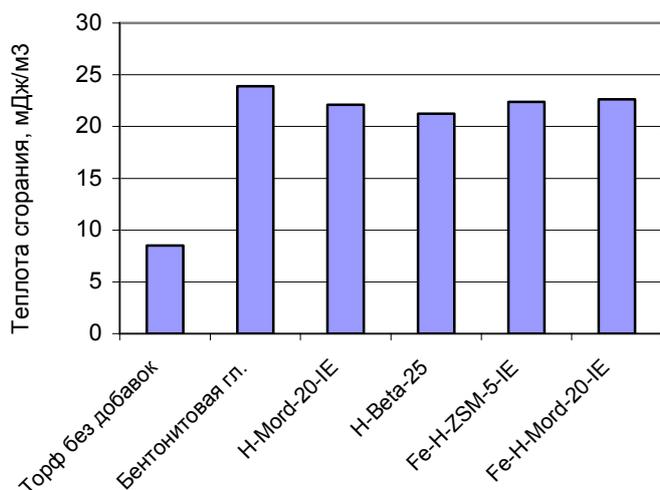
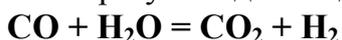


Рис. 6. Зависимость теплоты сгорания газовой смеси, полученной при пиролизе торфа, от вида алюмосиликата

оптимальными являются бентонитовая глина, Fe-H-ZSM-5-IE и Fe-H-Mord-20-IE. Дальнейшее исследование влияния алюмосиликатов на процесс пиролиза торфа проводилось в присутствии бентонитовой глины, которая является наиболее дешевой, доступной и эффективной.

Влияние концентрации природных и искусственных алюмосиликатов на процесс пиролиза торфа. Концентрация алюмосиликатов является важным параметром, который оказывает влияние на скорость химических реакций, протекающих при проведении процесса пиролиза, а также на конверсию торфа. Анализ экспериментальных данных, полученных при исследовании влияния концентрации бентонитовой глины на процесс пиролиза торфа, позволяет сделать вывод о том, что с ростом концентрации этого алюмосиликатного материала объем получаемой газовой смеси увеличивается (рис. 7). С ростом концентрации бентонитовой глины в пиролизном газе также увеличивается количество углеводородов, диоксида углерода и водорода (рис. 8, 9, 10). Однако количество оксида углерода в получаемой газовой смеси с увеличением концентрации этого алюмосиликатного материала уменьшается, что позволяет сделать предположение о возможности протекания экзотермичной реакции оксида углерода с водой, в результате чего образуется диоксид углерода и водород:



Влияние влажности на процесс пиролиза торфа. Было проведено исследование влияния влажности на процесс пиролиза торфа. Концентрация воды в торфе составляла 20, 30 и 40% от массы навески субстрата. Было выявлено, что с ростом концентрации воды до 20%, количество пиролизных газов значительно возрастает по сравнению с пиролизом неувлажненного торфа. Однако, большое количество влаги создает неблагоприятные условия для быстрой термодеструкции торфа, так как куски этого топлива не успевают достаточно прогреться. Было установлено, что с ростом

концентрации воды в торфе до 30% количество углеводородов в газовой смеси возрастает в 2,06 раза по сравнению с пиролизом неувлажненного субстрата. Известно, что в присутствии воды в реакционной смеси при пиролизе торфа происходит гидролитическое расщепление эфиров. В результате этой реакции происходит образование жирных кислот. Таким образом, рост объема углеводородов в газовой смеси с увеличением влажности торфа можно объяснить повышенным выходом жирных кислот, распадающихся под воздействием температуры с образованием низших углеводородов. При исследовании влияния влажности торфа на теплоту сгорания пиролизных газов, было выявлено, что с увеличением концентрации воды в реакционной смеси значение теплоты сгорания газовой смеси возрастает. Так, значение теплоты сгорания газовой смеси, полученной при пиролизе торфа с содержанием воды 30% на 14-й мин эксперимента, превышало в 1,4 раза данное значение, полученное при термодеструкции неувлажненного торфа.

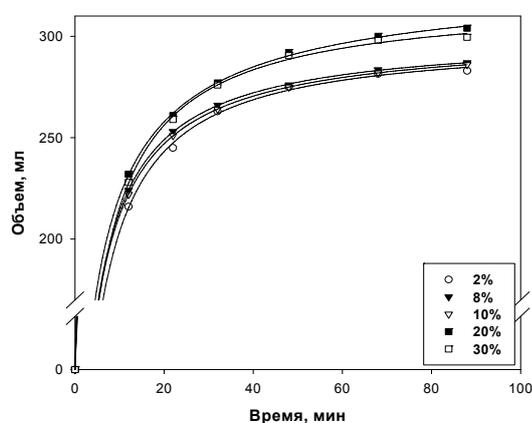


Рис. 7. Изменение объема газовой смеси в процессе пиролиза торфа в присутствии бентонитовой глины различной концентрации

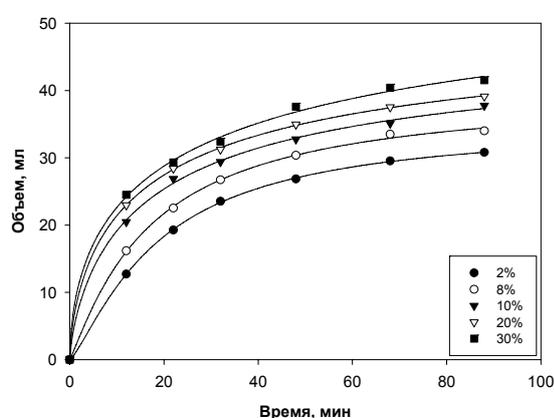


Рис. 8. Изменение объема углеводородов в газовой смеси в зависимости от концентрации бентонитовой глины при пиролизе торфа

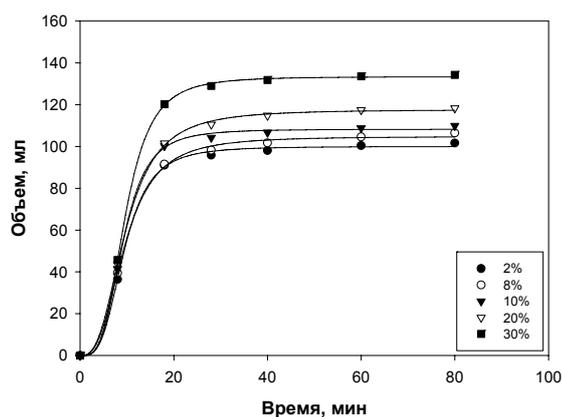


Рис. 9. Изменение объема CO₂ в газовой смеси в зависимости от концентрации бентонитовой глины при пиролизе торфа

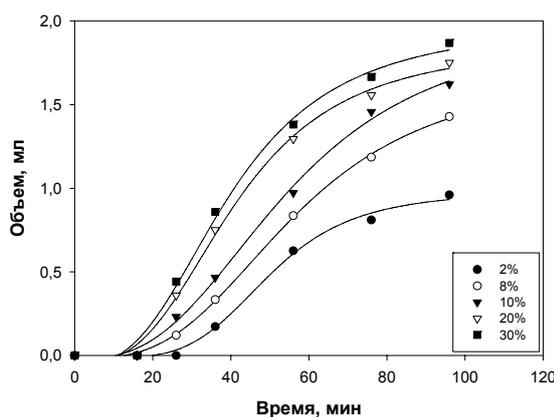


Рис. 10. Изменение объема H₂ в газовой смеси в зависимости от концентрации бентонитовой глины при пиролизе торфа

При исследовании влияния концентрации бентонитовой глины на процесс пиролиза торфа было выявлено, что ростом концентрации данного алюмосиликата теплота сгорания газовой смеси увеличивается (рис. 11), что можно объяснить повышением количества углеводородов в пиролизном газе.

Таким образом, исходя из выше приведенных экспериментальных данных, можно с уверенностью говорить о том, что наиболее эффективной концентрацией бентонитовой глины является значение в 30% от массы навески торфа.

Влияние температуры на процесс пиролиза торфа в присутствии бентонитовой глины. Температура оказывает заметное воздействие на протекание процесса пиролиза торфа, составляющие которого разлагаются с образованием твердых, жидких и газообразных продуктов. Выбор оптимального значения температуры предопределяет эффективность осуществления процесса термической переработки торфа. Исследование влияния бентонитовой глины на процесс пиролиза торфа

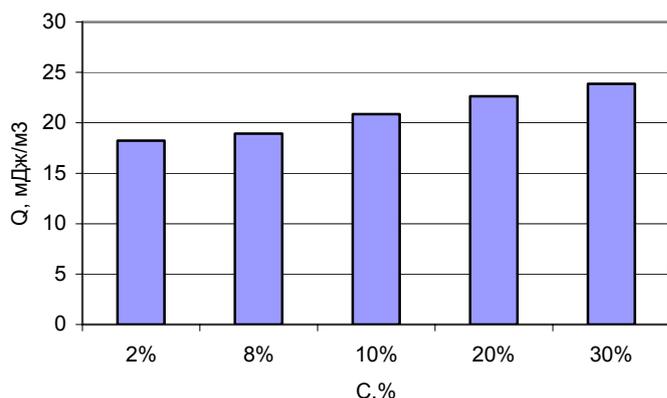


Рис. 11. Изменение теплоты сгорания газовой смеси в зависимости от концентрации бентонитовой глины при пиролизе торфа

при температурах 500°C, 550°C, 600°C и 650°C увеличивается соответственно в 1,04, 1,21, 1,3 и 1,61 раза.

Количество углеводородов в получаемой газовой смеси с ростом температуры также возрастает и достигает максимума при температуре 650°C, превышая это значение соответствующее температуре 460°C в 2,31 раза (рис. 13).

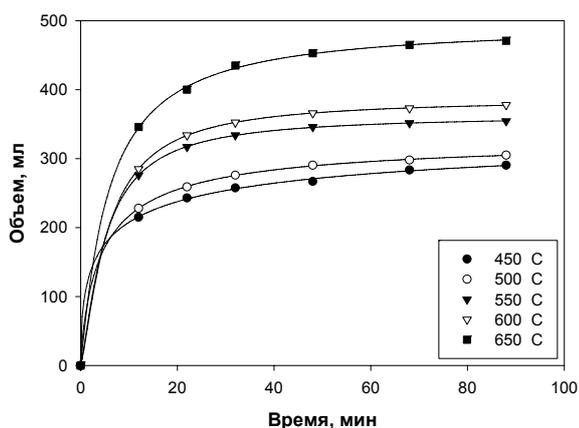


Рис. 12. Изменение объема газовой смеси в процессе пиролиза торфа при варьировании температуры в присутствии бентонитовой глины в концентрации 30%

проводилось при варьировании температуры в диапазоне 410–650°C. Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод, что с ростом температуры количество пиролизного газа, в газовой смеси увеличивается (рис. 12), что связано в первую очередь с более полным термическим разложением торфа.

Так по сравнению с объемом газовой смеси при температуре 460°C, объем пиролизного газа при

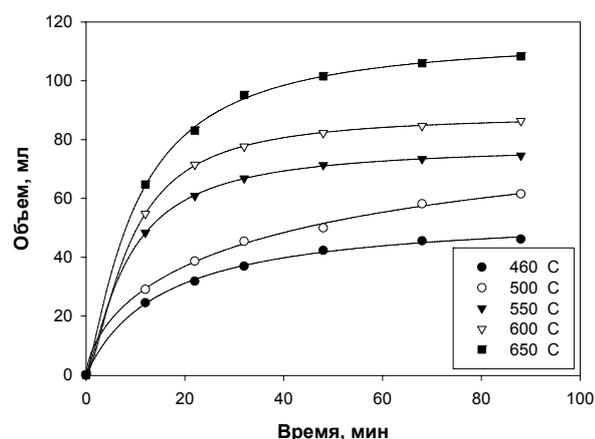
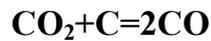


Рис. 13. Изменение количества углеводородов в газовой смеси в процессе пиролиза торфа при варьировании температуры в присутствии бентонитовой глины в концентрации 30%

Такая же зависимость, как и в случае углеводородов, наблюдается при анализе экспериментальных данных по изменению количества оксида углерода и водорода в пиролизном газе. Максимальное количество оксида углерода и водорода было получено при температуре 650 °С, которое превышало это значение отвечающее 460 °С соответственно в 1,54 раза и 41,71 раза. Однако, было выявлено, что количество CO₂ с ростом температуры уменьшается. Это может быть связано с тем, что при увеличении температуры протекает следующая реакция:



Было исследовано влияние температуры на теплоту сгорания газовой смеси. Анализируя экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что при увеличении температуры процесса пиролиза торфа, теплота сгорания получаемой газовой смеси уменьшается (рис. 14). Максимальное значение теплоты сгорания пиролизного газа соответствует температуре 460 °С, что можно объяснить тем, что именно при этой температуре выделяется наибольшее количество углеводородов с высокой теплоценностью, тогда как при более высоких температурах в пиролизном газе присутствует в основном метан, а также водород и оксид углерода, что значительно снижает калорийность газовой смеси.

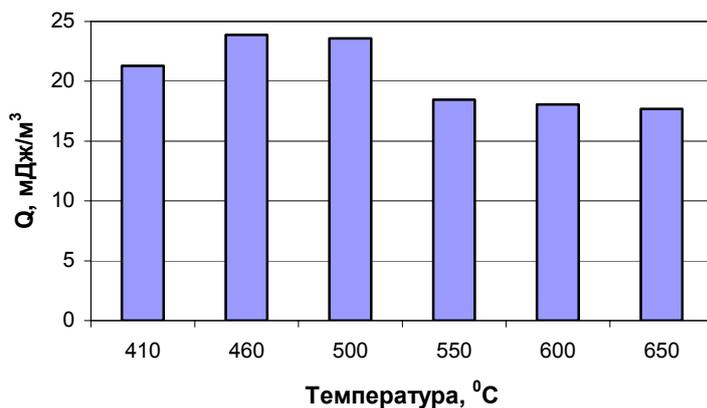


Рис. 14. Изменение теплоты сгорания газовой смеси, полученной при проведении процесса пиролиза торфа при варьировании температуры в присутствии бентонитовой глины в концентрации 30%

использования был осуществлен поиск корректного математического описания. Результаты моделирования показали, что процесс пиролиза с достаточной точностью описывается уравнением химической кинетики дробного порядка:

$$\frac{d[C]}{dt} = k \times [C_0]^n \quad (1)$$

где [C] – суммарная концентрация продукта;

t – время процесса, мин;

k – константа скорости реакции, 1/мин;

[C₀] – концентрация субстрата;

n – порядок реакции.

Исходя из данных, полученных для процесса, протекающего без бентонитовой глины можно постулировать псевдонулевой порядок реакции для получения каждого компонента смеси углеводородов, что согласуется с теоретическими предпосылками,

В четвертой главе “Кинетическое моделирование процесса пиролиза” приведены расчеты порядков, кинетических параметров, а также параметров уравнения Аррениуса в случае каталитической и некаталитической реакции термодеструкции.

Для определения закономерностей получения смеси углеводородных газов с добавлением бентонитовой глины и в контрольном эксперименте без ее

так как субстрат находится в избытке. В процессе, протекающем в присутствии бентонитовой глины, реакции получения низших углеводородов описываются уравнением первого порядка, что говорит об изменении механизма реакции, на который оказывает определенное влияние данный алюмосиликат.

Большой интерес представляет изучение кинетических закономерностей, обуславливающих протекание химических превращений в ходе процесса термодеструкции.

Как было показано выше, процессы образования углеводородных газов, протекающие в отсутствие бентонитовой глины, подчиняются кинетическому уравнению нулевого порядка:

$$-\frac{dC}{dt} = k = W,$$

Уравнения 1-го порядка (для процессов с бентонитовой глиной) подчиняются выражению:

$$-\frac{dC}{dt} = kC = WC_0$$

Таким образом, кинетические уравнения для указанных выше процессов имеют вид (табл. 4):

Табл. 4 - Кинетические уравнения процессов, протекающих как в присутствии бентонитовой глины, так и без нее.

Углеводороды	Процесс без бентонитовой глины	Процесс с бентонитовой глиной
Метан	$W=0,1220$	$W=0,3819 \cdot C_0$
Этан	$W=0,0002$	$W=0,0022 \cdot C_0$
Этилен	$W=0,0459$	$W=0,0857 \cdot C_0$
Пропан	$W=0,0091$	$W=0,0722 \cdot C_0$

Была определена кажущаяся энергия активации для экспериментов без добавления бентонитовой глины, а также для случая с использованием оптимального количества бентонитовой глины (30%). Предварительно были найдены кинетические параметры уравнения (1) для различных температур проведения процесса (табл. 5).

Табл. 5. Кинетические параметры реакции (30% бентонитовая глина) при варьировании температуры

T, °C	Процесс без бентонитовой глины				Процесс с бентонитовой глиной			
	Метан	Этан	Этилен	Пропан	Метан	Этан	Этилен	Пропан
460°C	$3,04 \cdot 10^{-5}$	$5,42 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$17,02 \cdot 10^{-5}$	$10,21 \cdot 10^{-5}$	$4,54 \cdot 10^{-5}$	$6,51 \cdot 10^{-5}$
500°C	$5,02 \cdot 10^{-5}$	$6,77 \cdot 10^{-5}$	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$6,77 \cdot 10^{-5}$	$22,01 \cdot 10^{-5}$	$11,32 \cdot 10^{-5}$	$6,57 \cdot 10^{-5}$	$8,94 \cdot 10^{-5}$
550°C	$30,11 \cdot 10^{-5}$	$25,06 \cdot 10^{-5}$	$8,75 \cdot 10^{-5}$	$12,02 \cdot 10^{-5}$	$46,41 \cdot 10^{-5}$	$29,05 \cdot 10^{-5}$	$11,47 \cdot 10^{-5}$	$22,33 \cdot 10^{-5}$
600°C	$46,23 \cdot 10^{-5}$	$41,09 \cdot 10^{-5}$	$24,01 \cdot 10^{-5}$	$29,07 \cdot 10^{-5}$	$56,12 \cdot 10^{-5}$	$52,03 \cdot 10^{-5}$	$36,35 \cdot 10^{-5}$	$44,24 \cdot 10^{-5}$

Из данных таблицы видно, что при повышении температуры для процесса в присутствии алюмосиликатов и процессов без алюмосиликатов возрастает константа скорости реакции, что согласуется с уравнением Аррениуса.

Полученные значения кинетических параметров были использованы для построения графиков в координатах уравнения $\ln k = \left(-\frac{E_k}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$. На рис. 16

представлен график для экспериментов без использования алюмосиликатов, на рис. 17 – для опытов с применением бентонитовой глины.

По экспериментальным данным с применением метода наименьших квадратов были построены прямые линии, которые позволили вычислить кажущуюся энергию активации процесса образования углеводородных газов. Результаты расчета представлены в таблице 6.

Данные таблицы показывают, что в присутствии бентонитовой глины происходит уменьшение кажущейся энергии активации процесса образования углеводородных газов, что может быть связано с изменением механизма их образования. Одновременно с этим на несколько порядков возрастает значение предэкспоненциального множителя, что говорит об увеличении числа реакционных центров.

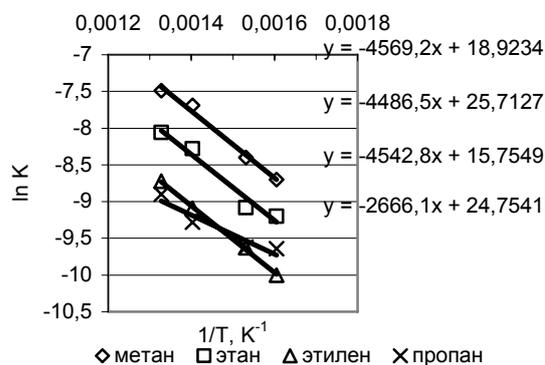


Рис. 16. Определение параметров уравнения Аррениуса для процесса без алюмосиликатов

Рис. 17. Определение параметров уравнения Аррениуса для процесса в присутствии алюмосиликатов

Табл. 6 - Параметры уравнения Аррениуса

Параметры ур-я Аррениуса	Метан	Этан	Этилен	Пропан
Процесс в присутствии алюмосиликатов				
E_a , кДж/моль	38	37	38	22
k_0	$7 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^8$
Процесс без алюмосиликатов				
E_a , кДж/моль	85	68	51	41
k_0	$1 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^4$	90	$3 \cdot 10^3$

ВЫВОДЫ

По результатам настоящей диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

- Разработана методика анализа состава пиролизного газа и его теплотворной способности;
- Проведены исследования образцов алюмосиликатов с помощью методов РФА, седиментации, низкотемпературной адсорбции азота. Установлено, что природные алюмосиликатные материалы представляют собой слоистые силикаты с мезопористой структурой, обладающие площадью удельной поверхности от 9-59 м²/г в зависимости от вида алюмосиликата. В воде

изучаемые слоистые силикаты образуют коллоидные растворы с размером частиц $6 \cdot 10^{-8}$ – $65 \cdot 10^{-8}$ м.

- Показано при помощи метода DRIFT наличие кислотных центров Льюиса и Бренстеда в структуре искусственных алюмосиликатов и кислотных центров Льюиса у природных алюмосиликатов.
- Исследован качественный состав получаемой горючей газовой смеси. Установлено, что основными компонентами газовой смеси являются низшие углеводородные газы (метан, этан, этилен и пропан) и монооксид и диоксид углерода.
- Определено влияние температуры, влажности, природы и содержания алюмосиликатов на состав газовой смеси и ее теплотворной способности. Проведенные эксперименты показали, что с наибольшей эффективностью процесс термодеструкции протекает при температуре 460°C . Содержание бентонитовой глины в торфе в концентрации 30% от массы субстрата позволяет увеличить теплоту сгорания газовой смеси более чем в 2,8 раза.
- Математическая обработка экспериментальных данных позволила определить основные кинетические параметры процесса каталитической термодеструкции торфа. Предложена кинетическая модель процессов термодеструкции как в присутствии алюмосиликатов так и без них.
- По результатам опубликовано 4 статьи в научных журналах и получено 3 патента на полезную модель.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Афанасьев А.Е. Низкотемпературная газификация торфоминеральных материалов / А.Е. Афанасьев, Э.М. Сульман, О.С. Мисников, В.В. Алферов // Горный журнал.- 2004.- специальный выпуск.- С.121-124.

2. Сульман Э.М. Катализ в энергосберегающих технологиях получения топлив на основе биомассы и органических отходов / Э.М. Сульман, О.В. Кислица, В.В. Алферов, О.С. Мисников, А.Е. Афанасьев, М.Г. Сульман, А.Е. Усанов // Катализ в промышленности.- 2004.- №1.- С. 43-49.

3. Sulman E.M. Catalysis in energy saving technologies for fuel production from biogenic raw material and organic wastes / E.M. Sulman, O.V. Kislitza, V.V. Alfyorov // 3-d Russia-China Seminar on Catalysis, April 17-19 2004, Novosibirsk.- Novosibirsk, 2004.- P.38-39.

4. Alferov V. V. Peat-mineral compositions as a novel product based upon biofuel / V. V. Alferov, A. E. Usanov, O. S. Misnikov, E. M. Sulman // 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2004, 22 – 26 August 2004, Prague, Czech Republic.- Prague, 2004.- CD-ROM of full texts.

5. Алферов В.В. Исследование каталитической активности алюмосиликатных минералов в процессе низкотемпературного термолиза торфа / В.В. Алферов // XI Региональные Каргинские чтения: тез. докл. областная научно-техническая конференция молодых ученых "Химия, технология и экология".- Тверь, 2004.- С. 3.

6. Alfyorov V.V. The development of the method of low – temperature peat pyrolysis on the basis of alumosilicate catalytic system / V.V. Alfyorov, E.M. Sulman, O.S. Misnikov, A.E. Afanasjev // 7th World Congress of Chemical Engineering, 10 – 14 July, 2005, Glasgow, Scotland.- Glasgow, 2005.- P. 121.

7. Alfyorov V.V. Study of peat low temperature pyrolysis using aluminosilicate catalytic systems / V.V. Alfyorov, E.M. Sulman, Matveeva V.G., Misnikov O.S., Afanasjev A.E. // 4 th International Conference on Environmental Catalysis, 5-8 June 2005 in Heidelberg, Germany, Book of Abstracts.- Heidelberg, 2005.- P. 304.

8. Алферов В.В. Каталитический пиролиз торфа на природных и искусственных цеолитах / В.В. Алферов, В.Ю. Долуда, М.Е. Григорьев, Ю.В. Луговой // Труды третьей всероссийской школы-семинара молодых ученых и специалистов «Энергосбережение – теория и практика», Москва, 21-29 сентября 2006 г.- Москва, 2006.- С. 53 – 57.

9. Алферов В.В. Каталитическая активность природных и искусственных цеолитов в процессах газификации и пиролиза торфа / В.В. Алферов, О.С. Мисников, О.В. Кислица, Э.М. Сульман, Д.Ю. Мурзин, Н. Кумар // Катализ в промышленности.- 2006.- №6.- С.42 - 46.

10. Алферов В.В. Изучение низкотемпературного пиролиза торфа с использованием природных и синтетических алюмосиликатных каталитических систем / В.В. Алферов // XIII Региональные Каргинские чтения: тез. докл. областная научно-техническая конференция молодых ученых "Физика, химия и новые технологии".- Тверь, 2006.- С. 3.

11. E. Sulman. The development of the method of low-temperature peat pyrolysis on the basis of aluminosilicate catalytic system / E. Sulman, V. Alfyorov, O. Misnikov, A. Afanasjev, N. Kumar, D. Murzin // XVII International Conference on Chemical Reactors, Chemreactor-17, Athens – Crete, Greece, May 15-19, 2006. Book of Proceedings, PS-14.- Crete, Greece.- P. 294.

12. Alfyorov V. Studying of the influence natural and artificial aluminosilicate catalytic systems on process low temperature pyrolysis of peat / V. Alfyorov, E. Sulman, O. Misnikov, A. Afanasjev, N. Kumar, D. Murzin // 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, 27-31 August 2006, Praha, Czech Republic, Book of Proceedings, P7.048.- Praha, Czech Republic.- P.180.

13. Алферов В.В. Низкотемпературный пиролиз торфа в присутствии природных и искусственных алюмосиликатных материалов / В.В. Алферов, Ю.В. Луговой, М.Е. Григорьев // XIV Региональные Каргинские чтения: тез. докл. областная научно-техническая конференция молодых ученых "Физика, химия и новые технологии".- Тверь, 2007.- С. 4.

14. Илясов Л.В. Анализатор объемной удельной теплоты сгорания газовых сред Патент на полезную модель №38507./ Л.В. Илясов, О.В. Кислица, В.В. Алферов, Э.М. Сульман, М.Г. Сульман, В.П. Молчанов // Приоритет полезной модели 18.02.2004

15. Кислица О.В. Анализатор селективного определения объемной концентрации водорода в газах / Л.В. Илясов, О.В. Кислица, В.В. Алферов, Э.М. Сульман, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов // Патент на полезную модель №38945. Приоритет полезной модели 01.03.2004

16. Илясов Л.В., Кислица О.В., Алферов В.В., Сульман Э.М., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Анкудинова Т.В. Устройство для газохроматографического анализа концентрации оксида углерода и метана в многокомпонентных средах Патент на полезную модель №38949. Приоритет полезной модели 09.03.2004.

17. Sulman E.M. The development of the method of low-temperature peat pyrolysis on the basis of aluminosilicate catalytic system / E.M. Sulman a, V.V. Alferov, Yu.Yu. Kosivtsov, A.I. Sidorov, O.S. Misnikov, A.E. Afanasiev, N. Kumarb, D. Kubicka, J. Agullo, T. Salmi, D.Yu. Murzin // Chemical Engineering Journal 134 (2007).- p. 162–167.