

мер, анатаза в случае  $\text{TiO}_2$ . Известно, что при введении в диоксид титана катионов железа, образуются твердые растворы  $\text{Ti}(1-x)\text{FexO}_{2-x/2}$ , которые обладают высокой степенью замещения титана на железо, что объясняется близостью радиусов катионов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . С введением в структуру  $\text{TiO}_2$  оптимальных количеств железа связывают перспективу получения фотокатализаторов, активных в видимом диапазоне спектра. Кроме этого, обработка диоксида титана серной кислотой увеличивает его фотокаталитическую активность за счет стабилизации анатазной кристаллической структуры.

Недостатками многих способов получения модифицированного  $\text{TiO}_2$  является сложность процесса, высокая стоимость исходных компонентов, что приводит к высокой себестоимости получаемого фотокатализатора и препятствует дальнейшей коммерциализации разработки.

Нами была изучена возможность использования в качестве фотокатализатора, работающего в более широком спектральном диапазоне (УФ + видимый свет), смешанного оксида  $\text{FeTiO}_3$  – ильменита, нетоксичного и недорого природного минерала, используемого в качестве сырья для производства диоксида титана. Ильменит имеет ширину запрещенной зоны 2,58 – 2,9 эВ и следующий фазовый состав:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 24%,  $\text{TiO}_2$  – 64%,  $\text{FeO}$  – 10%, а также небольшое количество  $\text{SiO}_2$ , следы оксидов алюминия, ванадия, хрома.

Для эксперимента были взяты два образца: необработанный ильменит и предварительно обработанный серной кислотой и прокаленный при 423 К  $\text{FeTiO}_3$ . Фотокаталитическую активность ильменита изучали на модельной реакции окисления метилоранжа в водном растворе фотокалориметрическим методом (длина волны 490 нм) при комплексном воздействии ультрафиолетового (УФ) и видимого света. В раствор метилоранжа объемом 100 мл с исходной концентрацией красителя 0,126 г/л добавляли ильменит в количестве 0,035 г/л. Облучение проводили при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой, пробы для определения оптической плотности раствора отбирали каждые 15 мин. Степень разложения метилоранжа в течение двух часов для необработанного ильменита составила около 8 %, для предварительно сульфатированного и прокаленного – 75%, что свидетельствует о достаточно высокой фотоактивности обработанного серной кислотой  $\text{FeTiO}_3$  и возможности применения его как эффективного и недорогого фотокатализатора.

УДК 620.9:662.63(476)

### **Термохимическая переработка отходов растениеводства и возможность получения на их основе калорийных топлив**

Студент гр. 10405315 Хутный Д.А.

Научный руководитель – Зык Н.В.

Белорусский национальный технический университет  
г. Минск

Наиболее перспективным видом горючих отходов для использования в энергетике является солома сельскохозяйственных растений. Ее энергетический потенциал достигает в зависимости от урожайности 1,2 – 1,5 млн. т. у. т. в год. Этот излишек соломы, который составляет около 25 % от общего количества, что соответствует 4 – 5 % потребления котельно-печного топлива в республике. Степень полезного использования различных видов растительной биомассы и стоимость получаемой из нее энергии в значительной мере определяется технологией ее переработки. Теплота сгорания сухой соломы ржи и льнокостры составляет около 3800 ккал/кг, одна тонна соломы эквивалентна 445 кг сырой нефти. В то же время различные свойства и состав растительных отходов сказывается на характере процесса горения и газификации: малый насыпной вес, низкая температура плавления золы, высокое содержание калия и хлора, коррозия материала оборудования – все это не позволяет отнести растительные отходы к группе легкогазифицируемых топлив.

По содержанию основных компонентов органической массы солома ржи и льнокустры близки между собой. Так, компонентный состав, например, льнокустры включает, %: целлюлозу – 47,5; гемицеллюлозу – 13,5; экстрагируемые вещества – 16 и золу – 2–3. Органическая масса состоит на 48 % из углерода, 6 % водорода, около 43 % кислорода и 1 – 2 % азота и серы. Поэтому горючие отходы растениеводства следует рассматривать в качестве источника углерода, водорода и кислорода при получении синтез-газа с последующей его каталитической конверсией в жидкое топливо по технологии Фишера – Тропша. Обычно синтез-газ получают из твердых горючих ископаемых: каменноугольного кокса или древесного угля – методом газификации с применением воздушного дутья в периодическом режиме или парокислородного дутья в непрерывном режиме.

Выход синтез-газа составляет 0,8 – 1,3 нм<sup>3</sup>/кг органической массы сырья, а углеводородного топлива при каталитической конверсии синтез-газа 150 – 170 г/нм<sup>3</sup> (теоретически 208,5 г/нм<sup>3</sup>). Для получения жидкого углеводородного топлива применяется синтез-газ, в котором объемное соотношение между СО и Н<sub>2</sub> составляет около 1:2 (например, 25 – 33 % СО: 50 – 67 % Н<sub>2</sub>), а их сумма не менее 75 %. Из растительной биомассы, характеризующейся высоким выходом летучих соединений (до 85 %) целесообразно получать синтез-газ методом скоростного пиролиза, однако, рациональная технология и оборудование для реализации этого метода с использованием в качестве сырья горючих отходов растениеводства не создана. Изучение закономерностей термохимических превращений ржаной соломы и льнокустры при пиролизе и горении проводилось методом термического анализа (ТА) в различных режимах на дериватографе марки ОД – 103 и экспериментальных установках в стационарном и подвижном слое сырья при разных скоростях нагрева.

Наиболее интенсивно процесс термического разложения органического вещества ржаной соломы и льнокустры без доступа воздуха протекает с экзотермическим эффектом в области температур 200 – 400 °С. При этом потери массы составили – 50 %, также фиксируются два максимума скорости термораспада при 300 и 340 °С, ответственные за разложение гемицеллюлоз и целлюлозы. При достижении температуры 370 °С процесс термораспада замедляется и до 900 °С протекает с меньшей скоростью. Потеря массы при термическом разложении ржаной соломы и льнокустры происходит также интенсивно и в интервале температур 500 – 900 °С и составляет 21 – 23 % за счет термохимических превращений, протекающих в твердом остатке, что свидетельствует о его низкой термоустойчивости, обусловленной химическим составом, главным образом наличием кислородосодержащих соединений. Общие закономерности процесса пиролиза льнокустры и ржаной соломы, по данным термического анализа, аналогичны, однако, термоустойчивость органического вещества льнокустры выше особенно в области температур 200 – 500 °С.

Установлено, что основными орючими компонентами газа пиролиза соломы и льнокустры является водород, монооксид углерода, метан и непредельные углеводороды. Влияние вида исходного сырья не оказало существенного влияния на состав газа, хотя и отмечено повышенное содержание метана в пиролизном газе льнокустры, что обусловлено ее химическим составом, т. е. более высоким содержанием в органическом веществе метоксильных групп и соответственно теплота сгорания газа ржаной соломы оказалось на 8 % ниже теплоты сгорания газа, полученного из льнокустры.

Результаты исследования механизма газообразования при пиролизе льнокустры и ржаной соломы в неподвижном слое в зависимости от температуры показали, что максимальная концентрация монооксида углерода в газе достигается при 300–400 °С и обусловлена термораспадом органических кислот – промежуточных продуктов термохимических превращений кислород, содержащих соединений соломы ( $\text{НСООН} \rightarrow \text{СО} + \text{Н}_2\text{О}$ ). Далее с повышением температуры содержание СО падает, а после 600 °С снова начинает расти за счет процессов, протекающих в твердом остатке – коксе.

Концентрация водорода в газе резко возрастает только после 450 °С, что обусловлено термохимическими превращениями органического вещества твердого остатка – кокса. Уве-

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  $\text{CO}_2$  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/нм<sup>3</sup>, затем снижается, когда в составе газа начинают преобладать CO и H<sub>2</sub> и падает концентрация CH<sub>4</sub>. 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 H<sub>2</sub>, а теплота сгорания составляет 2864 ккал/нм<sup>3</sup>.

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 % H<sub>2</sub> и 33 % CO при получении одной тонны жидких углеводородов составляет 6000 м<sup>3</sup> (4000 H<sub>2</sub> + 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 H<sub>2</sub>, 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