

личение концентрации CO в газе при температуре свыше 700 °С связано, скорее всего, с термической диссоциацией карбонатов кальция и калия ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) и дальнейшим восстановлением CO_2 до CO ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$). Обусловленное термическим разложением метоксильных групп, содержание метана в пиролизном газе растет до 650 °С, и соответственно теплота сгорания достигает максимальных значений около 3700 ккал/нм³, затем снижается, когда в составе газа начинают преобладать CO и H₂ и падает концентрация CH₄. Таким образом, содержание компонентов синтез-газа в составе пиролизного газа горючих отходов растениеводства увеличиваются с ростом температуры. Пиролиз отходов растениеводства в подвижном слое проводили на лабораторной установке, состоящей из пиролизера со шнековой подачей сырья и внешним электрообогревом.

Летучие продукты в виде парогазовой смеси отводили в систему охлаждения и очистки, затем в газометр, а твердый остаток (кокс) собирали в приемной колбе. Опыты проводили при 800 °С. Отличительной особенностью процесса пиролиза ржаной соломы в шнековом пиролизере является низкий выход жидких продуктов и соответственно высокий выход газа (более 50 %) по сравнению с процессом в стационарном слое сырья, что обусловлено более длительным временем нахождения парогазов в активной зоне пиролизера и их контактом с коксом, приводящим к образованию дополнительного количества водорода и монооксида углерода ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$). В составе пиролизного газа ржаной соломы при 800 °С отмечено высокое содержание CO и H₂, а теплота сгорания составляет 2864 ккал/нм³.

Технологическую схему получения синтез-газа и высококалорийного жидкого топлива из соломы можно представить следующим образом: на переработку поступает солома спрессованная в рулоны, которая измельчается, при необходимости, сушится и подвергается скоростному пиролизу с образованием синтез-газа, кокса и жидких продуктов, состоящих из смолы, воды и растворенных в ней различных соединений.

Полученный при этом синтез-газ подвергается каталитической конверсии с образованием жидкого моторного топлива или метанола. Кокс и жидкие продукты смешиваются, диспергируются, образуя суспензию, которая используется в качестве котельного топлива. Теплота сгорания синтез-газа в 2,5 раза выше теплоты сгорания генераторного газа, поэтому этот газ можно с высокой эффективностью применить в качестве моторного топлива.

Известно, что расход синтез-газа, состоящего, например, из 67 % H₂ и 33 % CO при получении одной тонны жидких углеводородов составляет 6000 м³ (4000 H₂ + 2000 CO) при потреблении твердого топлива 3,85 т у. т. При проведении скоростного пиролиза ржаной соломы в подвижном слое при температуре 800 °С получен синтез-газ состоящий на 91 % из CO и H₂, при каталитической конверсии которого возможно получение жидкого топлива. Такой газ также целесообразно использовать в двигателях внутреннего сгорания. Таким образом, горючие отходы растениеводства наряду с прямым сжиганием могут быть использованы в качестве сырья для получения газообразных и жидких энергоносителей методом газификации и пиролиза.

УДК 546.536

Термоокислительная устойчивость фосфатных композиций на основе силицидов переходных металлов

Студенты гр. 10405114 Скируха А.С., Кулик М.А.

Научный руководитель – Медведев Д.И.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Ранее проведенными исследованиями было показано, что на основе фосфатных связующих и силицидов титана, ванадия, вольфрама, молибдена возможно получение токопроводящих композиций с высокими адгезионными ($\sigma_{\text{ад}} = 4 - 16$ Мпа) и электропроводящими

свойствами ($\rho = 10^{-3} - 10^{-4}$ Ом·м). Причем оптимальными свойствами обладали составы на основе алюмофосфатного связующего со степенью нейтрализации H_3PO_4 60% АФС(4). Разрабатываемые токопроводящие клеи были предназначены для эксплуатации при повышенных температурах. Поэтому в работе исследованы процессы, протекающие при нагревании композиций в окислительной атмосфере.

Методами ДТА показано, что в интервале температур 333 – 523 К наблюдается удаление воды из коллоидных новообразований в отвердевших системах и на этот интервал температур приходится основная потеря массы образца. Электропроводность в этом интервале практически не изменяется. В интервале 623 – 723 К наблюдается нечеткий эндоэффект, связанный, видимо с дальнейшим процессом взаимодействия силицидов металлов продуктами дегидратации фосфатного связующего. При этом содержание P_2O_5 в фильтрате, которое определяли фотоколориметрическим методом, снижается. В области температур 973 – 1073 К наблюдается экзоэффект, связанный с окислением электропроводящих наполнителей до соответствующих оксидов металлов переменного состава и оксида кремния. Кроме того, на рентгенограммах образцов фиксируются пики, соответствующие $AlPO_4$; в то же время дифракционные максимумы относящиеся к исходным силицидам отсутствуют, что приводит к снижению и потере электропроводящих композиций.

Изучение температурной зависимости удельного электрического сопротивления осуществляли при помощи моста постоянного тока МО-62 при $T = 293 - 1233$ К в трубчатой печи с платиновыми электродами, обеспечивающими надежный контакт с исследуемыми образцами и выдержкой в течение 30 минут при заданных температурах.

Полученные экспериментальные данные свидетельствует о том, что кривые зависимости электросопротивления от температуры имеют прямолинейный характер, который может быть описан уравнением $\rho = a + bT$, где a – величина, характеризуемая значением удельного сопротивления при 293К; b – термический коэффициент электросопротивления композиции. Коэффициенты уравнения линейной регрессии определяли по программе, разработанной в МВТУ им. Баумана.

Линейную связь между ρ и T подтверждает высокий коэффициент корреляции ($r = 0,959$) и существенное превышение рассчитанного коэффициента Стьюдента ($\tau_{st} = 15,548$) над его табличным значением ($\tau_{st} \approx 2$). Согласно, выполненным расчетам $b = 2,5 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ (для WSi_2), а экспериментальное – $2,9 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$. Последнее свидетельствует о металлическом типе проводимости в исследуемых системах. Следует отметить, что наилучшие показатели свойств из всех изученных композиций имеют составы на основе $MoSi_2$ и АФС(4). Эта закономерность прослеживается и в композициях на основе алюмосиликатных связующих (АСС) и силицидов металлов. Известно, что модифицирование водного раствора метасиликата натрия алюминатным раствором сопровождается усложнением анионного состава вяжущего, увеличением пластичности и вязкости системы.

Так композиции на основе АСС – $MoSi_2$ даже при $T = 1173$ К на воздухе демонстрируют электропроводящие свойства ($\rho = 7,6 \cdot 10^{-2}$ Ом·м) при сохранении высоких адгезионных свойств к окисной керамике (11 Мпа).