

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

Ивановский государственный химико-технологический университет

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Творческое наследие и дальнейшее развитие
работ профессора И.П. Кириллова

Под общей редакцией
д.т.н., профессора А.П. Ильина

Иваново 2008

УДК 66.097

Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова: монография / под ред. А.П.Ильина; ГОУ ВПО Иван. гос.хим.-технол.ун-т.— Иваново, 2008.— 156 с., ил. ISBN 978-6-9616-0269-2

Монография обобщает работы сделанные на кафедре технологии неорганических веществ в направлении, одним из основателей которого явился И.П.Кириллов: «Теория и практика гетерогенно-каталитических процессов в основной химической промышленности».

Приведены обзоры результатов исследований, направленных на создание научных основ приготовления катализаторов и сорбентов. Целью работ являлось научное обоснование и усовершенствование технологии синтеза катализаторов и сорбентов, в том числе и путем использования принципов физико-химической механики, изучение энергетических параметров механохимического синтеза и выбора наиболее экономичного метода. Обсуждены возможности регулирования реологических свойств катализаторов и адсорбентов, используемых в основных технологических процессах отрасли.

Книга предназначена для научных и технических работников, а также аспирантов и студентов, работающих в области связанной с каталитическими и адсорбционными процессами. Кроме того, может быть полезна для специалистов, занятых в производстве неорганических веществ.

Рецензенты:

кафедра общей и физической химии ГОУ ВПО Ярославского государственного технического университета;

доктор химических наук С.А. Лилин (Институт химии растворов Российской академии наук).

ISBN 978-6-9616-0269-2

© ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет, 2008



Иван Петрович Кириллов
(1907 – 1991 гг.)

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОФЕССОРА И.П. КИРИЛЛОВА

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор Иван Петрович Кириллов вошел в историю отечественной науки как крупный специалист в области теории и технологии гетерогенно-каталитических процессов в технологии связанного азота.

Он родился 28 июля 1907 г. в дер. Сергеево Тейковского района Ивановской области в семье рабочих. В 1931 г. окончил химический факультет Ивановского химико-технологического института, в 1934 г. – аспирантуру по кафедре «Технология неорганических веществ». Вся трудовая жизнь И.П.Кириллова связана с Ивановским «химтехом», где он проработал более полувека – ассистентом, доцентом, профессором, заведующим кафедрой ТНВ, профессором-консультантом кафедры.

И.П.Кириллов – автор более 250 научных работ, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах и сборниках, свыше 30 авторских свидетельств, он один из соавторов учебника для студентов химико-технологических институтов по технологии связанного азота, создатель научной школы в области теоретических основ подбора и приготовления катализаторов. Под его руководством было выполнено и защищено более 30 кандидатских диссертаций. Немало крупных специалистов в области катализа, докторов наук, профессоров, по праву считают его своим учителем.

В течение 10 лет (1951 – 1961 гг.) И.П.Кириллов был директором Ивановского химико-технологического института. Одновременно он занимался вопросами совершенствования учебных программ и планов в составе ряда комиссий при Минвузе СССР, выполнял обязанности председателя и члена различных методических секций и советов при Министерстве высшего и среднего специального образования РСФСР. В эти годы в вузе были созданы два новых факультета, открыт ряд новых специальностей, организованы проблемная лаборатория термодинамики химических реакций, комплексная научная лаборатория и радиохимическая лаборатория.

Иван Петрович был одним из инициаторов издания (с 1958 г.) на базе Ивановского химико-технологического института журнала «Известия высших учебных заведений СССР. Серия «Химия и химическая технология», ответственным редактором которого он являлся 12 лет.

За заслуги в подготовке кадров, научной работе и общественной деятельности Иван Петрович Кириллов был награжден орденом Октябрьской революции, двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом «Знак Почета», медалями «За трудовую доблесть» и «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941 – 1945 гг.».

Имя Ивана Петровича Кириллова внесено в Книгу почета города Иванова, в Книгу почета областной организации общества «Знание», которую он беспрерывно возглавлял в течение 30 лет.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная монография обобщает работы сделанные на кафедре технологии неорганических веществ в направлении, основанном ещё в 1930 – 1940-е гг. под руководством Иван Петровича Кириллова и связанном с теорией и практикой гетерогенно-каталитических процессов в основной химической промышленности.

Работа в данном направлении шла поэтапно, началом ее развития было изучение каталитических процессов технологии связанного азота, раскрытие механизма формирования активных катализаторов, их усовершенствование и изыскание новых катализаторов и каталитических систем. Важнейшим при этом является изучение закономерностей формирования активного компонента и механизма гетерогенного катализа. Следующим этапом развития данного научного направления стали разработки в области низкотемпературного процесса паровой конверсии оксида углерода.

С начала 50-х годов за десять с небольшим лет И.П. Кирилловым с сотрудниками были рекомендованы промышленности шесть новых или усовершенствованных катализаторов паровой конверсии оксида углерода, разработаны новые рациональные схемы разогрева и восстановления катализаторов в промышленных агрегатах, усовершенствованы катализаторы по гидратации ацетилен в ацетальдегид и уксусную кислоту, а также для получения винил-ацетата.

В начале 1960-х гг. на кафедре ТНВ начинаются исследования в направлении изучения механизма восстановления оксидных железо-, никель- и медь-содержащих катализаторов, используемых в производстве водорода, синтез-газа и аммиака для научного обоснования технологии их приготовления. В то же время широко ведутся работы по низкотемпературным катализаторам на основе оксидов меди для конверсии оксида углерода и синтеза метанола. Впервые была показана высокая эффективность использования аммиачно-карбонатных растворов меди и цинка в качестве сырья для приготовления катализаторов.

В 1960 – 1970-х гг. под руководством И.П. Кириллова проводились исследования новых процессов: газофазное получение азотной кислоты при окислении NO на стронций-бариевых катализаторах; переработка ацетилен на фосфатных кобальт-кадмиевых системах; гидрирование сернистых примесей на алюмоцинковых катализаторах и др. В тот же период в приготовлении катализаторов начинается широко использоваться механохимическая обработка на различных типах интенсивно измельчающего и перемешивающего оборудования, что позволяет повышать однородность катализаторной массы, а также регулировать реологические свойства и условия формования катализатора.

В 1980 – 1990-е гг. основные научные направления, заложенные И.П. Кирилловым, развивались под руководством нового заведующего кафедрой ТНВ профессора Ю.Г. Широкова. Расширилось применение физико-химической механики для приготовления осажденных и смешанных катализаторов на основе меди, цинка и магния. Механохимическую активацию начали использовать для

регенерации дезактивированных и отработанных катализаторов производства серной кислоты и поглотителей серосодержащих соединений технологических газов. Профессор А.П. Ильин далее развил исследования структурно-механических и реологических свойств катализаторных масс с целью оптимизации условий формования катализаторов. В эти же годы профессор Л.Н. Морозов успешно продолжил исследования механизма и условий формирования активного компонента катализатора с позиций топохимической кинетики; нестационарное состояние активной поверхности изучалось на катализаторах синтеза метанола и диметилового эфира, а математическое моделирование данных процессов позволило оптимизировать условия пуска в эксплуатацию этих катализаторов.

Основные направления в работах по химии и технологии катализаторов на кафедре ТНВ развиваются и в настоящее время. Решаются вопросы интенсификации технологии катализаторов, основываясь на принципах высокоэффективных факторов физического воздействия. Большое внимание уделяется решению экологических проблем. Так, активно ведется поиск новых технологических решений, базирующихся на снижении загрязняющих соединений, стоков и выбросов. Разрабатываются оригинальные подходы к использованию альтернативных источников сырья, новых технологических приемов и технологий при синтезе катализаторов и сорбентов, а также по их регенерации.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

В.В.Костров, Л.Н.Морозов

В Ивановском государственном химико-технологическом университете (ранее ИХТИ) изучение каталитических процессов достаточно успешно проводилось еще в 30^{ые} годы прошлого столетия на кафедре физической химии под руководством проф. В.А. Гольдшмидта, но разработка технологии катализаторов, как научного направления, было организовано в годы Великой Отечественной Войны на кафедре ТНВ под руководством проф. В.Ф. Постникова и, позднее, продолжено Т.И. Куниным. Исследования были направлены на усовершенствование и подбор сернокислотных катализаторов. После защиты кандидатской диссертации И.П. Кирилловым, работы по каталитической тематике на кафедре расширяются в направлении разработки катализаторов в технологии связанного азота.

С 1943 г. на кафедре ТНВ ИХТИ были начаты исследования по подбору рецептур катализаторов для получения водорода конверсией генераторного газа водяным паром в производстве синтетического аммиака. Промышленный железо-магнийевый катализатор был прототипом американского катализатора “Найтроджен”, который хотя и выдерживал высокое содержание сернистых соединений в генераторном газе, но не устраивал промышленников из-за высокой температуры процесса (до 600° С) и низкой степенью конверсии монооксида углерода. Поэтому, по заданию Наркомата боеприпасов СССР (позднее Главзот Министерства хим. пром. СССР) на кафедре ТНВ ИХТИ под руководством И.П. Кириллова и участия инженера Г.Д. Сироткина были начаты исследования по усовершенствованию железо-магниевого катализатора.

Первые экспериментальные шаги были направлены на снижение в составе промышленного катализатора содержания магния с 60 – 62% до 10%, что позволило значительно повысить каталитическую активность, при сохранении механической и термической стабильности. По этим результатам исследований была изменена не только рецептура катализатора, но и технология его приготовления: снижена температура обжига магнезита с 750° до 600° С, и изменены условия введения дополнительных добавок – 8,5% MgO, ~3,0% Al₂O₃, ~6,0% Cr₂O₃ и 3,5% K₂O. В номенклатуре катализаторов азотной промышленности катализатор получил название “ИХТИ–45”. Это название означало организацию, разработавшую данную рецептуру, а цифры указывали на год изобретения; по этой номенклатуре, позднее, Государственный институт азотной промышленности начал маркировать и свои катализаторы с аббревиатурой “ТИАП”.

Исследования по подбору новых оксидных катализаторов были продолжены в направлении разработки низкотемпературных катализаторов для паровой конверсии оксида углерода. На основе оксида железа был продолжен поиск активных промоторов. Исследования показали, что чистые оксиды железа, в

т.ч. магнетит, не проявляют высокой активности и термостабильности в условиях катализа. В это время в работе начали использовать инструментальные методы исследований. Среди первых физико-химических методов был использован метод магнетохимии, участие в разработке и освоении которого принимал проф. О.В. Крылов, бывший тогда (1945 – 47 гг.) студентом ИГХТИ и выполнявший дипломную научную работу под руководством И.П.Кириллова. Было установлено, что максимум каталитической активности, в зависимости от температуры прокаливания контактной массы, проходит через пограничное изменение температуры, соответствующей крутому подъему кривой магнитной восприимчивости [1]. На этом основании И.П. Кириллов и Г.Д. Сироткин пришли к заключению, что в процессе приготовления железо оксидных катализаторов при термообработке протекают сложные превращения - от смеси оксидов до образования упорядоченных кристаллических структур:



Была проведена большая серия исследований по измерению магнитной восприимчивости смешанных контактов, приготовленных на основе оксида железа с оксидами двухвалентных металлов. На примере бинарных смесей было показано, что реакция взаимодействия между оксидами металлов и проявление системой каталитически активного состояния возникают при температуре начала диффузии одного из компонентов. Все оксиды, имеющие температуру плавления выше, чем температура плавления оксида железа, не приводят к значительному повышению каталитической активности.

По результатам этих работ было предложено активировать катализатор “ИХТИ–45” оксидом свинца, который образует промежуточное активное состояние при температурах на 250–300°C ниже чем в промышленном катализаторе. Новый катализатор, содержащий 10% PbO, показал высокую активность в реакции конверсии водяного газа при температуре 380–400 °C. На способ приготовления и состав катализатора было получено первое на каф. ТНВ ИХТИ авторское свидетельство и катализатор был маркирован как ИХТИ–46. Вместе с этими разработками авторы проверили и активность двухкомпонентного железо – свинцового катализатора, который оказался еще более низкотемпературным и показал высокую активность при температуре 320–340°C. Этот катализатор получил название по начальным буквам оксидов “Ж–С”.

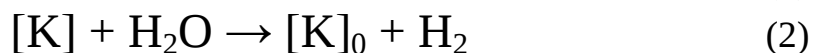
В это же время были проведены исследования по установлению влияния промотирующих добавок не образующих с оксидом железа ферритов (по мнению авторов). Было установлено, что независимо от температуры структурных изменений самих промоторов, активность катализатора “Ж–С” стабилизируется. Данный эффект объяснили, как вторичный фактор активации катализаторов, действующий как регулятор поверхности раздела твердых фаз, снижающий рекристаллизацию активного компонента в кристаллах ферритов и, тем самым, повышающих их термостабильность. Поэтому позднее И.П. Кириллов отошел

от общего определения “промотор” и ввел термины «активирующие» и «стабилизирующие» добавки.

Дальнейшие исследования были посвящены более подробному изучению физико-химических свойств и кинетики каталитической реакции на разработанных контактах. В первую очередь, были изучены адсорбционные свойства катализаторов, их морфология и дисперсная структура, а так же влияние условий приготовления (введение нитрата аммония и изменение температуры прокаливания на образование ферритов свинца). Разработанный на кафедре метод измерения электропроводности катализаторов так же подтвердил тот факт, что повышение электропроводности катализирующей двухкомпонентной системы “Ж–С” происходит при прокаливании при температурах 400–450°C, когда формируется переходное состояние $(\text{PbO}_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окт.}}$. С помощью данного метода были сделаны первые шаги по изучению окислительно-восстановительных реакций при обработке катализаторов в реакционной смеси. Впервые было высказано предположение, что при восстановлении железооксидных контактов происходит не только потеря кислорода и формирование активной поверхности, но и при взаимодействии с оксидом углерода образуются оксикарбонатные соединения типа $(\text{Fe}_x\text{O}_y)(\text{CO})_z$, снижающие как конверсионную активность, так и селективность по основной реакции. По этим результатам было сделано предположение, что окислительно-восстановительный процесс каталитической конверсии оксида углерода лимитируется стадией окисления восстановленной поверхности катализатора.

Фундаментальность исследование научного коллектива, руководимого проф. И.П. Кирилловым, состояла в том, что разработка новых технологических процессов и катализаторов всегда основывалось на стремлении понять сущность процессов, а химизм или механизм подтвердить экспериментально.

В этом плане перед аспирантом В.Ф. Саксиным была поставлена задача изучения кинетических закономерностей процесса конверсии СО на новом железо-свинцовом катализаторе “ИХТИ-46”. Предполагалось объяснить механизм катализа, вывести новое кинетическое уравнение для использования при технологических расчетах. Ранее выведенное уравнение кинетики Темкина и Кулькова базировалось на окислительно-восстановительном механизме:



где лимитирующей считали стадию восстановления катализатора.

Исследованием влияния отдельных компонентов реакции паровой конверсии оксида углерода было установлено, что водород затормаживает скорость прямой реакции в меньшей степени, чем диоксид углерода. Поэтому авторы сделали вывод, что процесс конверсии лимитируется стадией окисления активного центра водяным паром и может быть запассивирован диоксидом углерода, образующим поверхностные карбонатные соединения [2,3]. Это вывод подтолкнул авторов к идее, что при подборе рецептуры катализаторов для данного процесса надо рассматривать добавки, которые бы ускоряли этап окисле-

ния активного центра и не участвовали в образовании карбонатов. Эти соображения были реализованы при промотировании железооксидных катализаторов соединениями свинца, хрома и алюминия.

В конце 1946 г. Главзот МХП СССР рекомендовал катализатор “ИХТИ-46” к внедрению в промышленность на Сталиногородском хим. комбинате (ныне Новомосковская АК “Азот”). Полупромышленные испытания дали положительные результаты при работе катализатора в мягких температурных условиях (350–400 °С). Однако при переходе на условия, близкие к промышленным, катализатор “ИХТИ-46” стал терять активность раньше железо-магниевого катализатора из-за отравления сернистыми соединениями, так как в промышленном водяном газе, получаемом в паровоздушных генераторах, общее содержание серы составляло до 2 г/м³. Вместе с тем, катализатор, содержащий свинец, восстанавливал свою активность на 70–80 % при переходе на “чистый” газ и проявлял “серостойкость” при повышенном содержании водяного пара.

В это время в производстве водорода начинает рассматриваться проблема снижения содержания серы в “генераторном” газе за счет проведения процесса в две ступени, где на первой ступени должен работать “дешевый” катализатор – сорбент, который частично, на 40-60 % конвертирует СО, а на второй должен быть активный катализатор. Поэтому в промышленных условиях было решено использовать “ИХТИ - 46” на второй стадии после железо-магниевого катализатора, который снижал содержание серы до 0,1 – 0,3 г/м³ и конвертировал СО при 560°С на 60-65 %. В двухступенчатом конвертере между I и II ступенями было поставлено водораспылительное устройство снижающее температуру до 420°С и повышающее содержание водяного пара по отношению к газу до 2,0 – 2,5.

В этих условиях на полупромышленной установке эффективность нашего катализатора выросла в 1,5 – 2 раза, в сравнении с базовым вариантом. После таких успешных испытаний было принято решение наработать промышленную партию (~2 т) и загрузить на вторую ступень промышленного конвертора. На Сталиногородском ХК была произведена наработка и загрузка катализатора “ИХТИ-46” в промышленный конвертор на вторую ступень. После опрессовки конвертора катализатор начали разогревать “генераторным” газом без добавления водяного пара до температуры 300°С и, когда на железо-свинцовом катализаторе температура достигла 250 °С, начался автоматический процесс восстановления катализаторной массы. При этом произошел перегрев катализатора до температуры выше 600 °С. Когда, после такого термоудара подали реакционную смесь, оказалось, что катализатор второй ступени не работает, а гидравлическое сопротивление конвертора выросло в 20 раз. После этого промышленный реактор был остановлен, охлажден и вскрыт. Результат был ошеломляющий: на первой ступени железо-магнийовый катализатор на выходе газа оплавился, а на второй железо-свинцовый (ИХТИ – 46) светился желтоватым цветом, и все таблетки были сплавлены между собой, т.е. после восстановления это был не катализатор, а сплавленная металлическая масса. Отрицательный ре-

зультат промышленного испытания не остановил И.П.Кириллова в продолжении научных исследований по разработке низкотемпературных катализаторов конверсии СО.

В 1951 году аспирант Алексеев А.М. получает задание на разработку научного обоснования технологии более термостойких железо-свинцовых катализаторов. Для изучения механизма процесса восстановления контактной массы, магнетохимического метода исследований и знания электропроводности было недостаточно. Поэтому на кафедре ТНВ осваивается метод рентгеноструктурного анализа и разрабатывается установка дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием пирометра Курнакова. На этих установках проводятся обширные экспериментальные исследования фазовых превращений и структуры катализаторов по различным программам разогрева и восстановления в газовых смесях от воздуха, инертных (N_2 , He) до восстановительных сред (H_2 , СО, CH_4).

Прежде чем начать исследование процесса восстановления катализатора А.М. Алексеев изучил условия получения оксидов железа из различных солей и при различных рН осаждения. Опытным путем было установлено, что из нитрата железа при рН = 3 гидроксид железа при прокаливании при $250^\circ C$ переходит в фазу $\alpha-Fe_2O_3$. Из сульфата железа при этих условиях так же образуется α -фаза, но при повышении рН осаждения до 6,5 – 7,0 образуется гидроксид желтовато-бурого цвета, а после прокаливании рентгеноструктурный анализ показал наличие $\gamma-Fe_2O_3$, которая при прокаливании выше $600^\circ C$ полностью переходит в α -форму. Дифференциально-термический анализ при разогреве этих оксидов в сухой реакционной смеси показал, что $\gamma-Fe_2O_3$ начинает интенсивно восстанавливаться на $35 - 40^\circ C$ раньше, чем α -форма оксида железа. Дифференциальный термический анализ процесса восстановления катализаторов, полученных смешением гидроксидов железа с хромовым ангидридом, показал еще более интересные результаты. Было сделано заключение, что $\alpha-Fe_2O_3$ в меньшей степени взаимодействует с CrO_3 и остается гетерогенным по структуре, но катализатор приготовленный на основе $\gamma-Fe_2O_3$, более интенсивно взаимодействует с восстановителями и формирование активного компонента заканчивается на $70 - 80^\circ C$ раньше, чем в катализаторе из α -формы. Проверка на активность этих контактов показала, что $\gamma-Fe_2O_3$ начинает конвертировать монооксид углерода на $20 - 25^\circ C$ раньше. На основании этих исследований промышленности был предложен новый железо-хромовый катализатор “ИХТИ-565”, вошедший в справочную литературу под маркой КП-6Р, так как после пуска в СССР катализаторных производств, катализаторы стали шифроваться под номерами и буквами – железо-хромовый “Брауносид” как “482”, цинк-хромовый – “601”.

После майского Пленума ЦК КПСС 1965 г. в СССР уделяется особое внимание развитию и расширению предприятий химической промышленности. В технологии производства водорода, аммиака и метанола в качестве сырья начинают использовать природный газ, поэтому для предпускового разогрева и восстановления катализаторов рассматриваются возможности использования

различных по составу и концентрации газовых смесей. В это же время научная группа А.М. Алексеева, под руководством И.П. Кириллова, проводит обширные исследования по поиску оптимальных условий формирования катализаторов в предпусковой период. Основная цель этих исследований не допустить перегрева катализаторов (как это произошло при промышленных испытаниях железо-свинцового катализатора) и при “мягком” разогреве и восстановлении вывести катализатор на более высокую активность [5].

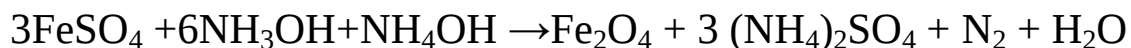
В результате большого экспериментального поиска с различными газами-восстановителями было установлено, что восстановление низкотемпературных катализаторов конвертированным или генераторным газом, содержащим H_2 и CO , является довольно опасным. Это вызвано тем, что при восстановлении оксидов железа или хрома образуется вода, которая на поверхности катализатора взаимодействует с оксидом углерода, за счёт чего выделяется дополнительное количество теплоты, и увеличивается вероятность перегрева катализатора.. Поэтому, было рекомендовано разогрев и восстановление конверсионных катализаторов проводить в токе азото-водородной смеси, и только в этих условиях сдерживать автотермичность дозировкой водяного пара или впрыском конденсата. При разработке второго предложения были использованы результаты ранее проведенных кинетических исследований и обоснование механизма реакции конверсии CO . Было установлено, что разогревать и восстанавливать катализаторы можно и конвертированным газом, содержащим и монооксид углерода, и даже метан, но при этом торможение автотермического процесса должно проводиться дозировкой диоксида углерода без водяного пара. Это предложение было очень своевременным и актуальным, т.к. 60^{ые} годы проводилась реконструкция существующих и строительство новых агрегатов на использовании, в качестве сырья, природного газа. Поэтому данные предложения (хотя и не были запатентованы) быстро были приняты промышленностью и внедрены Черчикском электрохимическом, Новомосковском и Северодонецком химических комбинатах. Эти технологии разогрева и восстановления катализаторов в процессах конверсии монооксида углерода и природного газа были включены в регламенты соответствующих производств.

Широта научных интересов И.П.Кириллова проявилась в параллельных исследованиях по поиску и разработке катализаторов-сорбентов сернистых соединений из генераторного газа, которые проводились аспирантом В.В. Будановым [4]. Результатом этих исследований явилось не только обоснование влияния сернистых соединений на процесс конверсии монооксида углерода с водяным паром, но и конкретные предложения по использованию ряда природных минералов и отработанного железо-свинцового катализатора “ИХТИ –45” на первой ступени в промышленном реакторе. Расчеты показали, что предкатализ на этих соединениях и частичная очистка генераторного газа от сернистых соединений позволяют повысить эффективность производства синтез-газа на 30 – 50 %.

Разработка катализаторов и процессов в азотной промышленности всегда в научной деятельности И.П. Кириллова всегда оставались приоритетным на-

правлением. Поэтому идея получения азотной кислоты в паровой фазе являлась новым направлением, которое выполняли будущие ученые, а в то время аспиранты Ю.И. Петров, М.М. Караваев и О.А. Самсонов. Позднее, уже в 70^{ые} годы, профессор М.М. Караваев, работая в Государственном институте азотной промышленности, разработал и запатентовал этот способ, в т.ч. и за рубежом.

В это время научная группа А.М. Алексеева осваивает новые физико-химические методы исследования: совершенствуется термография и совмещается с хроматографией, используется калориметрия и низкотемпературный метод определения удельной поверхности. Делается попытка с помощью масс-спектрометрии изучить изменение химических свойств поверхности катализаторов в условиях разогрева и восстановления, а так же в процессе паровой конверсии СО. Аспиранту В.В. Кострову дается задание разработать ещё более низкотемпературный катализатор на основе F₂O₃. Для синтеза магнетита была разработана технология на основе реакции:



Синтетический магнетит был испытан на активность и показал достаточно высокую активность при температурах выше 350 °С, что было на уровне железо-свинцового катализатора. Дальнейшие исследования были направлены на подбор активирующих и промотирующих добавок. Использование соединений хрома – от хромового ангидрида до ацетата хрома, показали, что структура катализатора на основе F₂O₃ стабилизируется, но активность не повышается. Активирующая добавка меди так же не привела к значительному снижению температуры конверсии, так как оставшиеся серные соединения после осаждения из сульфата железа отравляли катализатор при разогреве и восстановлении. Тоже наблюдалось и при введении добавки свинца. Однако было замечено, что промотирование магнетита уксуснокислыми солями во всех случаях показали высокую начальную активность уже при температурах 280 – 320°С. Кроме этого, оказалось, что прочность экструдантов после сушки и прокаливания увеличивается ~ в 1.5 раза. Поэтому данный способ приготовления был запатентован, а катализатор получил маркировку “ИХТИ – 646”. Это было последнее рецептурное предложение по катализаторам на основе оксидов железа для паровой конверсии оксида углерода.

В начале 60^{ых} годов в мировом производстве синтетического аммиака начинают внедряться крупные агрегаты, где очистка синтез-газа от остаточного монооксида углерода переводилась с абсорбционных процессов на каталитические. При этом СО и СО₂ одновременно гидрируются на никелевом катализаторе до метана, который на стадии синтеза NH₃ является инертным. Поэтому остаточное содержание СО после паровой конверсии не должно превышать 1.0 об.%. Такой показатель можно достигнуть, если низкотемпературный катализатор на второй ступени конверсии будет работать при температурах 180-250°С. Поэтому исследования по разработке низкотемпературных катализаторов на новой основе были продолжены и под руководством И.П. Кириллова.

Разработку новых медьсодержащих катализаторов было решено начать с изучения процессов формирования активных составляющих при разогреве и восстановлении катализаторных масс. Для этого термографическая установка было совмещена с хроматографом, что позволяло оценить не только тепловые процессы, но и идентифицировать состав газовой среды, в которой происходит формирование катализаторов. Перед аспирантом Костровым В.В. была поставлена задача попробовать определить активную составляющую медно-хромовых катализаторов. Для этого были исследованы отдельно двухкомпонентные оксидные системы медьхромовая и медьцинковая. По результатам этих исследований было установлено, что наиболее эффективными по каталитической активности являются контакты с мольным соотношением компонентов $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 10$ и $\text{CuO}/\text{ZnO} = 1$. На этих каталитических системах отрабатывались различные способы введения добавок, подбирались наиболее химически активное сырьё, так как И.П. Кириллов решил отказаться от технологии соосажденных катализаторов, которая для приготовления многокомпонентных систем уже в те времена оценивалась как опасная и загрязняющая окружающую среду. Приготовление катализаторов методом смешения компонентов становится основной технологией, и для этого в качестве сырья на первое место выходят гидроксиды, гидроксокарбонаты и карбонаты. В качестве растворителей используются щелочные растворы, а позднее, в начале 70^х, аммиачно-карбонатные растворы, образующие комплексные соединения меди и цинка. Основная добавка хрома вводится в виде раствора хромового ангидрида. Таким образом, смешанные катализаторы не содержали отравляющих соединений серы, хлора, а также исключалось использование азотнокислых солей, которые при прокаливании загрязняли атмосферу соединениями азота.

Дальнейшие исследования в этом направлении проводились аспиранткой Т.В. Тарасовой. Перед ней была поставлена задача разработки состава и способа приготовления медьсодержащего катализатора нанесённого типа (в то время их называли трегерными катализаторами). Были опробованы различные носители, в т.ч. и синтезированные на кафедре: несколько модификаций оксида алюминия, силикагели, оксиды магния и цинка. В качестве пропиточных растворов использовали, в основном, нитратные и аммиачно-карбонатные растворы меди, цинка [6]. При анализе каталитических свойств был сделан вывод, что собственно каталитически активным является переходное состояние закисной меди, которое стабилизировалось на нестехиометрических оксидных соединениях – $\text{CuO}_2 \cdot \text{CuMeO}_x$. Здесь же была сделана попытка регулирования соотношения одно- и двухзарядной меди в катализаторе уже на стадии пропитки носителя и термообработки катализатора. По результатам исследований был разработан состав и способ получения нанесенного катализатора, получившего маркировку «НТК-2Н». В качестве носителя применили γ -форму оксида алюминия, а рабочих растворов - аммиачно-карбонатные растворы меди и цинка, а также хромового ангидрида. Последний существенно повышал термостабильность катализатора.

По разработанной технологии на Новомосковском опытном катализаторном заводе была приготовлена промышленная партия катализатора НТК-2Н в объеме 10 тонн. Этот катализатор был загружен в промышленный конвертор окиси углерода в производстве аммиака Салаватского нефтехимического комбината. При атмосферном давлении процесса и объемной скорости конвертированного газа 1300 ч^{-1} нанесенный катализатор достаточно устойчиво работал в температурном диапазоне $200 - 240^\circ\text{C}$, обеспечивая остаточную концентрацию монооксида углерода $\sim 0.5 \text{ об.}\%$. В осуществлении данной работы активное содействие оказал главный инженер завода минеральных удобрений Р.Р. Хабибуллин.

Активность нанесенных катализаторов в процессе паровой конверсии монооксида углерода соответствовала уровню массивных промышленных катализаторов, получаемых методами смешения или соосаждения компонентов. Однако по времени пробега они уступали последним, что сводило на нет преимущества, обусловленные меньшим содержанием более дорогих наносимых веществ. Потому в дальнейшем работы были направлены на изучение механизма взаимодействия активных компонентов с носителем и поиск способов модифицирования поверхности носителя (аспирант Ю.Ф. Акуличев). Были количественно выделены элементы ионного обмена при пропитке оксида алюминия, изучены твердофазные реакции, протекающие при термообработке и предложены способы регулирования кислотно-основных свойств поверхности катализаторов [7, 8]. Полученные новые данные позволили существенно повысить эффективность нанесенных катализаторов.

Оказалось, что данный способ приготовления предоставляет довольно широкие возможности для регулирования рецептуры, режима термообработки и, следовательно, окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств катализаторов. Поэтому аспиранту Л.Н. Морозову было дано задание исследовать свойства нанесенных медьсодержащих систем для большего круга каталитических реакций, имеющих практическое значение. В это время, в связи со строительством новых мощных химических установок, большой интерес вызывали низкотемпературные медьсодержащие катализаторы для синтеза метанола. В научной литературе были опубликованы результаты исследования механизма синтеза метанола советских и зарубежных ученых и шли довольно оживлённые дискуссии, на предмет того, что же: моно- или диоксид углерода, является первочастицей при образовании метанола. Экспериментально подобранный состав синтез-газа обеспечивал достаточно устойчивую работу катализатора, однако, проблемы регулирования его селективности оставались. В частности, большую неприятность в промышленной практике приносили парафиновые углеводороды. В совместной работе с сотрудниками Северодонецкого института «ГосНИИметанолпроект» в процессе синтеза метанола были испытаны медьсодержащие катализаторы нанесенного типа, представляющие смешанную медь-цинк-алюминиевую шпинель. Оказалось, что в смеси с промышленным метанольным катализатором селективность процесса в отношении парафинов существенно улучшалась, концентрация углеводородов $\text{C}_{17}\text{-C}_{30}$ в ме-

танол-сырце снизилась в 3-5 раз. Наблюдаемый эффект был объяснен с позиции спилловера активированных поверхностных частиц [9]. Далее этот подход был развит для регулирования селективности процесса получения алифатических спиртов из синтез-газа.

Параллельно группой аспирантов (С.П. Кочетков [10], А.П. Ильин [11], Н.Н. Смирнов [12]) под руководством проф. Ю.Г. Широкова проводились работы по использованию в технологии катализаторов эффектов интенсивного механического воздействия на катализаторную массу при смешении оксидов, в т.ч. в активных жидких и газовых средах. На этом направлении также были получены положительные результаты. Было установлено, что каталитическая активность контактов обусловлена, с одной стороны, типом соединений, образующихся при гидролизе аммиачных комплексов, а с другой – условиями механохимической активации оксидов. На этой основе разработаны способы приготовления медномагниевого и медьцинкалюминиевого катализаторов для процессов паровой конверсии монооксида углерода, синтеза метанола, дегидрирования циклогексанола. С целью повышения реакционной способности ингредиентов и скорости массообменных процессов при смешении твёрдой и жидкой фаз показана необходимость применения различных энергонасыщенных аппаратов, в т.ч. ультразвуковых устройств и мельниц. Предложены новые подходы в технологии формованных катализаторов, основанные на использовании механохимических методов воздействия на систему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллов, И.П. Изучение физико-химических свойств системы $PbO+Fe_2O_3$ /И.П. Кириллов, О.В. Крылов, А.М. Алексеев // Труды ИХТИ. –1956. -№ 5.– С.61 – 68.
2. Кириллов, И.П. Изучение кинетики каталитической конверсии окиси углерода на окисно-железных катализаторах// Труды ИХТИ. –1956. -№ 5.– С.46 – 58.
3. Кириллов, И.П. Методика расчёта контактного узла двухступенчатой конверсии окиси углерода // Труды ИХТИ. –1956. -№ 5.– С.74 – 79.
4. Кириллов, И.П. Исследование процесса совместной конверсии окиси углерода и разложении органических сернистых соединений в водяном газе /И.П. Кириллов, В.В.Буданов //Труды ИХТИ. –1958. -№ 7.– С.32 – 40.
5. Костров, В.В. Исследование процессов формирования цинкхромовых катализаторов конверсии окиси углерода /В.В.Костров, И.П. Кириллов, А.М. Алексеев // Изв.вузов. Химия и хим. технология. –1967. -№ 9.– С.1027. – 1030.
6. Тарасова, Т.В. Исследование наносных катализаторов для конверсии окиси углерода /Т.В.Тарасова, В.В.Костров, И.П. Кириллов, В.А.Майоров, В.Н.Волович, В.Ф.Егоров //Труды ИХТИ. –1972. -№ 13.– С.101 – 105.
7. Костров, В.В. Каталитические свойства меди, нанесённой на активную окись алюминия, в реакции конверсии окиси углерода водяным паром /

- В.В.Костров, И.П.Кириллов, Л.Н.Морозов // Вопросы кинетики и катализа: Межвуз.сб. – Иваново, 1978. –С.132 – 136.
8. Акуличев, Ю.Ф. Влияние термообработки на текстуру и хим.активность поверхности оксида алюминия /Ю.Ф.Акуличев, В.В.Костров, В.А.Рогозин //Изв.вузов. Химия и хим.технология. – 1979. – Т.22.– №10. – С.1258 – 1262; 1980. –Т.23. – №4. – С.454 – 457.
 9. Морозов, Л.Н. Некоторые особенности синтеза метанола на нанесённых медьсодержащих контактах / Л.Н.Морозов, В.В.Костров, И.П.Кириллов // Вопросы кинетики и катализа: Межвуз.сб. – Иваново, 1980. – С.115 – 119.
 10. Кочетков, С.П. Изучение процесса термической обработки катализаторов, полученных с применением механохимического диспергирования/ С.П.Кочетков, Ю.Г. Широков //Журнал прикладной химии.– 1976.- №11 1. – С.2432 – 2435.
 11. Ильин, А.П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов / А.П.Ильин, В.Ю.Прокофьев, Ивановский государственный химико-технологический университет.– Иваново, 2004.– 316 с.
 12. Смирнов, Н.Н. Получение двойных солей меди и цинка из аммиачно-карбонатных растворов / Н.Н.Смирнов, А.П.Ильин, Ю.Г.Широков // Изв.вузов. Химия и хим.технология. –1990.– Т.33.- №9. – С. 44 – 49.

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТЬ БЕССЕРНИСТОГО ЖЕЛЕЗОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СТК-ЖС

И.П.Кириллов, А.М.Алексеев, Ю.Г.Широков

В 1947 году было получено авторское свидетельство на способ получения бессернистого железо-свинцового катализатора конверсии оксида углерода с водяным паром [1,2].

В конце 40-х годов на Сталинградском химкомбинате были проведены промышленные испытания этого катализатора. К сожалению, испытания закончились неудачей. При восстановлении катализатора в реакторе произошел неуправляемый разогрев, который привел к спеканию катализаторной массы. Попытка снизить температуру за счет подачи в реактор пара и азота не привела к охлаждению катализатора. Восстановление железо-свинцового катализатора было проведено по схеме находившегося в то время в эксплуатации железо-хромового катализатора. Стало ясно, что железо-свинцовый катализатор обладает высокой каталитической активностью [3]. С другой стороны имелось очень мало сведений о поведении катализатора в реакционной среде и о его взаимодействии с газом-восстановителем. В период разогрева и восстановления не были ясны условия перевода катализатора в рабочий режим. В связи с этим был составлен план исследований химического состава катализатора и его физико-химических свойств на всех этапах его приготовления [4].

К моменту развертывания работ по всестороннему исследованию условий приготовления катализатора, также существенно изменились требования к его эксплуатационным свойствам. Производительность вновь разработанных катализаторов должна быть в 1,2-1,5 раз выше по сравнению с промышленным железо-хромовым катализатором «482» [2,5]. Предлагаемый нами железо-свинцовый катализатор по классификации тех лет относился к группе низкотемпературных и не должен был генерировать при восстановлении серусодержащие соединения. Находящиеся в эксплуатации катализаторы готовились из сульфата железа и в его составе всегда присутствовали соединения сульфатной серы. При восстановлении железо-хромового катализатора в агрегате синтеза аммиака мощностью 1360 т/сутки в газовую среду выделяется из катализатора до 2-х тонн серы. При обессеривании теряется безвозвратно 300 м³ природного газа. Операция обессеривания стала обязательной для защиты медьсодержащего низкотемпературного катализатора второй ступени конверсии оксида углерода.

В пятидесятых годах прошлого века обсуждался вопрос о переходе от получения катализаторов методом формования к методам таблетирования. Готовая форма катализатора СТК-ЖС была принята в форме таблетки или кольца. Поэтому планом исследований было предусмотрено изучение процесса таблетирования катализаторной шихты. Главная задача состояла в том, чтобы катализатор не разрушался при транспортировке, загрузке, эксплуатации и выгрузке. Химический состав катализатора в пересчете на оксиды был установлен: Fe₂O₃-90,0 % и PbO-10,0 %. На всех этапах его получения были использованы следующие методы исследования: рентгенофазовый, термомагнитный, термографический, адсорбционный, ЭПР. Активность измерялась в проточной установке. Результаты исследования рассматривались с двух точек зрения: научных основ и технологичности процесса. Для ускорения поиска оптимальных условий был использован метод многофакторного планирования эксперимента.

Осаждение катализаторной массы. Исследование процесса нейтрализации раствора азотнокислых солей железа и свинца аммиачной водой показал, что выделение твердой фазы гидроксидов носит периодический характер. Условия образования и существования золя гидроксида железа, его коагуляция, агрегирование были изучены в зависимости от pH, температуры, скорости осаждения, концентрации исходных солей и химической природы осаждения. В качестве осадителя предпочтение было отдано аммиачной воде (25 %). Свежеобразованный осадок гидроксида железа при pH 5,0-5,5 представлен рентгеноаморфной фазой и некоторым количеством слабокристаллизованного гетита (FeOOH). В маточном растворе при повышении pH=6,0 и более гетит самопроизвольно дегидратируется и переходит в рентгеноаморфную фазу Fe(OH)₃·nH₂O, кристаллизующегося при прокаливании в α-Fe₂O₃. Температурные интервалы (с учетом кислотности среды) перехода аморфного продукта в кристаллический α-Fe₂O₃ установлены по данным термического и рентгенографического анализа [6,7]. Их положение на кривой нагрева зависит от времени осаждения, старения осадка в маточном растворе и его температуры. Они

характеризуются фиксированными тепло выделениями. Чем выше скорость осаждения, тем больше тепловой эффект кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Гидроксид железа термодинамически неустойчивое соединение, при комнатной температуре происходит его дегидратация. При прокаливании свежесосажденного гидроксида железа кристаллическая фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуется из рентгеноаморфных гематита и гетита [8]. В связи с этим можно полагать, что и оксид железа после восстановления состоит из двух сортов частиц разной природы. С целью уточнения сделанных выводов эксперимент был усложнен, и термограммы были получены под вакуумом. Совместив записывающий вакуумметр с пирометром, на термограммах на ряду с тепловыми эффектами кристаллизации была получена запись газовыделения. Максимумы выделения воды из гидроксида совпадали с температурами распада гетита и гематита и их кристаллизации. Все рассматриваемые фазовые переходы следует отнести к фазовым переходам первого рода. При сопоставлении данных рентгенофазового и термографического анализа были обнаружены и фазовые переходы второго рода. Кристаллическая фаза при прокаливании аморфного оксида железа (до 500 °С) формируется в два этапа. Максимальная скорость кристаллизации наблюдается при 320-350 °С и завершается при 475-500 °С. При температуре 450 °С происходит рост игольчатых частиц гематита. На этот факт необходимо обратить внимание при подготовке шихты к таблетированию. Также было установлено, что при прокаливании шихты (скорость подъема температуры 10 °/мин.) образуется неустойчивая ферромагнитная фаза оксида, подобная $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Параметры спектра ЭПР при формировании $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от условий получения катализаторной массы характеризуются изменяющимися спин-решеточным взаимодействием, которое полностью зависит от условий синтеза катализатора. Спектр ЭПР исчезает после прокаливании катализаторной массы при 400 °С. Однако, интенсивность и ширина сигнала ЭПР восстановленного катализатора резко возрастают вследствие появления у катализатора ферромагнитных свойств в нулевом поле. Полученные данные показали, что проведение цикла восстановления-окисления катализатора вызывает необратимые изменения в его кристаллической решетке. Методом ЭПР был оценен эффект влияния адсорбированного катиона свинца на свежесосажденный гидроксид железа. Характерные линии ЭПР наблюдаются у непрокаленных катализаторных масс, когда их кристаллическая решетка не сформирована и катион свинца оказывает наибольшее влияние на катион железа. Фактор g имеет наибольшую величину 2,4 для катализаторной массы осажденной при $\text{pH}=7,0$ и прокаленной при 200 °С.

Оптимизация осаждения катализаторной массы

Методом планирования эксперимента были установлены наиболее благоприятные технологические условия осаждения гидроксидов железа и свинца из их азотнокислотных солей аммиачной водой. Было установлено, что при $\text{pH} \approx 3,0$ Fe(III) в виде гидроксида количественно выделяется в осадок, а Pb(II) перестает качественно определяться в маточном растворе только при $\text{pH}=7,0$. Та-

ким образом, в интервале значений рН от 3,0 до 10,0 Pb(II) адсорбируется све-жеосажденным гидроксидом железа. Существенно заметить, что захват Pb(II) гидроксосоединением железа не является равновесным, т.к. адсорбция катиона свинца протекает в условиях постоянно и довольно быстро изменяющегося со-става осадка гидроксида железа и его поверхности. Тем не менее адсорбция Pb(II) на состаренном гидроксиде железа хорошо описывается уравнением Фрейндлиха:

$$g_{адс. Pb(II)} = mG_{FeOOH}^{1/n}$$

Обменную реакцию между Pb(II) и поверхностным протоном гидроксида железа может характеризовать коэффициент распределения

$$D = \frac{[N_{PbFe_2O_4}]}{[N_{FeOOH}]} \cdot \frac{[H^+]^2}{[Pb^{2+}]}$$

Изменения коэффициента распределения в процессе соосаждения на ос-новании экспериментальных данных представлены на рис.1

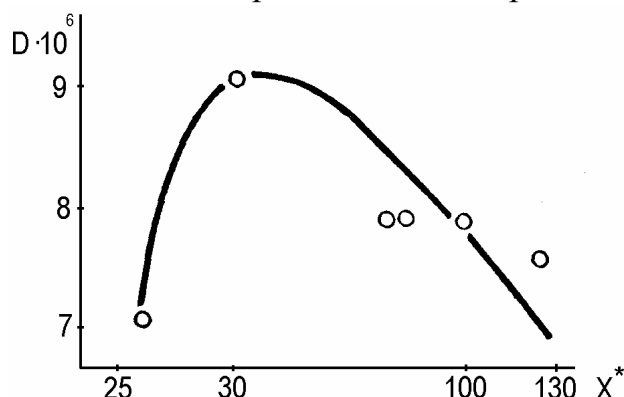
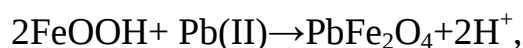


Рис.1. Зависимость коэффициента распределения от равновесной концен-трации Pb(II) в маточном растворе

Приведенные данные характеризуют соответствие между количеством адсорбированного Pb(II) (9-12 %) гидроксидом железа со структурой гетита и максимальной активностью катализатора ($Fe_2O_3 \cdot PbO$). Последовательность хи-мических реакций при осаждении железо-свинцового катализатора состоит в следующем. Сначала образуются оловые соединения, последние в процессе по-лимеризации переходят в оксочастицы, дающие началу строительному мате-риалу кристаллической фазы [6]. Оксосоединения в момент распада удержива-ют Pb(II) на своей поверхности. Полученные экспериментальные данные харак-теризуют адсорбцию Pb(II) гидроксосоединениями железа как обменную по-верхностную реакцию:



которая подтверждается данными химического анализа и измерениями рН в процессе реакции осаждения. На основании экспериментальных данных был рассчитан радиус первичных частиц гидроксида, который оказался равным ≈ 40

А. Радиус аналогичных частиц по данным электронной микроскопии равен ≈ 30 Å [4,6], что совпадает с нашими данными.

Прокаливание и восстановление катализаторной массы

Выбирая режим прокаливания, следует избегать подвода тепла в температурных областях, совпадающих с кристаллизацией аморфной массы, т.к. в этот момент выделяется большое количество тепла. Термомагнитные измерения показали, что момент кристаллизации характеризуется образованием ферромагнитной фазы и легко фиксируется.

Так, магнетохимическим и термограммными методами был доказан переход FeOOH в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который носит самопроизвольный (автотермический) характер, рис.2.

На рис.2 показано образование ферромагнитной фазы при постепенном нагревании образца. В этот момент, когда в образце появляются ферромагнитные свойства, нагревание отключалось.

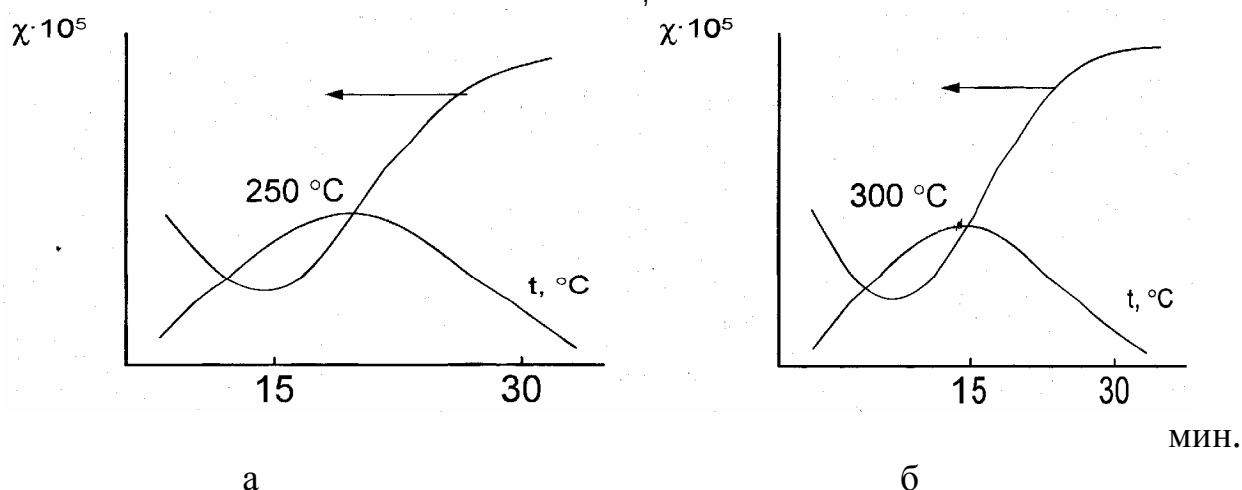


Рис.2. Автотермический переход при дегидратации FeOOH с образованием ферромагнитной фазы:

а – подвод тепла был прекращен при 250 °C,

б - подвод тепла был прекращен при 300 °C.

На рис.2а ферромагнитная фаза появилась при 250 °, для образца 2б-при 300 °. При этих температурах поступление тепла к образцам прекращалось. Фазовый переход продолжался автотермично за счет тепла кристаллизации.

Термохимические расчеты показали, что величина теплового эффекта восстановления Fe_2O_3 и PbO мало зависят от температуры. Однако существенно зависят от природы восстановителя. Тепловой эффект восстановления катализатора оксидом углерода(II) в ~ 3 раза больше, чем восстановлением водородом. Таким образом, чтобы исключить влияние возможного перегрева катализатора при восстановлении разогрев и пуск конвертора с катализатором СТК-ЖС целесообразно проводить газовой смесью обогащенной водородом и минимальным количеством CO . Процесс активации внедряемого катализатора был вначале отработан на модельных установках.

Термографические исследования восстановления катализатора, совмещенные с записью результатов газового анализа, показали, что экзотермические эффекты восстановления катализатора суть восстановления двух морфологических фаз, образовавшихся при дегидратации гидрогематита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гетита $\alpha\text{-FeOOH}$. Катионы свинца, адсорбированные на поверхности гидроксосоединений, благоприятствуют получению аморфного оксида железа и торможению процесса восстановления катализаторной системы. Сопоставление данных газового и дифференциально-термического анализа, который в ряде опытов был проведен в циклическом процессе (вакуумного обезгаживания и регулируемого напуска газовой смеси) показало, что адсорбция СО начинается с температуры 130-160°C, в то время как реакция конверсии СО с водяным паром фиксируется после образования Fe_3O_4 при 310°C. Согласно кристаллохимическим расчетам в катализаторе содержащем 10 % Рb повышение скорости реакции связано с наращиванием двух катионов свинца расположенных рядом на поверхности кристаллической решетки.

Комплексные исследования по подготовке к промышленным испытаниям катализатора СТК-ЖС наиболее интенсивно стали развиваться после приказа Министерства химической промышленности СССР «О развитии исследований в области совершенствования каталитических процессов отдельных производств» (1996 г.) и постановления Совета Министров СССР (1997 г.) «Об улучшении организации производства катализаторов и повышении их качества». На кафедре ТНВ ИХТИ эти исследования выполнялись в соответствии с научно-исследовательской темой «Разработка и исследование свойств бессернистого среднетемпературного катализатора конверсии оксида углерода». В плане выполнения этих исследований был разработан регламент получения и промышленных испытаний катализатора СТК-ЖС. Для приготовления катализатора была спроектирована (НФ ГИАП) и построена установка получения катализатора производительностью 100 т/год.

Отработка технологии таблетирования катализатора

Таблетированные катализаторы такого вида в СССР практически не выпускались. В промышленности использовались и используются формованные железо-хромовые катализаторы марки «СТК-ЖХ» (482). Формованные катализаторы выпускаются и в США. Идея выпуска катализаторов в таблетированном виде поддерживались учеными института «Катализа» АН СССР, г.Новосибирск. В качестве основных преимуществ таблетированных катализаторов отмечалось выигрыш в гидравлическом сопротивлении конвертора, пониженная истираемость и возможность регулирования степени использования внутренней поверхности за счет регулирования толщины стенки гранулы катализатора кольцевидной формы. В это время в СССР не было таблеточных машин. Для ряда катализаторных производств по импорту были закуплены машины типа «Perfecta». Машины такого класса обеспечивали высокую производительность. Однако, эта марка роторных формователей была предназначена для фармацевтической промышленности и узел непосредственного таблетирования

быстро изнашивался. Тем не менее, для машин были подобраны условия подготовки шихты и достигнута требуемая прочность гранул. Вначале для испытания катализатора в модельном реакторе был приготовлен катализатор с прочностью на раздавливание по основанию $\sim 30 \text{ кг/см}^2$. Этой прочности, как, оказалось, было достаточно, чтобы провести серию испытаний с малыми объемами катализатора. При отработке технологии таблетирования методом планирования эксперимента были найдены условия, позволявшие регулировать прочность и пористость таблеток катализатора. Как в последствии оказалось, в процессе работы катализатор не терял свою прочность. Машина «Perfecta» обеспечивала высокую производительность, позволяла регулировать число оборотов ротора. За счет смены пресс-инструмента можно было выпускать катализатор, как в виде колец, так и таблеток. Приготовленная для испытаний промышленная партия (30 тонн) железосвинцового катализатора (таблетки 10x10) имела прочность на раздавливание по основанию 100-120 кг/см^2 , что обеспечило его транспортировку в железных барабанах (40 кг) и загрузку в реактор. Технологическая схема приготовления катализатора была решена традиционно, принципиально новым было включение в схему распылительной сушилки. Энергия активации реакции на СТК-ЖС в кинетическом режиме составляла $\sim 84 \text{ кДж/моль}$ в диффузионном при температуре $450^\circ\text{C} \sim 30 \text{ кДж/моль}$. Катализатор начинал конвертировать оксид углерода при температуре 200-230 $^\circ\text{C}$.

Испытания катализатора на активность и стабильность на промышленном газе в модельных конверторах

Для испытания были использованы два типа аппаратов: трехканальные с высотой слоя катализатора 1,5 м объемом загрузки 30 литров и полочные с объемом загружаемого катализатора на одну полку до 600 литров. В трехканальном реакторе один канал всегда использовался для сравнительной оценки с лучшим промышленным образцом железохромового катализатора. По мере выхода на оптимальный режим приготовления, объем катализатора был увеличен, и испытания катализатора проводились в полочном аппарате с объемом 0,6 м^3 . На 3-х канальном и полочном реакторах с катализатором СТК-ЖС проводились плановые остановки конвертора с охлаждением, пассивацией и повторным пуском катализатора в работу. В трехканальном реакторе были проведены испытания катализатора в кольцах 10x10x3,3 и таблетках 8x5. В процессе испытаний получены положительные результаты. В полочном реакторе испытывался катализатор с размером 6x6, насыпной массой 1,35 и высотой слоя 280 мм. Температура парогазовой смеси на входе была 340-350 $^\circ\text{C}$, на выходе 360-400 $^\circ\text{C}$, пар:газ=0,5÷0,6. Состав газа: CO-18-20 %; H_2 -53-56 %; CO_2 -7-8 %; N_2 -17-20 %; CH_4 -0,4 %; H_2S -20 мг/м^3 ; давление 1,2 МПа. Объемная скорость по сухому газу составляла 1800 час^{-1} . Остаточное содержание CO после испытания в полочном реакторе в течение одного года сохранялось близким к равновесному. Таким образом, за время испытаний катализатор не исчерпал своих резервов. После чего было принято решение о испытаниях катализатора в промышленном реакторе [9].

Испытания катализатора СТК-ЖС в промышленном реакторе

Партия катализатора, приготовленная в промышленных условиях массой в 30 т, была загружена (29.04.1975 г.) в радиальный конвертор второй ступени конверсии оксида углерода с водяным паром, работающий под давлением 21 атм. В первую ступень был загружен железо-хромовый катализатор. Схема и режим разогрева были составлены с учетом особенностей эксплуатации катализатора СТК-ЖС. В качестве восстановителя использован конвертированный газ, который вместе с паром подмешивался к дымовым газам. При пуске содержание СО и H_2 в газе-восстановителе на входе во вторую ступень составляло соответственно 0,4 и 8,0 %. В течение суток содержание СО и H_2 равномерными дозами было доведено до 3,0 и 59,3 %. За это время восстановление катализатора практически закончилось. Максимальная температура на выходе из конвертора была 320°C. Содержание СО был близко к равновесному. После перевода его на рабочий режим и набора давления в системе, агрегат был подключен к коллектору конвертированного газа. Катализатор СТК-ЖС находился в эксплуатации на Щекинском комбинате более 4-х лет. За этот период железо-хромовый катализатор, загруженный в первую ступень был заменен два раза. Промышленные испытания катализатора СТК-ЖС под давлением подтвердили его пригодность для использования в промышленных условиях в агрегатах синтеза аммиака. Реальный экономический эффект за счет более глубокой конверсии СО (и экономии природного газа) в течение 4-х лет составил 42 тыс.рублей в ценах того времени.

Но основное преимущество катализатора СТК-ЖС может быть оценено при его эксплуатации в агрегатах синтеза аммиака большой единичной мощности за счет исключения операции обессеривания железо-хромового катализатора первой ступени и замене его на бессернистый железо-свинцовый. В этом случае экономический эффект по ценам тех лет составил 100,7 тыс.руб./год. [10]

Несмотря на достигнутые положительные результаты, дальнейшие работы по внедрению в промышленность бессернистого катализатора СТК-ЖС были приостановлены. Этому способствовали две причины: не было согласования о замене хромсодержащей оксидной добавки на оксид свинца, хотя обе добавки относятся к одному классу токсичности. К этому надо добавить необходимость переориентации одного из катализаторных производств на выпуск бессернистого катализатора по новой технологии с полной заменой исходного сырья.

Вторая причина состояла в том, что при использовании в технологической схеме высокоактивного бессернистого катализатора СТК-ЖС требовалось инженерное согласование температурного режима газовых потоков и пара на участке от шахтного конвертора метана до выхода этих потоков после низкотемпературной конверсии оксида углерода. Все это вносило существенные изменения в эксергетический КПД установки и его экономику.

Тем не менее, разработанный в 60-е годы прошлого века бессернистый железо-свинцовый катализатор и в настоящее время не потерял своего значения

как бессернистый, активный железо-окисный катализатор, активированный добавкой оксида свинца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 67942 СССР, МКУ В 01j 11/22 / Кириллов И.П., Сироткин Б. Заявл. 05.03.46; опубл. 01.09.47,
2. Кириллов, И.П. Изучение кинетики каталитической конверсии оксида углерода на окисдно-железных катализаторах // Труды ИХТИ.– 1956.- №5. – С.46 – 58.
3. Кириллов, И.П. Изучение физико-химических свойств системы $PbO-Fe_2O_3$ / И.П.Кириллов, О.В. Крылов, А.М. Алексеев // Труды ИХТИ.– 1956. - №5. – С.58 –62.
4. Широков, Ю.Г. Разработка научных основ технологии соосажденных и смешанных катализаторов и сорбентов: дис....докт.техн.наук 05.17.01: /Ю.Г. Широков. –Иваново, 1983.–395 с.
5. Приказ Министра МХП, г.Москва, т.192 от 14.03.1979 г. О дальнейшем повышении технического уровня химической промышленности за счет применения более эффективных катализаторов.
6. Рыжак, И.А. Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа /И.А.Рыжак, Р.А.Буянов, О.П.Криворучко //Кинетика и катализ.– 1969.–Т.10.- №5.–С. 378 – 384.
7. Широков, Ю.Г. Периодические изменения структуры осадка гидроксида железа (III) при его образовании //Деп.ВИНИТИ.– № 2005-75.
8. Скиденко, А.П. О фазовых превращениях гидроксида железа (III) /А.П.Скиденко, И.П.Кириллов, Ю.Г.Широков //Изв.вузов. Сер. Химия и хим.технол.–1973.–Т.16.- №2.–С.171 – 177.
9. Широков, Ю.Г. Активность катализатора СТК-ЖС, полученного в промышленных условиях в реакции оксида углерода с водяным паром/Ю.Г.Широков, И.П.Кириллов //Изв.вузов. Химия и хим.технол.– 1997. –Т.20.- №11.–С.1667 – 1672.
10. Широков, Ю.Г. Технич.-экономическая эффективность использования бессернистого катализатора в агрегатах синтеза аммиака //В сб.Экономика в хим.пром. НИИТЭХим.– 1977.-№9. – С.60 – 62.

РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ГИДРОКСОКАРБОНАТА МЕДИ

Т.В. Тарасова

Ускоренные темпы развития и расширение производства химической и нефтехимической промышленности, наблюдавшиеся в семидесятые годы прошлого столетия, более чем на 90 % базировались на реализации каталитических процессов. При разработке катализаторов, получаемых в то время на отечественных производствах, использовали в качестве сырья преимущественно со-

единения, производимые предприятиями химических реактивов. Однако некоторые виды солей, в частности гидроксокарбонат меди (ГКМ), не удовлетворяли потребителей ни по качественным, ни по количественным, ни по стоимостным параметрам.

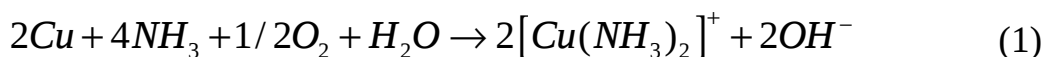
Сотрудниками Новомосковского филиала ГИАП (Н.Н.Аксеновым, Л.И.Козловым и В.С.Соболевским) и кафедры ТНВ Ивановского химико-технологического института (И.П.Кирилловым, В.В.Костровым и Т.В.Тарасовой) на основании лабораторных и физико-химических исследований, модельных и полупромышленных испытаний впервые была разработана непрерывная технология и предложено аппаратное оформление унифицированного производства высококачественного ГКМ через аммиачно-карбонатные комплексы (АКК) [1, 2].

Методы получения ГКМ базировались к тому времени преимущественно на осаждении солей меди содой, карбонатом аммония и другими осадителями с последующей промывкой полученного осадка деминерализованной водой. Наибольшие недостатки этих способов заключаются в ограниченной сырьевой базе, наличии в готовом продукте примесей, являющихся каталитическими ядами, и большом количестве сточных вод и токсичных выбросов. Все это обуславливает высокую себестоимость продукта при относительно низком качестве.

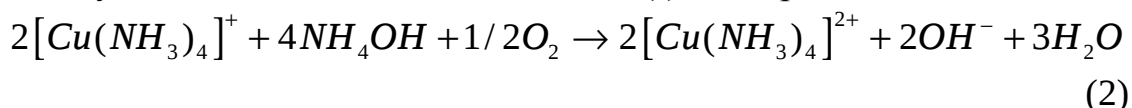
Получение ГКМ через АКК отличается значительным преимуществом - обеспечивает повышение качества продукта за счет исключения из его состава каталитических ядов. Однако для создания непрерывной малоотходной технологии, обеспечивающей высокое качество ГКМ, необходимо получить стабилизированные по составу, высококонцентрированные АКК с концентрацией меди Cu(II) более 100 г/л и изучить условия их осаждения.

В электрохимическом ряду напряжений медь находится правее водорода, поэтому без кислорода она не взаимодействует с разбавленными кислотами, не являющимися окислителями, и комплексообразователями. В водных растворах аммиака медь способна растворяться в присутствии кислорода из-за большой склонности к комплексообразованию. Концентрация меди в аммиачно-карбонатном растворе может изменяться в широких пределах в зависимости от содержания аммиака, диоксида углерода, температуры и ряда других факторов.

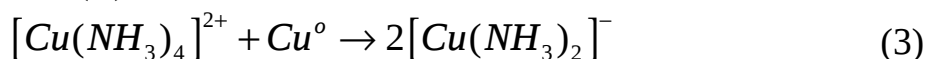
Ранее было показано, что согласно автокаталитическому механизму медь может растворяться трехступенчато с образованием аммиачного комплекса Cu(I):



- с последующим окислением комплекса Cu(I) кислородом:



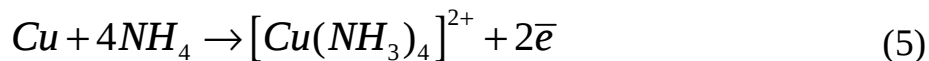
-взаимодействием Cu(II) с Cu⁰:



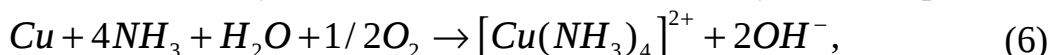
Изучение кинетики растворения меди в водных растворах аммиака и его солей при различном давлении кислорода показало, что на поверхности меди восстанавливается кислород:



В присутствии комплексообразователя этот процесс компенсируется реакцией:



Общая реакция в этом случае может быть записана следующим образом:



причем при небольших давлениях лимитирующей стадией является диффузия кислорода, а при высоких - диффузия аммиака и ионов аммония. При этом не исключается протекание реакции (3).

Полученные нами экспериментальные данные показали, что оксид меди достаточно хорошо растворяется в аммиачно-карбонатных растворах (АКР), образуя комплексы Cu(II). Значительное влияние на скорость процесса оказывают поверхность взаимодействия и температура.

В случае совместного введения в аммиачно-карбонатный раствор металла и оксида меди значительно увеличивается удельная скорость растворения, но при этом меняется их качественный состав. При анализе в полученных растворах найдено значительное количество (75-90 %) комплексов Cu(I) по отношению к общему содержанию меди. Для снижения гетерогенности процесса нами было предложено вместо оксида вводить в раствор аммиачно-карбонатные комплексы меди Cu(II). Результаты показали (табл.1) преимущественное протекание реакции (3), т.к. количество растворенного металла к общему количеству меди в полученных растворах почти соответствует мольному соотношению Cu(II)_{исх.р-р} : Cu_{общ.конечн.р-р} как 1:2.

Таблица 1.

Растворение меди в аммиачно-карбонатных растворах, содержащих Cu(II) (температура-50 °С, время-20мин.)

Содержание меди, г/л			
Исходный раствор	Конечный раствор		
Cu(II)	Cu II	Cu I	Cu _{общ.}
10,0	0,4	19,3	19,7
16,0	0,6	30,3	30,9
25,0	0,7	48,2	48,9

Рассматривая влияние температуры на скорость реакции (3), установили, что температурный коэффициент процесса растворения равен 1,98, а энергия активации составляет 61,6 кДж/моль, т.е. реакция протекает в кинетической об-

ласти. Анализ полученных данных (рис.1) показывает, что с течением времени в растворе накапливаются комплексы $C(I)$.

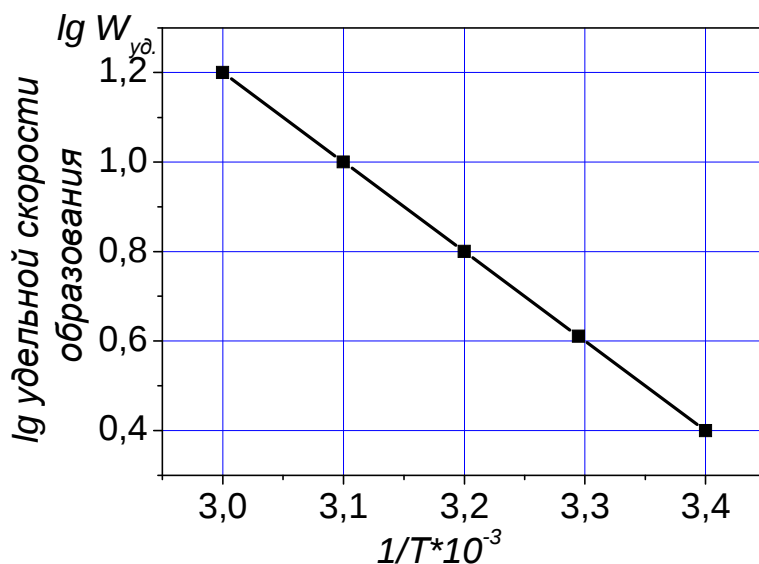


Рис.1. Влияние температуры на удельную скорость образования аммиачно-карбонатных комплексов меди

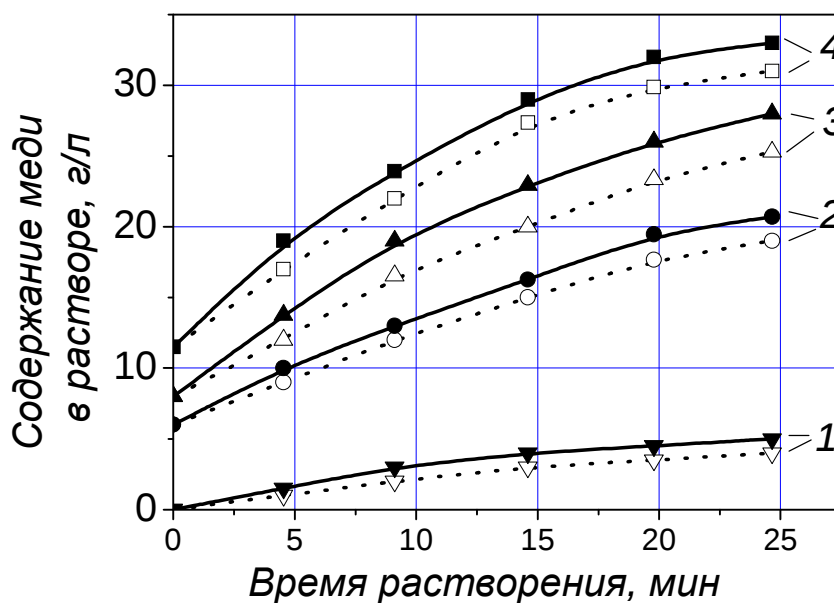
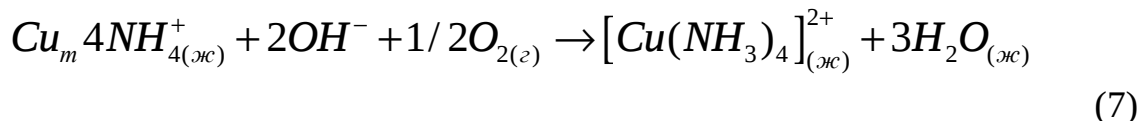


Рис.2 Изменение содержания $Cu_{общ.}$ (—) и $Cu(II)$ (---) в зависимости от начального содержания $Cu(II)$ в растворе, г/л: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 10

Для окисления аммиачных комплексов $Cu(I)$ была проведена серия опытов по изучению растворения меди в аммиачно-карбонатных растворах, содержащих различные количества $Cu(II)$, при продувке воздуха.

Экспериментальные данные, приведенные на рис.2, показывают, что при аэрации раствора, не содержащего соединений Cu(II), медь растворяется крайне медленно. На основании этого можно предположить, что скорость процесса:



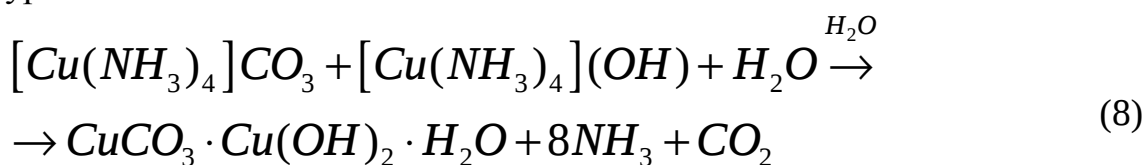
очень мала из-за высокой гетерогенности (т-ж-г). Значительная интенсификация процесса наблюдается при введении в раствор соединений, содержащих двухвалентную медь. В отличие от данных опытов (табл.1) существенно меняется и качественный состав раствора (рис.2), где преобладают соединения Cu(II).

Резюмируя полученные результаты, следует отметить, что основным регулирующим фактором растворения металлической меди является реакция (3). Полученные растворы содержат преимущественно комплексы Cu(I), которые можно окислить продувкой воздуха через раствор по реакции (2).

Скорость указанных процессов зависит от состава аммиачно-карбонатных растворов, температуры ведения процесса, количества подаваемого воздуха, начальной концентрации в растворе Cu(II).

На основании статистического анализа суммарного воздействия перечисленных выше факторов были определены оптимальные условия растворения меди в аммиачно-карбонатных растворах.

Из имеющихся данных следует, что образование гидрокарбоната из аммиачно-карбонатных комплексов меди (АККМ) может быть описано следующим уравнением:



В зависимости от условий ведения процесса, при осаждении могут быть получены осадки с различным соотношением карбонатной и гидроксидной составляющих и даже оксида меди.

Разложение АККМ сопровождается выделением в газовую фазу аммиака, диоксида углерода и паров воды. Парциальные давления перечисленных газов с ростом температуры значительно повышаются (табл.2).

Полученные результаты показывают, что высокая степень разложения АККМ может быть достигнута в интервале температур 90-93 °С.

Однако наиболее важной характеристикой процесса является состав полученного осадка, что, в свою очередь, зависит не только от температуры, скорости перемешивания и других гидродинамических факторов, но и количества Cu(I) в растворе. При осаждении ГKM из растворов, имеющих различное соотношение Cu(II):Cu(I), установлено (рис.3), что по мере увеличения в АККМ соединений Cu(I), из-за меньшей устойчивости, степень и скорость разложения комплексов увеличивается.

Таблица 2.

Парциальные давления паров диоксида углерода, аммиака и воды при разложении АККМ

Состав исходного раствора, г/л	Температура, °С	Парциальное давление, мм.рт.ст.		
		NH ₃	CO ₂	H ₂ O
Cu(II)=122,6	60	7	14	52
Cu(I)=4,3	70	25	28	89
NH ₃ =142,5	80	81	52	146
CO ₂ =96,8	90	267	94	240

Результаты химического анализа показали, что комплексы Cu(II) начинают разлагаться только после полного осаждения $Cu[(NH_3)_2]^+$, и этом обнаружено, что присутствие в исходном растворе Cu(I) приводит к образованию осадка примерного состава, содержащего оксиды меди, а цвет продукта изменяется от серого до черного.

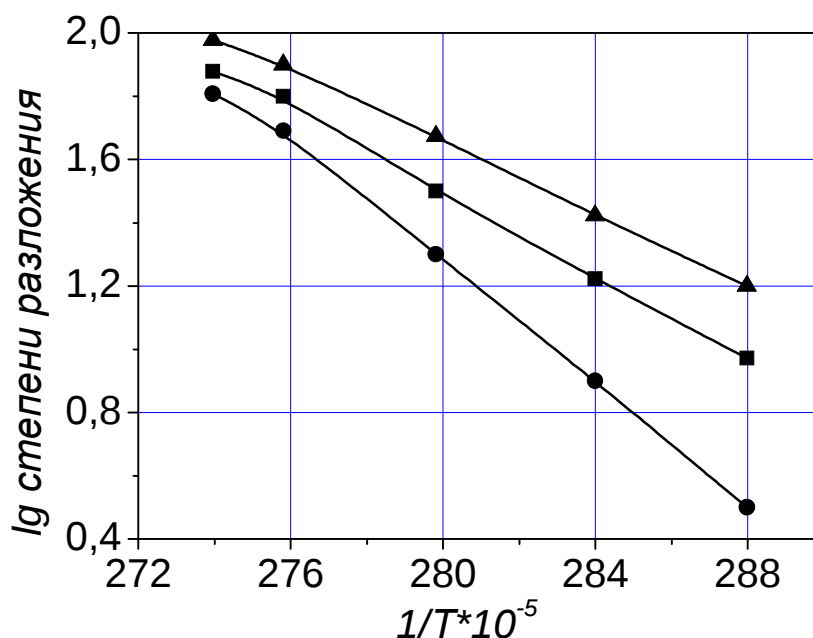


Рис.3. Зависимость степени разложения аммиачно-карбонатного комплекса меди от содержания Cu(I) при температуре 93 °С и времени разложения 4 ч, при различном соотношении Cu(II):Cu(I): 1 - 3:1; 2 - 2-4; 3 - 3:2

Для оценки характера процессов, протекающих при разложении АККМ, одновременно исследовалось изменение состава раствора, газовой фазы и готового продукта (табл.3).

Установлено, что процесс разложения не имеет индукционного периода даже при некотором избытке ионов карбоната и аммония в растворе и сопровождается одновременным выделением в газовую фазу NH_3 , CO_2 и $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ достаточно постоянного состава. При охлаждении выходящей из реактора парогазовой смеси конденсируется до 60 % аммиака и диоксида углерода, где получаются высококонцентрированные аммиачно-карбонатные растворы, которые возвращаются на стадию растворения. Дальнейшая очистка газовой смеси проводится в абсорбере, куда для усиления очистки от аммиака подается газообразный диоксид углерода. Окончательная очистка осуществляется в санитарном скруббере.

Химический анализ полученных осадков показал, что после сушки они во всех случаях имеют брутто состав – $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, практически не содержат каталитических ядов.

Таблица 3.

Изменение состава раствора, газовой и твердой фазы при разложении аммиачно-карбонатного комплекса меди при температуре 92°C
($\text{Cu}_{\text{общ}}=130,9$; $\text{Cu(II)}=128,7$; $\text{NH}_3=146,7$; $\text{CO}_2=104,2$; объем АККМ=1 л)

Время разложения, ч	Состав раствора, г/л			Объем газовой фазы, л		Готовый продукт			
	Cu	NH_3	CO_2	NH_3	CO_2	Количество образовавшегося продукта, г	Химический состав, мол.доля		
							CuO	CO_2	H_2O
1	86,3	103,9	74,8	55,6	7,0	78,0	1,98	0,98	1,12
2	54,2	72,6	51,8	41,0	6,0	56,0	2,02	0,97	1,11
3	27,7	46,6	29,7	34,0	6,6	46,0	2,01	0,97	1,10
4	12,3	25,8	16,2	27,2	4,2	27,0	1,99	0,97	1,10
5	3,4	15,7	9,4	13,2	2,0	15,0	2,01	0,98	1,13

Проведенные комплексные исследования физико-химических свойств синтезированного по предлагаемому способу гидроксокарбоната меди показали, что по качественному и химическому составу он может быть использован в технологии медьсодержащих катализаторов и сорбентов. Применение ГKM для приготовления катализатора НTK-4 обеспечило высокую стабильную активность, механическую прочность при промышленных испытаниях в агрегатах синтеза аммиака 1360 т/сутки (пробег составил 48 месяцев). Кроме того, с использованием АККМ и ГKM были приготовлены и другие катализаторы низкотемпературной конверсии монооксида углерода: НTK-2, НTK-8 и НTK-Н2, которые также успешно прошли промышленные испытания.

Полученные результаты по оптимизации технологического процесса растворения металлической меди в аммиачно-карбонатных растворах, регламентирование условий термического разложения аммиачно-карбонатных комплексов

меди, изучение свойств образовавшегося гидроксокарбоната меди, опыт эксплуатации модельных и полупромышленных установок позволили обосновать технологическую схему производства ГКМ.

Технология гидроксокарбоната меди, реализованная на катализаторной фабрике Дорогобужского завода азотных удобрений, является непрерывной, малоотходной, обеспечивает высокое качество продукта и позволила получать экономический эффект в размере 1830000 рублей (в ценах 1982 г.) при годовой производительности 5750 тонн ГКМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов, Н.Н. Получение гидроксокарбоната меди по безотходной технологии /Т.В.Тарасова, Л.К.Гажур, А.С.Иванова, Ле Тхи Май Хыонг // Исследование и разработка сырья для приготовления катализаторов: труды ГИАП. – Москва, 1990. – С.7 – 15.
2. Тарасова, Т.В. Получение гидроксокарбоната никеля по аммиачно-карбонатной технологии /Т.В.Тарасова, Н.Н.Аксенов, З.В.Комова, Т.Е.Брюханова, А.П.Скиденко, О.А.Воробьева // Исследование и разработка сырья для приготовления катализаторов: труды ГИАП. – Москва, 1990. – С.23 – 30.

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СРЕДАХ

Л.Н. Морозов, В.В. Костров

Процесс восстановления оксидного катализатора предшествует переводу реактора в расчетный стационарный режим эксплуатации. В его основе лежит гетерогенная химическая реакция между оксидом металла и газом-восстановителем, как правило, экзотермическая, осложненная переносом тепла и газовых реагентов в зернистом слое и поровом объеме отдельного зерна катализатора. В процессе восстановления сложной оксидной системы собственно формируется активное состояние катализатора, которое далее несколько изменяется при взаимодействии с компонентами реакционной среды. Реальные катализаторы являются достаточно сложными системами, в которых оксидный компонент, подлежащий восстановлению, довольно неоднороден по фазовому составу и химической активности. В процессе восстановления также образуются новые соединения с промежуточной степенью окисления данного металла, поэтому наблюдаемые кинетические зависимости имеют более сложный вид, чем это следует из теории “классических” топохимических реакций [1,2]. Управление этим нестационарным и достаточно сложным процессом можно осуществить на базе изученной кинетики реакции и модельных расчетов, учитывающих тепло- и массоперенос веществ в промышленном реакторе. Далее в статье приводятся результаты исследования процесса восстановления различных медьсодержащих катализаторов – промышленных и

модельных, водородом и монооксидом углерода, выполненных в лаборатории кафедры Технологии неорганических веществ Ивановского государственного химико-технологического университета.

Большая часть работы выполнена на катализаторах нанесенного типа - $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, где в качестве носителя использовали g-форму оксида алюминия, обладающей развитой удельной поверхностью и достаточно стабильной в реакционных средах. Регулируя концентрацию нанесенного оксида меди и режим термообработки системы можно сформировать на поверхности носителя различные соединения меди: от алюминатов до объемного оксида [3,4]. Реакции восстановления оксидных катализаторов относятся к классу топохимических “газ-твердое”, и кинетические кривые: “скорость-время” или “скорость-степень восстановленности”, как правило, имеют экстремальный характер, что обусловлено соответствующим изменением реакционной поверхности твердого реагента. Модифицирование поверхности носителя путем нанесения небольших количеств оксидных соединений заметно изменяют как дисперсность медного компонента, так и характер развития процесса его формирования в восстановительной среде. Введение оксидов цинка и марганца увеличивают дисперсность меди, а высокая концентрация оксида калия, наоборот, ведет к ее агломерации. Крупные кристаллиты оксида меди в последних образцах восстанавливаются с характерным экстремумом скорости, тогда как в системах, промотированных соединениями цинка, марганца и хрома, наблюдается высокая начальная скорость восстановления, обусловленная более дисперсной и дефектной структурой нанесенного оксида меди [5,6]. Модифицирование поверхности оксида алюминия силикатами приводит при термообработке к образованию новых силикатных соединений меди, которые восстанавливаются в меньшей степени, особенно малую активность в реакции проявляет водород.

Для анализа данной топохимической реакции был использован математический аппарат, развитый в работах Б.Дельмона [7]. С помощью сеток теоретических кривых в координатах «приведенные степень превращения – скорость реакции» удалось разделить и рассчитать скорости стадий образования зародышей новой фазы и их роста (рис.1).

Наблюдаемые зависимости удовлетворительно описываются в рамках физической модели медленного зародышеобразования с последующим быстрым ростом ядер твердого продукта. Анализ экспериментальных и расчетных данных показал, что влияние носителя в системе состоит в том, что, с одной стороны, проявляется ингибирующее воздействие, обусловленное образованием твердофазных соединений меди с трудно восстанавливаемыми оксидами, а с другой – наблюдается активирование твердого реагента за счет его диспергирования при взаимодействии с подложкой [2,8].

При восстановлении образцов с достаточно большим содержанием меди на кривых изменения скорости реакции достаточно четко проявляются несколько экстремумов (чаще два). Природа двух экстремумов скорости восстановления катализатора может быть различна; но в общем случае, причиной максимума является характер развития реакционной поверхности твердого те-

ла. Положение первого экстремума для катализаторов типа $\text{CuO} \cdot \text{ZnO}$ приходится на ~10% степень восстановленности медного компонента, что соответствует ~2 монослоям оксида меди, т.е. происходит объемное восстановление фазы оксида. Восстановление некоторых медьсодержащих систем: $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - полученной методом соосаждения гидроксидов, $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ - приготовленной методом мокрого смешения оксидов, представляет еще более сложную картину протекания топохимической реакции - здесь достаточно четко проявляются три экстремума скорости реакции. Более простые системы, например оксид меди (II), в данных условиях восстанавливаются с одним характерным экстремумом скорости реакции.

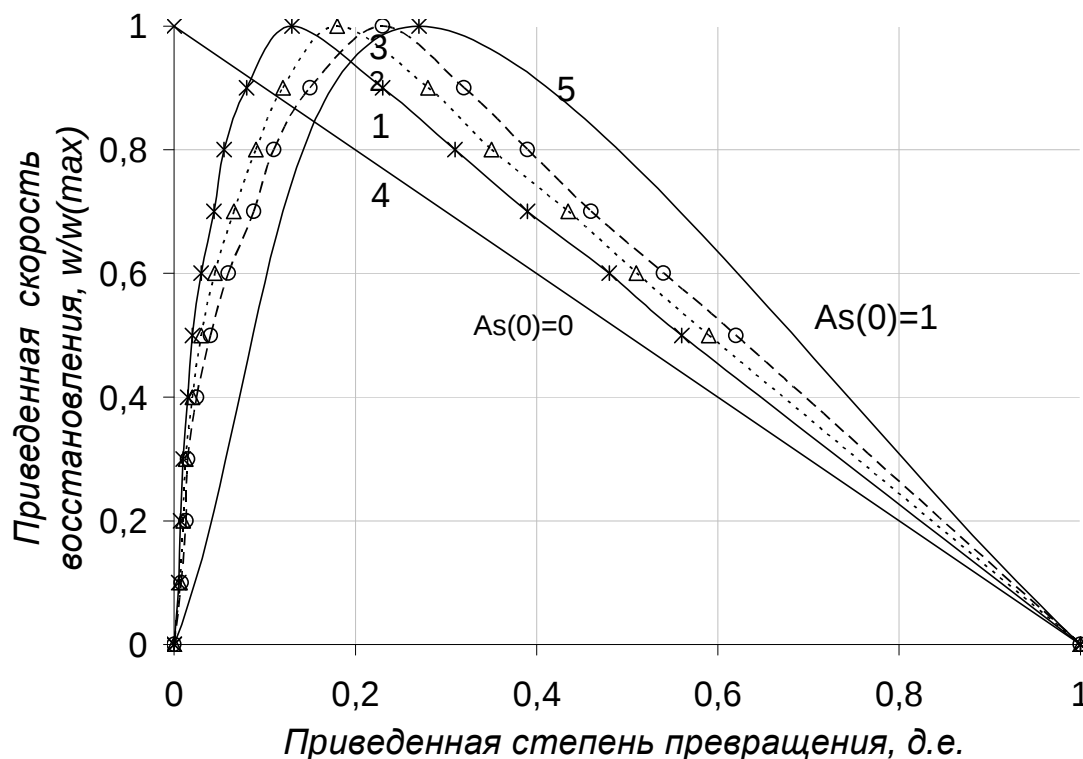


Рис.1 Зависимости приведенной скорости восстановления медьсодержащих катализаторов от степени восстановленности оксида меди:
1, 2 - $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (12.3, 36.1 мас.% Cu), 3 - $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ (41.0 мас.% Cu)

Таким образом, неоднородная фазовая и дисперсная структура исходного медного компонента в катализаторе является причиной нескольких экстремумов скорости реакции восстановления. Он может быть представлен фазой оксида, дофазовыми оксидными кластерными структурами в матрице носителя, алюминатными или хромитными соединениями со структурой шпинели. Химическая активность этих соединений в отношении химического взаимодействия с восстановителями неодинакова, и они восстанавливаются с различной скоростью, что не исключает в определенных условиях образование фазы Cu_2O . При интенсификации реакции за счет повышения температуры и концентрации восстановителя двухэкстремальная форма зависимости скорости от степени разви-

тия процесса вырождается в классическую кинетическую кривую с одним экстремумом скорости реакции (рис.2).

При восстановлении катализаторов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ газовыми смесями, содержащими водород и монооксид углерода, скорость реакции по каждому маршруту примерно пропорциональна парциальному давлению соответствующего восстановителя, однако картины развития процесса (общий вид кривой и соотношение между экстремумами скорости) несколько различаются. Химическая активность водорода при восстановлении данной системы оказывается ниже, однако на определенных этапах развития процесса промежуточные оксидные структуры оказываются более реакционноспособными по отношению к водороду. При переходе от водорода к монооксиду углерода скорость восстановления увеличивается на всех участках протекания реакции (рис.3).

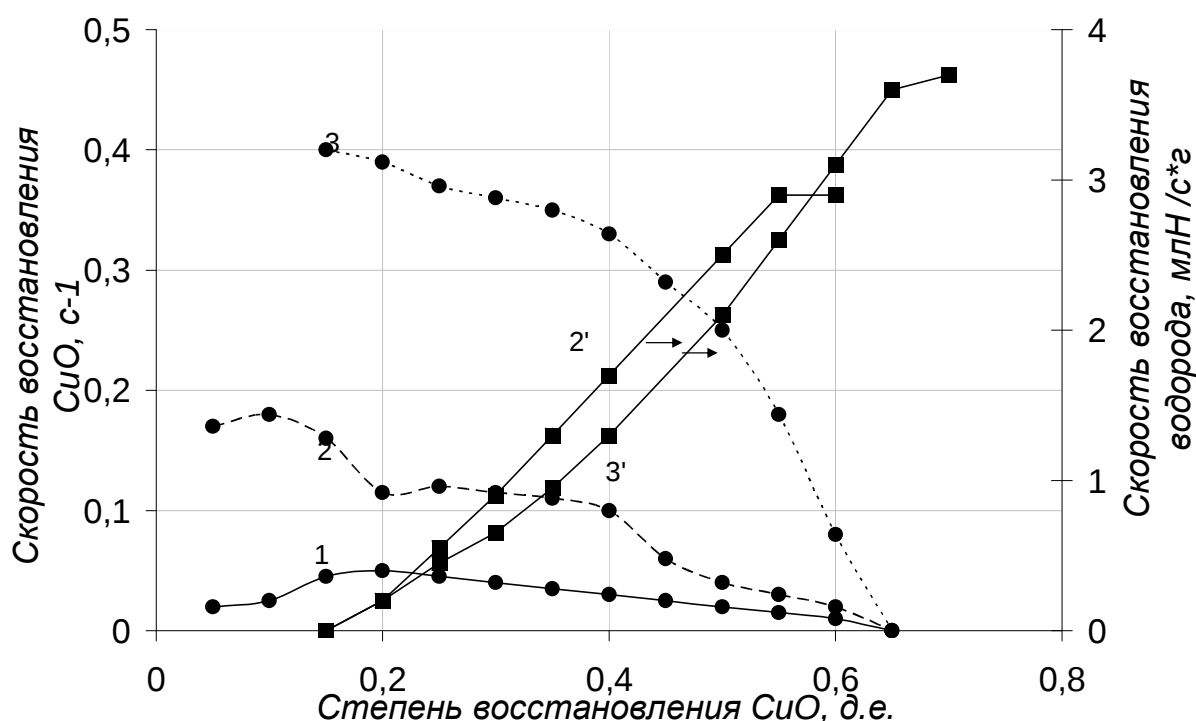


Рис.2 Зависимости скоростей восстановления катализатора $\text{CuO}/\text{K}_2\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10,9 мас.% Cu) монооксидом углерода (1,2,3) и выделения водорода (2',3') от степени восстановленности оксида меди при температуре реакции: 1 – 200°C, 2 – 280°C, 3 – 340°C

При восстановлении низкопроцентных образцов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ различие механизмов реакций водорода и монооксида углерода становится более заметным. Более высокая начальная скорость реакции с монооксидом углерода, обусловленная большим начальным количеством центров образования ядер продукта, далее определяется закономерностями их роста. При реакции с водородом начальное число ядер меньше, но они появляются и далее по мере развития процесса, и, в конечном итоге, для данного образца достигается большая степень восстановленности медного компонента. Таким образом, взаимное влияние газовых реагентов заключается в образовании новых центров роста ядер

для развития реакции с одним из восстановителей, которые не могут появиться при наличии в газовой фазе только его одного [9,10].

При восстановлении катализаторов монооксидом углерода, начиная с определенной степени восстановленности медного компонента, в газовую фазу выделяется водород, образующийся по реакции конверсии СО адсорбированной водой, поскольку концентрация его при этом и, соответственно, расход на топохимическую значительно ниже, по сравнению с монооксидом углерода. По окончании процесса восстановления по объему выделяющегося водорода можно контролировать активность катализатора в реакции паровой конверсии монооксида углерода - при этом смена восстановителя $\text{H}_2 \Rightarrow \text{CO}$ заметно увеличивает конверсионную активность (рис.3). Таким образом, появление новых центров роста ядер в топохимической реакции формирует более дефектную и химически более активную структуру восстановленного медного компонента, что также повышает его каталитическую активность. В реакции синтеза метанола различная активность поверхностных кислородных соединений меди в отношении водорода и монооксида углерода может иметь принципиальное значение в поддержании соотношения маршрутов гидрирования СО и CO_2 , т.к. образующийся по маршруту: $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_s$, поверхностный кислород может удаляться, реагируя либо с водородом, либо с монооксидом углерода. В последнем случае, образовавшийся диоксид углерода повторяет приведенный выше маршрут образования метанола.

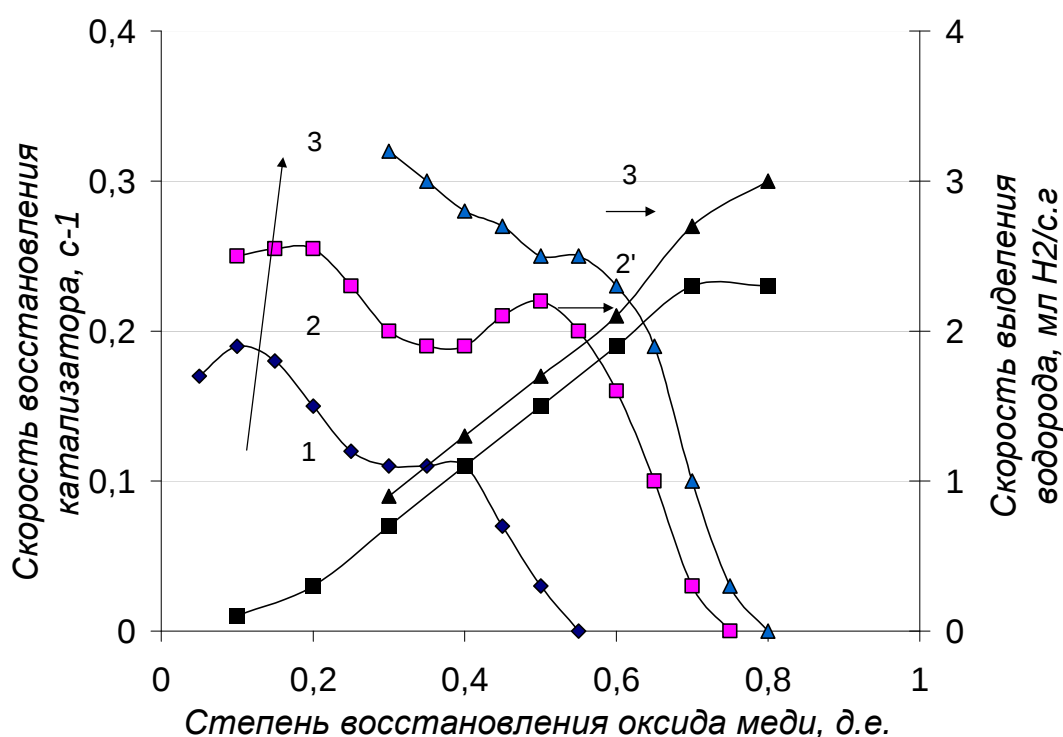


Рис.3 Зависимости скоростей восстановления катализатора $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (17,0 мас.% Cu) водородом (1), монооксидом углерода (2,3) и выделения водорода (2',3') от степени восстановленности оксида меди при температуре 280°C

Как правило, при реакции с монооксидом углерода достигается более глубокая степень восстановленности медного компонента - после обработки катализатора при 200 °С в потоке азото-водородной смеси, подача монооксида углерода приводит к его довосстановлению и увеличению каталитической активности в реакции паровой конверсии СО. Только после перегрева катализатора в водороде при более высоких температурах (до 400 °С) прекращается потребление монооксида углерода на топохимическую реакцию, а интенсивность выделения водорода за счет паровой конверсии снижается. Расчет удельной каталитической активности медного компонента показывает, что она является величиной примерно постоянной, за исключением катализаторов, промотированных калием [6,11].

Количественная оценка продуктов гидрирования оксидов углерода с помощью ионизационно-пламенного детектора позволила также проследить процесс развития каталитических свойств в данной реакции по мере восстановления оксидных систем. Заметное выделение водорода в газовую фазу при восстановлении промышленных катализаторов CuO.ZnO.Al₂O₃ (СНМ-1, ICI-52) монооксидом углерода начинается при достижении степени восстановленности медного компонента ~ 0.05-0.15 д.е., продукты же гидрирования фиксируются уже в первом импульсе восстановителя (рис.4). т.е. небольшое количество водорода образуется уже в первых импульсах на формирующихся ядрах твердого продукта - катализатора паровой конверсии монооксида углерода, а интенсивность выделения водорода увеличивается по мере роста ядер. Одновременно быстро растет концентрация метанола, которые достигают наивысшего значения в области максимума скорости восстановления оксида меди, что, согласно теории топохимических реакций, соответствует максимальной реакционной поверхности твердого реагента.

Очевидно, объяснять высокую активность по спиртам только наличием однозарядной меди было бы неправомерно, так как фаза оксида меди (I) присутствует в течение достаточно длительного процесса восстановления, а количество образующихся спиртов резко снижается при более глубоком восстановлении катализатора. Скорость топохимической реакции снижается с уменьшением концентрации СО в восстановительной смеси, производительность по спиртам при этом также оказывается ниже - отношение максимальной производительности к концентрации монооксида углерода оказывается величиной постоянной. Таким образом, интенсивность переходного твердофазного процесса: $\text{CuO(II)} \Rightarrow \{\text{Cu}^+\} \Rightarrow \text{Cu}^0$, определяет число “активных центров” для синтеза углеводородов. Переходное состояние медного компонента при восстановлении катализаторов разного типа может реализовываться в виде соединений с переменной стехиометрией по кислороду, экстремальная же зависимость производительности от степени восстановленности проявляется на всех исследованных в данной работе образцах: промышленных катализаторов, модельных смешанных и нанесенных систем. Поскольку после достижения экстремума производительности выход метанола быстро снижается, а скорость восстановления еще продолжает оставаться на достаточно высоком уровне, не вся реакционная по-

верхность твердого тела принимает участие в катализе. Используя математический аппарат, позволяющий количественно выделить в топохимической реакции элементы образования ядер и их роста, можно установить корреляцию между величиной границы реакционной поверхности, экспонированной для катализа, и количеством образующегося при этом метанола [12,13].

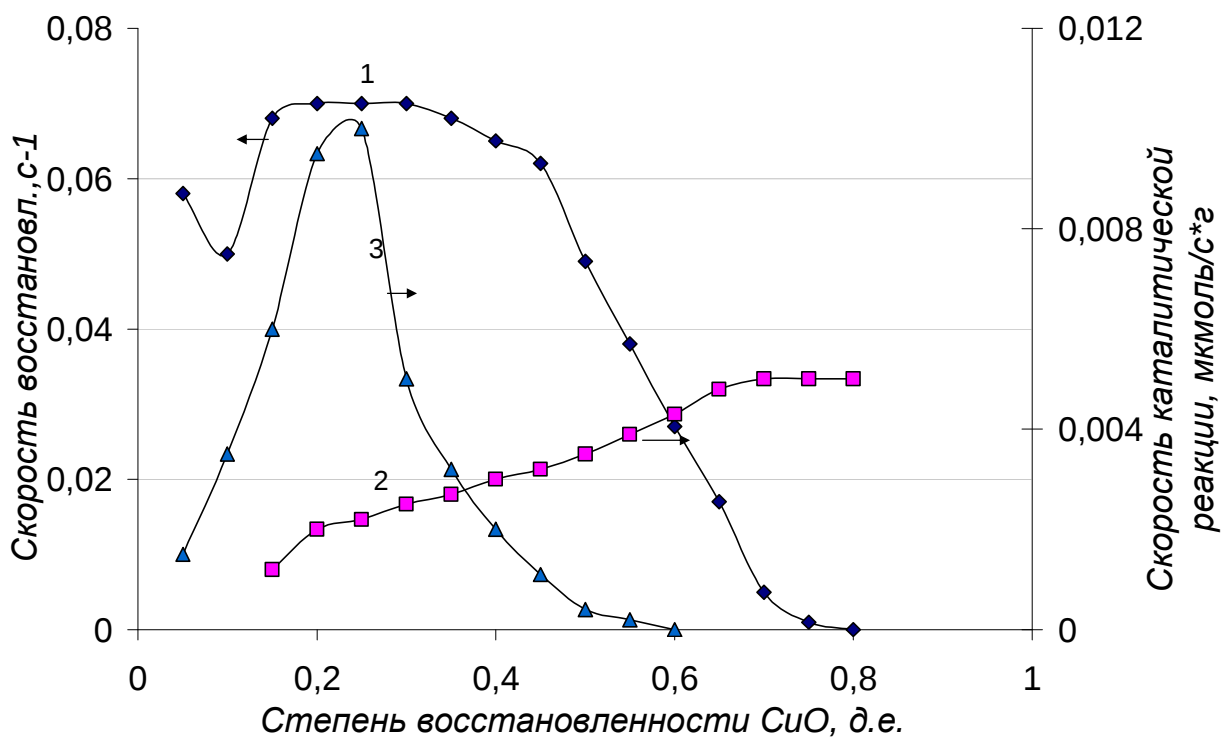


Рис.4 Зависимости скоростей восстановления катализатора CuO.ZnO.Al₂O₃ (44.0 мас.% Cu) монооксидом углерода (1), выделения водорода (2) и образования метанола (3) от степени восстановленности оксида меди при температуре 200°C

Таким образом, по данному разделу можно сделать следующие выводы:

- в условиях реакционных восстановительных сред медный компонент катализаторов находится в нескольких состояниях - фазовых или зарядовых, существование которых обусловлено, во-первых, образованием химических соединений с оксидным носителем, и, во-вторых, воздействием окислительных компонентов реакционной среды; в жесткой восстановительной атмосфере (H₂/CO) первый фактор, в основном, определяет активное состояние меди, а в присутствие диоксида углерода доминирует второй фактор;

- топохимическая реакция восстановления реальных медьсодержащих катализаторов имеет достаточно сложный характер, что обуславливается неоднородным фазовым составом исходной оксидной системы, образованием промежуточных восстановленных форм и различной химической активностью восстановительных агентов в отношении этих соединений;

- в нестационарном процессе восстановления оксидных систем реализуется каталитически высокоактивное состояние, обусловленное сосуществованием дефектных фаз медного компонента со смежной степенью окисления ме-

ди, при этом производительность катализатора по органическим продуктам примерно пропорциональна границе раздела фаз, выходящей на поверхность катализатора.

Для инженерного расчета процесса восстановления в промышленном реакторе, прежде всего, необходимо достаточно простое кинетическое уравнение, удовлетворительно описывающее химическую реакцию на всем диапазоне изменения степени восстановления катализатора. В многочисленных работах по моделированию топохимических реакций предложены кинетические уравнения, основанные на принятии определенных вероятностных допущений о механизме образования и касания ядер твердого продукта. Эти модели, как правило, хорошо описывают экспериментальные зависимости на отдельных этапах протекания реакции [1,14]. В реальных гетерогенных катализаторах состояние медного компонента весьма неоднородно как по размерам кристаллитов, так и по степени химического связывания с оксидной матрицей, что довольно трудно оценить количественно. Построение математической модели, отражающей реальное состояние исходного медного компонента, закономерности образования, роста и слияния ядер, а также формирование пленки продукта, довольно сложно и требует дополнительных прецизионных исследований структуры катализатора. Описание получается громоздким и неудобным для оперативных расчетов. Согласно принятой феноменологии процесса поверхность раздела фаз, на которой локализована реакция, изменяется под воздействием двух противоположных факторов: увеличивается за счет роста ядер и уменьшается в результате их перекрытия. Причем, слияние ядер начинается после достижения ими определенных размеров, после чего указанные факторы действуют одновременно. Далее указанные составляющие изменения поверхности оксида аппроксимировали степенными функциями, кинетическое уравнение строили на основе закона действующих масс, а моделирование процесса восстановления медьсодержащих катализаторов проводили исходя из условия одновременного восстановления двух видов медного компонента [15,16].

Обработка экспериментальных данных, полученных для восстановительных смесей с концентрацией водорода в аргоне 1÷11 об.% и температурном диапазоне 200-260 °С, с учетом массопереноса из газовой фазы к поверхности катализатора, показали, что предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные на всем интервале протекания реакции. Анализ определенных параметров модели оказывает, что закономерности восстановления оксида, обуславливающие появление первого экстремума скорости, описываются экспоненциальным уравнением, что характерно для мелкодисперсной и сильно дефектной структуры оксида меди, которая присутствует как в промышленных, так и модельной системе $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; вторая оксидная составляющая представлена крупными оксидными кристаллитами.

Математическая модель процесса восстановления большой загрузки гранул катализатора в реакторе строилась с учетом реальных условий в промышленных агрегатах. При объемной скорости $\sim 1000 \text{ ч}^{-1}$ гидродинамика газового потока восстановительной смеси в зернистом слое соответствует развитому

турбулентному режиму (критерий Пекле, $Pe=ud_3/D_m$, составляет ~ 350), что позволяет при моделировании ограничиться режимом идеального вытеснения. Доля тепла, отводимого через стенку реактора при коэффициенте теплопередачи $\sim 10 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$, составляет величину $\sim 0.1 \%$ от конвективного теплового потока, поэтому изменение температуры по радиусу аппарата в модели также не учитывали. С целью упрощения математического описания, форму зерен катализатора принимали шаровой с характерным диаметром реальных таблеток [17]. Система дифференциальных уравнений, описывающих нестационарный и неизотермический процесс восстановления слоя катализатора, включает кинетические уравнения топочимической реакции, массо- и теплопереноса реагентов в поровом пространстве отдельного зерна и всего слоя, с соответствующими граничными и начальными условиями. Результаты расчета, при параметрах проведения процесса в промышленной колонне синтеза метанола (давление, расход газа, изменение концентрации водорода и температуры на входе в слой), показали хорошее соответствие картин реального выделения воды и полученного при решении данной модели (рис.5).

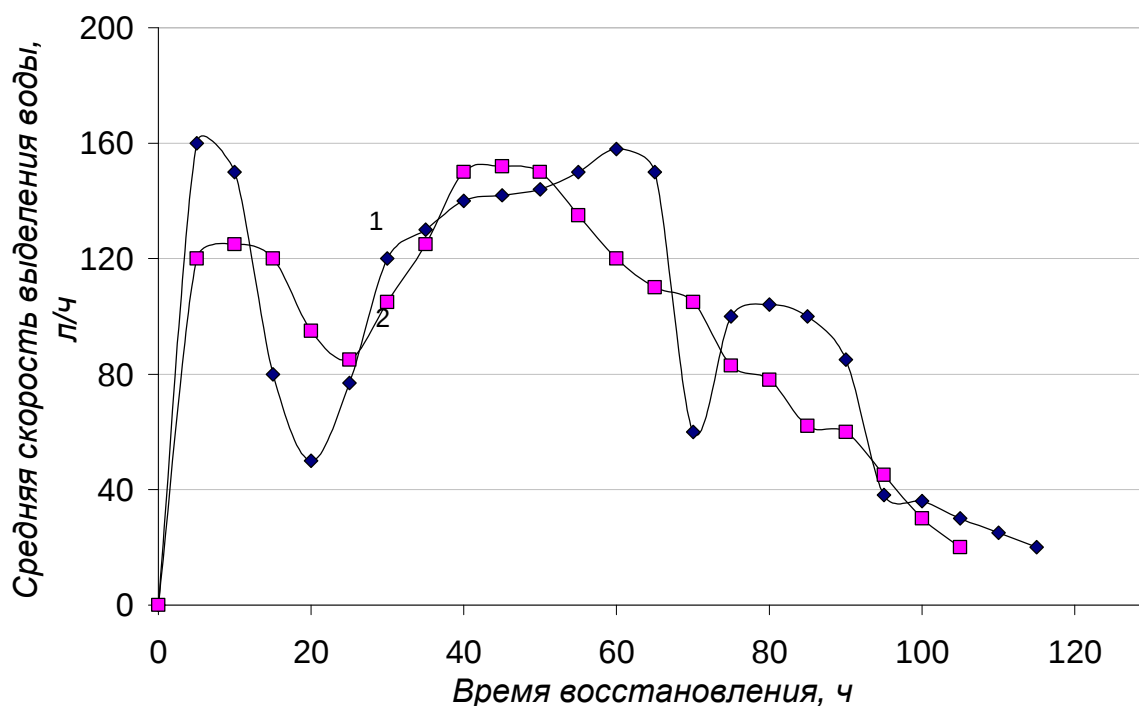


Рис.5 Зависимости скоростей восстановления загрузки катализатора $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (44.0 мас.% Cu) в промышленной колонне (60 м^3) от времени процесса, 1- производственные данные, 2 – расчет по модели

С целью изучения параметрической чувствительности процесса восстановления в колонне и возможности его оптимизации, при работе с моделью варьировали входные температуру и концентрацию водорода, расход восстановительной смеси, давление в системе, а также способы подачи восстановителя. Анализ результатов расчета позволяет выделить следующие особенности данного процесса [18].

В результате конвективного переноса тепла, выделяющегося за счет химической реакции, температура в нижних слоях реактора оказывается более высокой и при небольшом увеличении входной температуры возможно ее резкое повышение на начальных этапах процесса. Скорость реакции изменяется довольно неравномерно как по высоте аппарата, так и по времени проведения процесса; снижение входной концентрации водорода несколько меняет положение экстремумов, но принципиально не изменяет общую картину развития процесса. Поддержание постоянной температуры газового потока на входе увеличивает градиенты концентраций и температур по объему аппарата, а установка ее слишком высокой приводит к недопустимому разогреву катализатора.

Увеличение расхода газовой смеси обеспечивает более равномерное восстановление всего объема катализатора из-за выравнивания температурного и концентрационного профилей - экстремальная временная зависимость суммарного выделения воды сглаживается. При низкой объемной скорости, при прочих неизменных начальных условиях, температура в слое достигает очень высоких значений.

Повышение давления в системе не оказывает значительного влияния на общее время восстановления. Скорость выделения воды при высоком давлении возрастает на начальных этапах развития процесса из-за увеличения парциального давления водорода и большего разогрева катализатора; но невысокая скорость реакции в низлежащих слоях, обусловленная недостатком восстановителя, не позволяет ускорить процесс во всем объеме аппарата. Поэтому повышать давление необходимо одновременно с регулированием других управляющих параметров процесса.

Подача потока восстановителя, наряду с основным потоком, по линии байпаса в низлежащие по ходу газа слои катализатора приводит к более равномерному его восстановлению, в результате выравнивания концентрационного профиля водорода по высоте аппарата, и быстрому завершению реакции в нижней части реактора.

Таким образом, экспериментально установлено, что кинетика топохимической реакции восстановления сложных оксидных катализаторов хорошо описывается в рамках степенного закона на всем диапазоне изменения степени восстановленности активного компонента. На этой основе составлено математическое и программное обеспечение для расчета процесса восстановления зернистого слоя катализатора в крупногабаритном реакторе и определены направления его интенсификации. Весь цикл работ позволил изучить процесс формирования оксидных медьсодержащих катализаторов под воздействием газовых компонентов восстановительных реакционных сред паровой конверсии монооксида углерода и синтеза метанола с целью практического выхода на наиболее активное состояние катализатора в условиях промышленной эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розовский, А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика.– М.: Наука, 1980.– 324 с.
2. Костров, В.В. Формирование катализаторов при активации в пусковой период/ В.В.Костров, И.П.Кириллов// Научные основы производства катализаторов: Темат.сб.– Новосибирск, 1982. – С.93 – 132.
3. Лохов, Ю.А. Изучение состояния катионов переходных металлов на поверхности катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-тестов (CO,NO)/ Ю.А.Лохов, Л.Н.Морозов, А.А.Давыдов, В.В.Костров// Кинетика и катализ.–1980. –Т.21, №5. –С.1295 – 1298.
4. Ketchik, S.V. X-ray Studies of Supported Copper-Aluminium Catalysts/ S.V.Ketchik, L.M.Plyasova, A.F.Seredkin, V.V.Kostrov, L.N.Morozov // Reac. Kinet.and Catal. Lett. –1980. –V.14, №4. –P.429 – 434.
5. Морозов, Л.Н. Твердофазное взаимодействие при термообработке нанесенных катализаторов CuO.ZnO.K₂O/Al₂O₃/ Л.Н.Морозов, В.В.Костров, А.С.Борисов, Л.Н.Титова// Изв. вузов. Химия и хим.технология. –1988. – Т.31, №1. –С.62 – 64.
6. Морозов, Л.Н. Влияние модифицирования поверхности носителя γ -Al₂O₃ на формирование активного компонента медьсодержащих катализаторов/ Л.Н.Морозов, В.В.Костров, Е.Н.Новиков, А.С.Борисов // Вопросы кинетики и катализа: Межвуз.сб. – Иваново, 1986. – С.5 – 9.
7. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций.– М.: Мир, 1972. –554 с.
8. Костров В.В. Особенности технологических процессов при активации нанесенных медьсодержащих катализаторов/ В.В.Костров, Е.Н.Новиков, Р.Р.Хабибуллин// Вопр. кинетики и катализа: Межвуз.сб.– Иваново. – 1987.– С.3 – 7.
9. Новиков, Е.Н. Изучение топохимических процессов при взаимодействии катализатора с реакционной средой/ Е.Н.Новиков, И.П.Кириллов, В.В.Костров, Р.Р.Хабибуллин// Вопр. кинетики и катализа: Межвуз.сб. – Иваново. –1983.– С.6 – 10.
10. Борисов, А.С. Влияние состава восстановительной среды на формирование активного компонента в катализаторах CuO/ γ -Al₂O₃/ А.С.Борисов, Л.Н.Морозов, В.В.Костров, О.Л.Глаголев// Журн.прикл.химии. –1988.– Т.61, №9. –С.1972 – 1976.
11. Костров, В.В. Необходимая степень восстановленности медьсодержащих катализаторов для паровой конверсии монооксида углерода/ В.В.Костров, Е.Н.Новиков, Л.Н.Морозов, Н.П.Манякин// Изв.вузов. Химия и хим.технология. –1985. –Т.28, №2. –С.124 – 125.
12. Морозов, Л.Н. Начальные стадии формирования активного компонента медьсодержащих катализаторов для синтеза метанола под воздействием реакционной среды/ Л.Н.Морозов, А.С.Борисов, В.В.Костров, В.Е.Леонов// Вопр.кинетики и катализа: Межвуз.сб.–Иваново, 1988. –С.3 – 7.

13. Борисов, А.С. Взаимосвязь активности в синтезе метанола с параметрами топохимического процесса при восстановлении медьсодержащих катализаторов/ А.С.Борисов, Л.Н.Морозов, В.В.Костров, А.В.Буров// Журн.прикл.химии. –1991. –Т.64, №7. –С.1444 – 1447.
14. Наумов, Ю.В. Кинетическая модель процесса восстановления водородом медьсодержащих окисных систем/ Ю.В.Наумов, Ю.Л.Павлов, А.А.Василевич// Кинетика и катализ. –1986.– Т.27, N 4. –С.818 –823.
15. Буров, А.В. Идентификация параметров математической модели процесса восстановления медьсодержащих катализаторов/ А.В.Буров, Ю.Л.Вяткин, Л.Н.Морозов, В.В.Костров //Изв.вузов. Химия и хим.технология. –1993. – Т.36, №10. –С.97 – 104.
16. Морозов, Л.Н. Дискриминация кинетической модели восстановления медьсодержащих катализаторов / Л.Н.Морозов, А.В. Буров, С.Ю. Губанова, В.В. Костров // Изв.вузов. Химия и хим.технология. –1994. –Т.37, №3. –С.65 –69.
17. Морозов, Л.Н. Влияние параметров топохимической реакции на процесс восстановления пористой гранулы оксидного катализатора/ Л.Н.Морозов, А.В. Буров, В.В. Костров // Теоретические основы хим.технологии.– 2002.–Т.36, №1.–С103 –105.
18. Морозов, Л.Н. Кинетика и моделирование процесса восстановления оксидных катализаторов в промышленном реакторе/ Л.Н.Морозов, А.В. Буров, В.В. Костров // Катализ в промышленности. – 2006. -№3. –С43 – 48.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н.Н. Смирнов, Ю.Г. Широков, А.П. Ильин, С.П. Кочетков

Приготовление гетерогенных катализаторов чаще всего проводят в условиях, когда основные реакции локализованы на реакционной границе раздела фаз. Задачей технологии катализаторов является поиск путей повышения реакционной способности реагирующих веществ в процессе получения целевого продукта. Традиционно в технологии катализаторов основными приемами повышения реакционной способности является перевод исходных веществ в растворы и их смешение с последующей термообработкой. Недостатки таких способов хорошо известны: это большие трудности в утилизации жидких и газообразных отходов, энерго- и капиталоемкость, многостадийность и т. д.

Производство катализаторов для крупных агрегатов синтеза аммиака, метанола и др. оценивается сотнями тонн с ассортиментом, насчитывающим десятки марок. В их производство вовлечены многие химические элементы. Без преувеличения можно сказать, что производство катализаторов, носителей для них и адсорбентов является одним из наиболее экологически вредных.

В связи с изложенным выше, в конце 70—80-х гг. в технологии приготовления гетерогенных катализаторов проводятся работы по поиску новых спосо-

бов синтеза, не имеющих упомянутых недостатков. В некоторых работах [1-3] в качестве альтернативы традиционной технологии стали рассматривать метод механохимического синтеза.

На начальном этапе исследований механохимическая активация (МХА) использовалась в технологии приготовления лишь на отдельных этапах, как эффективный и простой метод придания катализаторам требуемых эксплуатационных свойств (активность, селективность, прочность и т.п.).

В ИХТИ были проведены исследования по применению МХА для приготовления катализаторов по методу мокрого смешения и показано, что диспергирование оксида меди, цинка, алюминия в растворах карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта улучшает реологические свойства и качество экструдатов, приводит к повышению удельной поверхности и сорбционной емкости в отношении серусодержащих соединений [2]. Аналогичные результаты были получены при диспергировании оксида цинка и меди с оксидом алюминия в аммиачно-карбонатном растворе [3-5]. Известны работы по изучению закономерностей приготовления катализаторов конверсии монооксида углерода водяным паром, синтеза метанола: медно-магниевого [4], медно-цинкового [5]. Было изучено также влияние МХА на формуемость и прочность носителей на основе оксида алюминия [6].

Применение механохимической активации в технологии катализаторов позволило перейти от традиционного метода осаждения к технологии смешения, что дало возможность сократить объемы стоков, уменьшить число стадий и решить проблему дефицита сырья. Каталитические системы CuO-MgO , $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, используемые в производстве капролактама на стадии дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и в производстве аммиака на стадии конверсии CO водяным паром, традиционно получали методом соосаждения из нитратных солей. На основе проведенных исследований МХА в технологии медномагниевого катализатора показано, что смешением оксида магния с аммиачно-карбонатным раствором Cu(II) удастся получить катализатор, по качеству не уступающий соосажденному.

Использование метода МХА в технологиях медьцинкалюминиевого катализатора конверсии оксида углерода с водяным паром, также как и при синтезе медьмагниевого, оказывает существенное влияние на его каталитические и физико-химические свойства. Однако механохимическую обработку обычно использовали в существующих технологиях как вспомогательную операцию, направленную на улучшение отдельных показателей катализаторов. Дальнейшее развитие показало, что в ряде случаев такой подход приводил к улучшению одних показателей при одновременном снижении других.

Для обоснованного использования МХА в технологии медьсодержащих катализаторов необходимы экспериментальные сведения о структуре и термодинамических параметрах твердого раствора CuO-ZnO , CuO-MgO , $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Под структурой раствора (его химической организацией) понимают статистическую упорядоченность сложной равновесной системы: растворитель, растворенное вещество, продукты их взаимодействия в элементарном объеме

при заданных условиях, характеризующуюся определенным ближним и дальним окружением относительно выбранных частиц раствора разной природы, типом внутри- и межчастичных взаимодействий, степенью их связанности.

Структуру раствора описывают, исходя из различных концепций [10]. В основе одной лежит идея о доминирующем влиянии структуры компонентов раствора. В этом случае выделяется несколько областей, где структура раствора определяется либо структурой чистых компонентов, либо структурой их смеси. В основе другой лежат модельные представления о строении растворенной частицы. Одно из наиболее плодотворных направлений в моделировании термодинамики растворов связано с описанием структуры ближайшей координационной сферы в качестве первой структурной составляющей раствора. Оба из указанных подходов являются приближенными, поскольку система не рассматривается как единая, состоящая из взаимодействующих частиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия. Строение и структура растворов, а также их свойства зависят в основном от природы компонентов, их концентрации, температуры, давления, добавок и некоторых других.

Расчет термодинамических свойств твердых растворов построен на основе анализа энергетики координационного окружения. В основе данного подхода лежит идея о существовании однозначной корреляции между типом координационного полиэдра и термодинамическими свойствами соединения, имеющего в своем составе этот структурный фрагмент. Использование термохимических методов позволило не только значительно ускорить поиск эффективных катализаторов и сорбентов, но и выбрать рациональную технологию их приготовления. Только на базе определенного объема сведений о термодинамических параметрах твердых растворов систем можно прогнозировать срок эффективной стабильной работы катализатора [1-3].

Многие авторы сходятся во мнении, что активным компонентом оксидных медьсодержащих катализаторов являются изолированные катионы или кластеры меди, растворенные в оксидах магния, цинка, алюминия [6-7].

Оксидные медьсодержащие катализаторы с концентрацией CuO более 30% чаще всего бывают гетерофазными и состоят из фазы твердого раствора и фазы индивидуальных оксидов. Данные рентгенофазового анализа (РФА) Cu-Zn и Cu-Mg катализаторов свидетельствуют о наличии кристаллических и рентгеноаморфных фаз оксидов меди, цинка и магния (рис. 1). Рентгеноаморфная фаза в свою очередь содержит фазу твердого раствора соответствующих оксидов, которые не дают четкой дифракционной картины. При анализе с помощью метода максимума энтропии рентгенограмм образцов определен фазовый состав катализатора.

Данные об изменениях параметров тонкой кристаллической структуры, рассчитанные на основании рентгеноструктурного анализа, свидетельствуют, что в области концентраций от 10 до 50 % CuO наблюдается максимальное искажение решеток оксидов меди и цинка. Структурные искажения решетки оксида меди значительно выше, чем у оксида цинка. При уменьшении концентрации CuO менее 50% размер кристаллитов снижается до значений менее 10 нм.,

а микродеформации возрастают до 2 % и выше. При концентрации оксида меди ниже 40 % интерференционная картина фазы CuO не фиксируется (рис 1).

Изменение структурных параметров оксида цинка показывает, что твердый раствор оксида меди в оксиде цинка сохраняется до концентрации ZnO не менее 40 %. Дальнейшее снижение концентрации оксида цинка приводит к резкому снижению дефектности кристаллической решетки и увеличению размера кристаллитов ZnO.

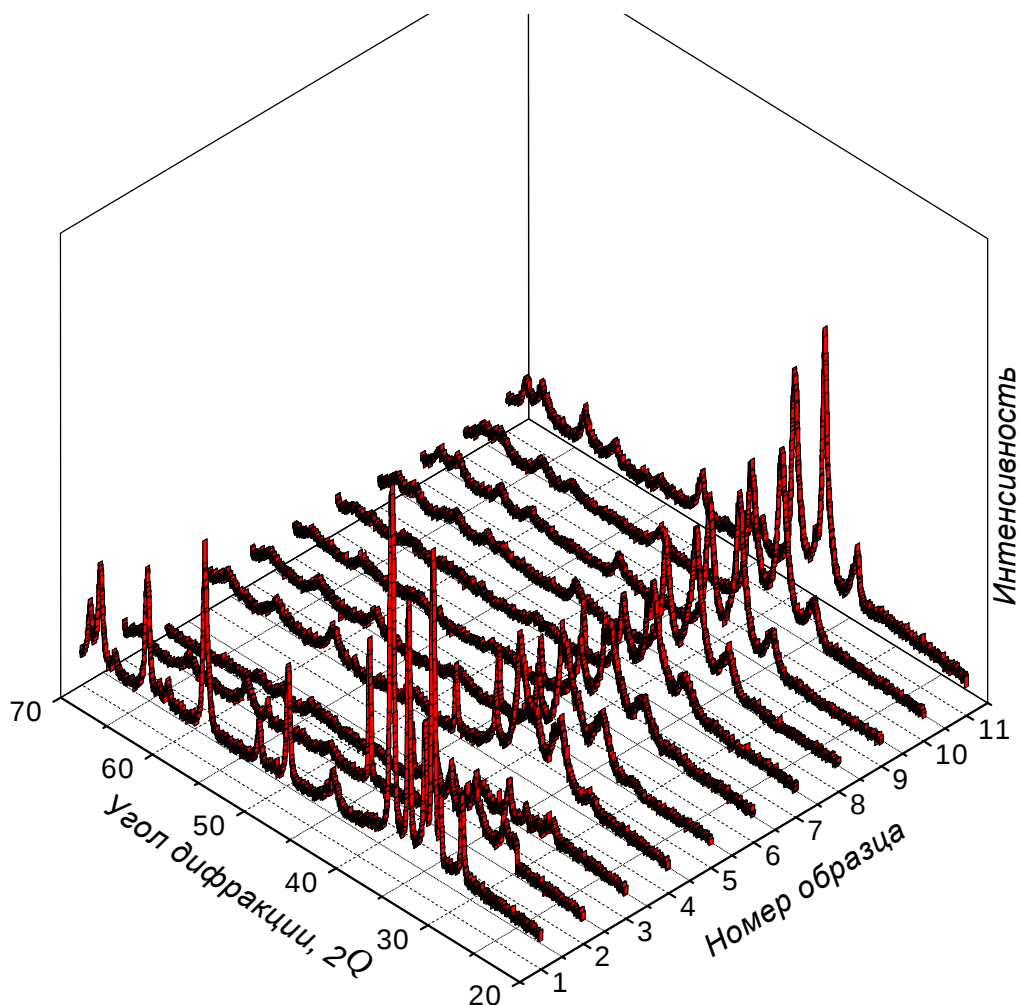


Рис. 1. Рентгенограммы CuO-ZnO катализаторов с различным соотношением компонентов, прокаленных при температуре 300°C.

Мольное отношение CuO/ZnO: 1 - 0/100, 2 - 10/90, 3 - 20/80, 4 - 30/70, 5 - 40/60, 6 - 50/50, 7 - 60/40, 8 - 70/30, 9 - 80/20, 10 - 90/10, 11 - 100/0

Не смотря на близкие геометрические параметры (термохимический радиус ионов Cu^{2+} - 0,079, Zn^{2+} - 0,083 нм, кристаллическая структура оксидов меди и цинка (рис. 2,4) существенно отличаются. В CuO, тенорите, катионы меди образуют 4 связи с анионом кислорода с длиной $d = 0,195$ нм и энергией

$E_{\text{Cu-O}}=145\text{кДж/моль}$ и 1 связь Cu-Cu с длиной $d = 0,29\text{ нм}$ и энергией $E_{\text{Cu-Cu}}=159\text{кДж/моль}$. Энтальпия кристаллической решетки CuO складывается из энергии $4\cdot E_{\text{Cu-O}}$ и энергии металлической связи $E_{\text{Cu-Cu}}$.

$$E_{\text{ат CuO}} = 4\cdot E_{\text{Cu-O}} + E_{\text{Cu-Cu}} = 4\cdot 145 + 159 = 739\text{ кДж/моль}$$

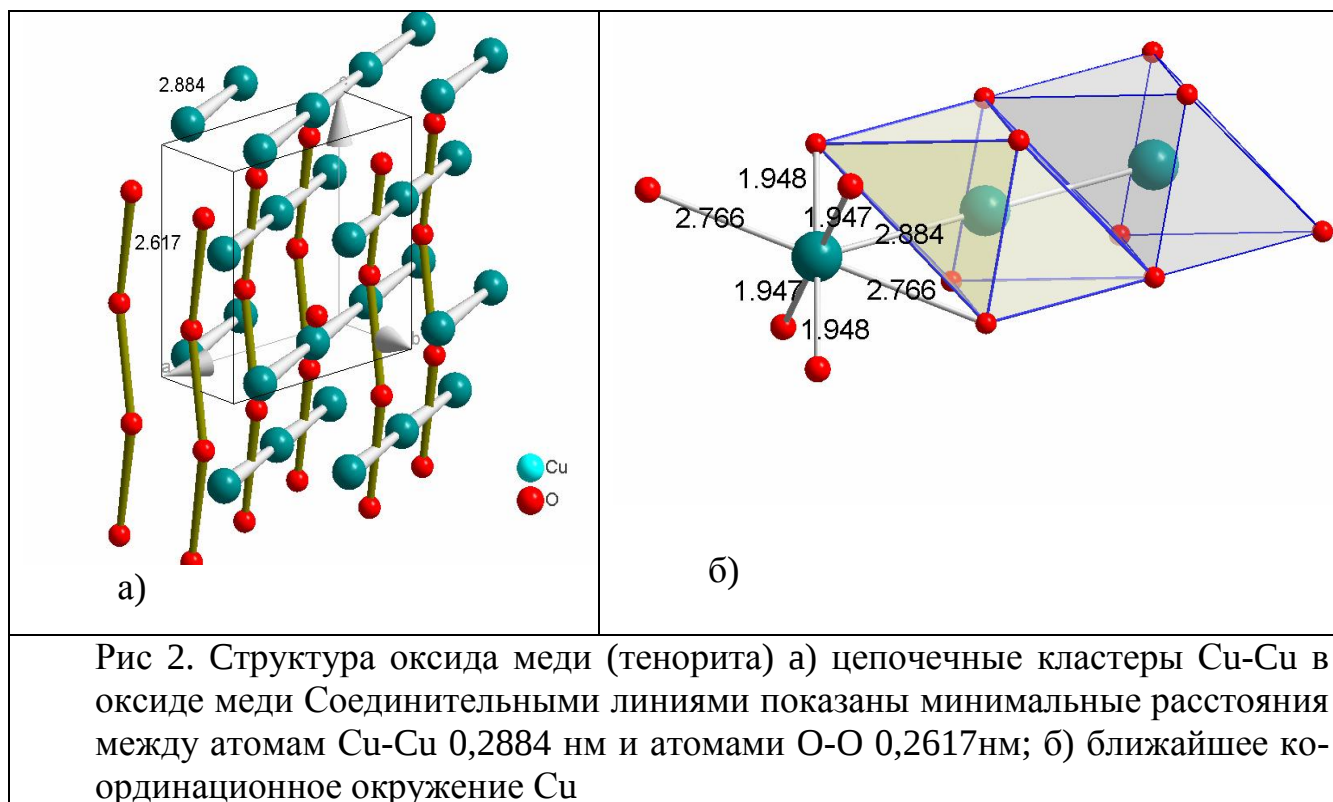
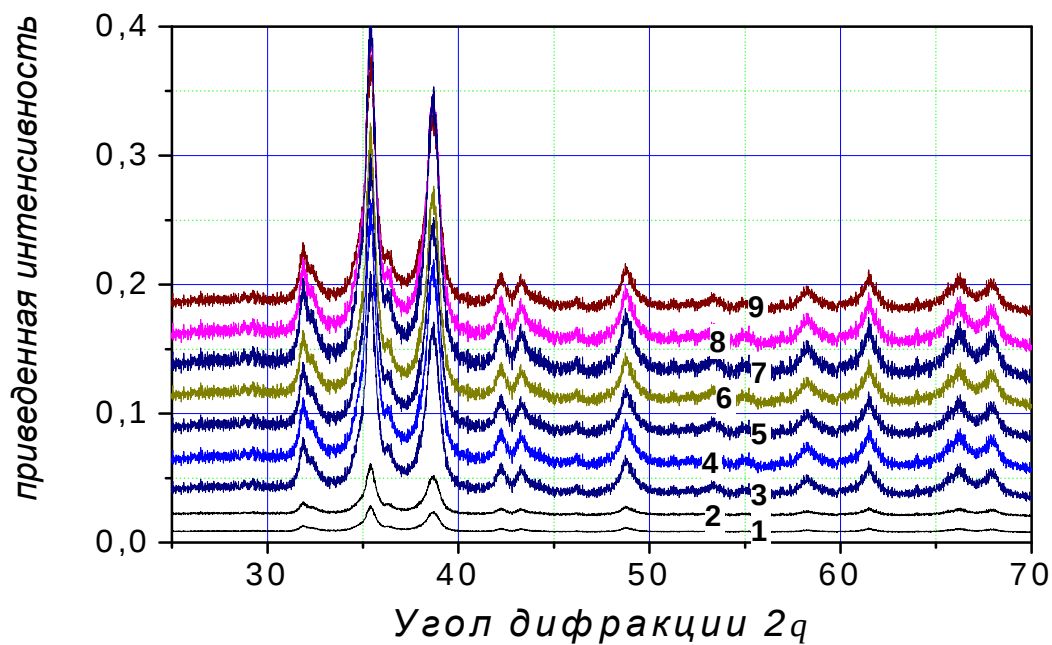


Рис 2. Структура оксида меди (тенорита) а) цепочечные кластеры Cu-Cu в оксиде меди Соединительными линиями показаны минимальные расстояния между атомам Cu-Cu 0,2884 нм и атомами O-O 0,2617нм; б) ближайшее координационное окружение Cu

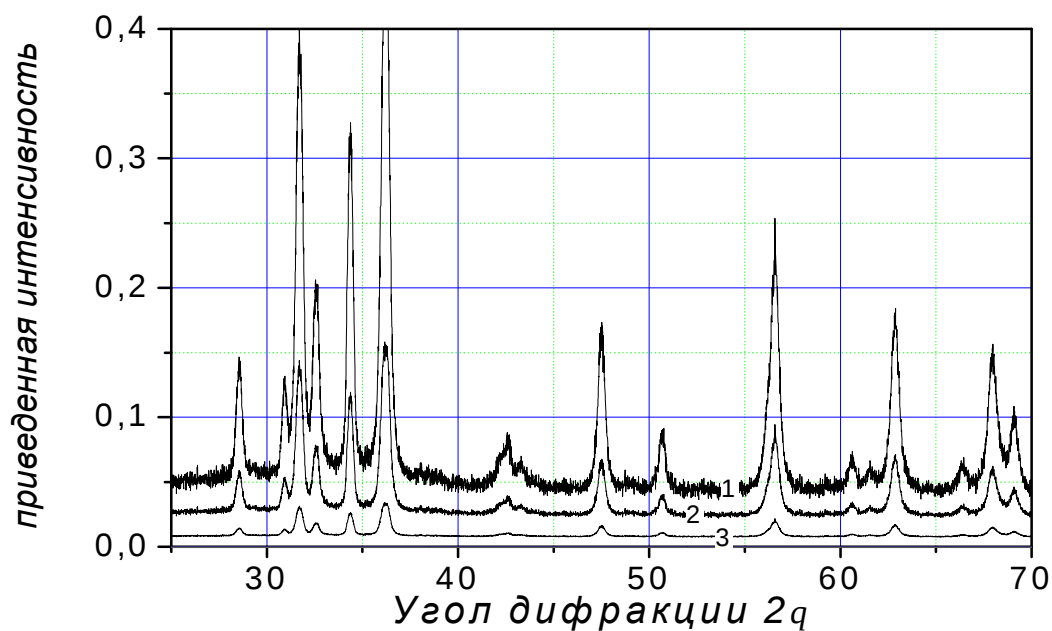
Оксид цинка кристаллизуется в гексагональной структуре вюрцита. (рис. 4) Ионы цинка находятся в тетраэдрических пустотах (позициях) плотнейшей кислородной упаковки с длинами связей $d = 0,195$ и $d = 0,197\text{нм}$ и энергией $E_{\text{Zn-O}}=215\text{кДж/моль}$.

$$E_{\text{ат ZnO}} = 4\cdot E_{\text{Zn-O}} = 4\cdot 215 = 860\text{ кДж/моль}$$

Формирование твердого раствора из оксидов с различными кристаллическими решетками приводит к существенным искажениям в структуре образующих его компонентов. При формировании фазы твердого раствора искажается структура индивидуальных оксидов, что приводит к росту энергии кристаллической решетки образующейся системы. В той или иной степени искажениям подвергаются кристаллические решетки обоих оксидов. Соотношение компонентов оказывают наибольшее воздействие на структуру твердого раствора — вокруг ионов формируется структура, определяемая минимумом энергии ближней координационной сферы. При описании структуры и термодинамических свойств твердых растворов в рамках данного подхода существуют сложности при учете взаимного влияния атомов соседних координационных полиэдров. Таким образом, возникает необходимость учета структуры дальнего окружения (рис.3, 5).



a)



б)

Рис. 3. Дифрактограмма фазы: а) CuO, б) ZnO, выделенного с помощью Фурье преобразования из рентгенограмм серии CuO-ZnO катализаторов с различным соотношением компонентов, прокаленных при температуре 300°C.

Мольное отношение CuO/ZnO: 1 - 10/90, 2 - 20/80, 3 - 30/70, 4 - 40/60, 5 - 50/50, 6 - 60/40, 7 - 70/30, 8 - 80/20, 9 - 90/10

При анализе результатов термохимических исследований водных растворов в зависимости от соотношения компонентов Крестов Г.А. [10] выделял три

области изменения структуры с границами: I—I неполной сольватации (ГНС), II—II полной сольватации (ГПС) и III—III дальней сольватации (ГДС).

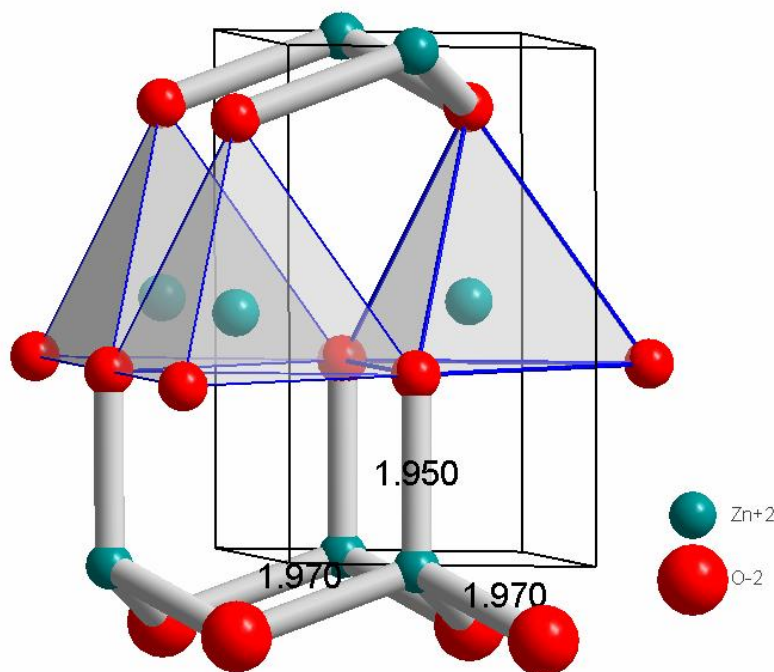
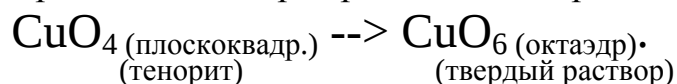


Рис.4. Структура оксида цинка. Соединительными линиями показаны минимальные расстояния между атомам Zn-O, нм

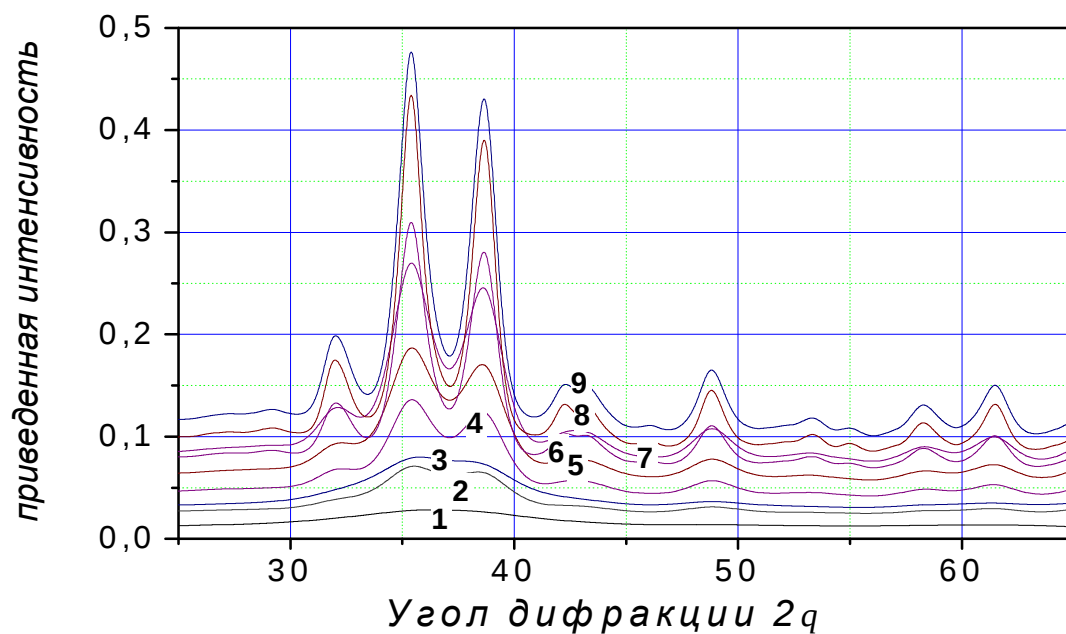
При низких концентрациях (область дальней сольватации) система представлена структурой чистого оксида - растворителя и структурой сольватного окружения растворенных катионов. Повышение концентрации растворенного компонента приводит к последовательному исчезновению структуры, дальнего и частично ближнего его координационного окружения. Эта область протекает до границы полной сольватации (ГПС). При достижении ее все молекулы растворителя находятся в ближайшем окружении ионов.

Исчезновение структуры чистого оксида происходит при концентрациях, отвечающих границе дальней сольватации. Таким образом, ГДС отвечает такой концентрации раствора, при которой молекулы растворителя входят в состав сольвата (образуют его ближнее и дальнее окружение). Для теоретической оценки затрат энергии необходимо выяснить с какими структурными искажениями связано формирование твердого раствора (рис.6).

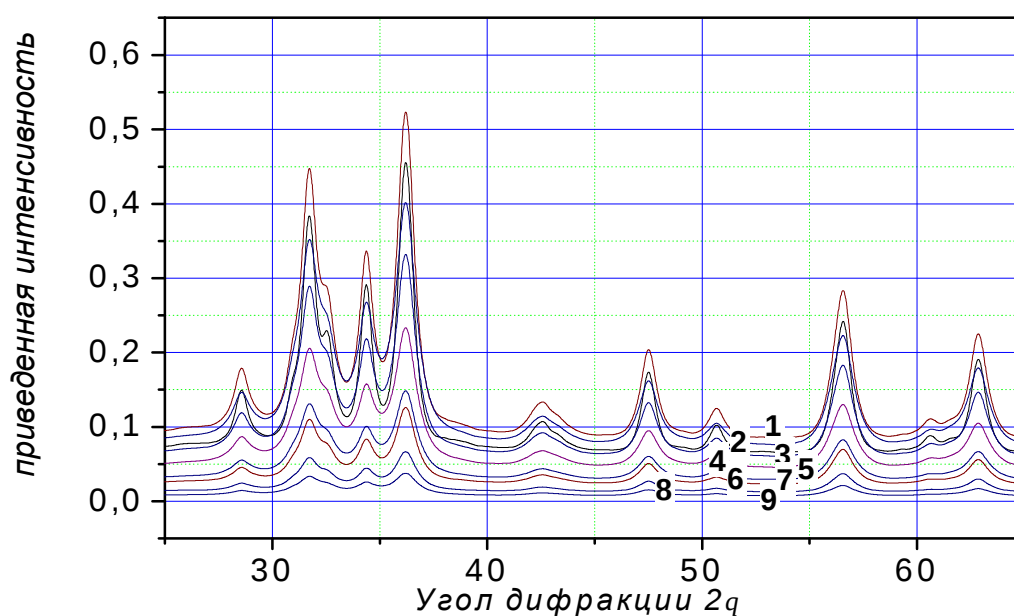
Для энергетической оценки возможных направлений процесса перестройки структуры CuO (тенорита), ZnO (цинкита) и MgO (периклаза) при образовании твердого раствора использованы значения энергии структурных переходов в кислородных полиэдрах различной координации:



$$\Delta H_1 = 14 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta G_1 = 12,7 \text{ кДж/моль}$$



а)



б)

Рис. 5. Дифрактограмма оксидного твердого раствора на основе: а) CuO, б) ZnO выделенного с помощью Фурье преобразования из рентгенограмм серии CuO-ZnO катализаторов с различным соотношением компонентов, прокаленных при температуре 300°C.

Мольное отношение CuO/ZnO: 1 - 10/90, 2 - 20/80, 3 - 30/70, 4 - 40/60, 5 - 50/50, 6 - 60/40, 7 - 70/30, 8 - 80/20, 9 - 90/10

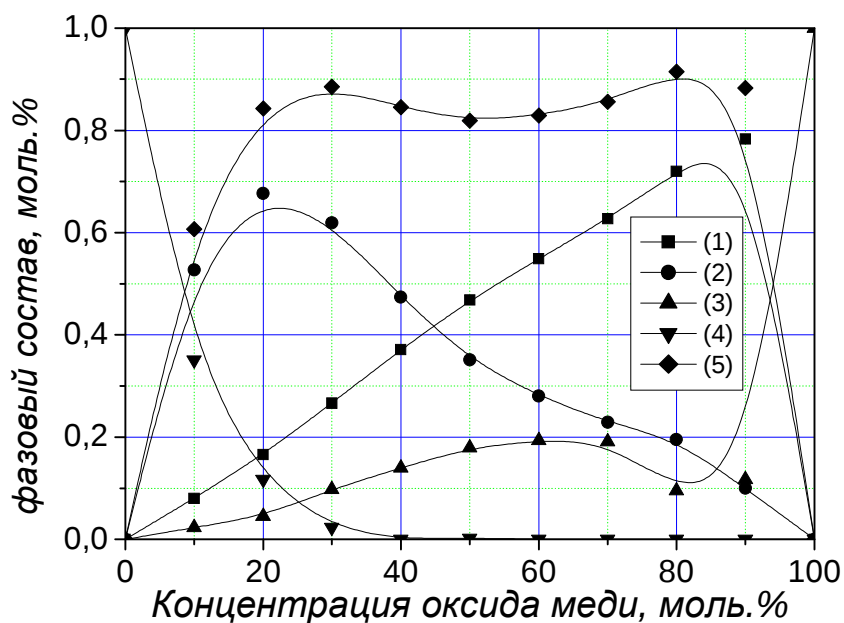
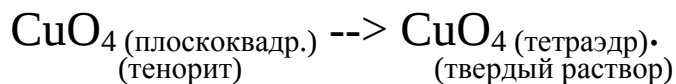


Рис. 6. Фазовый состав оксидного медь-цинкового катализатора: 1 - концентрация твердого раствора со структурой оксида меди; 2 - со структурой оксида цинка; 3,4-концентрация индивидуальных оксидов меди и цинка; 5 - суммарная концентрация твердого раствора

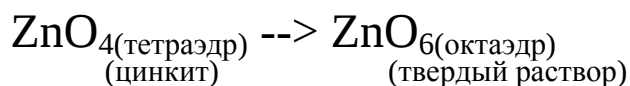
Ион Cu(II) в решетке тенорита находится в плоскоквадратном окружении анионами кислорода [7-9]. Но координационное число для иона меди в тенорите представляют иногда равным $4+2$, принимая во внимание 2 удаленных аниона кислорода ($d = 0,278$ нм). Таким образом, плоскоквадратная координация иона меди является промежуточной структурой между тетраэдрической и октаэдрической координацией. Характер изменения энергии Гиббса свидетельствует, что переход Cu(II) из плоскоквадратного в октаэдрическое окружение связан с меньшими затратами энергии, чем переход в тетраэдрическую координацию.

Переход иона меди(II) в тетраэдрическую координацию при (замещении ионов) растворении в оксидах цинка(II) и магния(II) маловероятен из-за высокого значения энергии Гиббса и энтальпии [7].

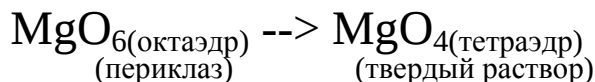


$$\Delta H_2 = 98 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta G_2 = 90,7 \text{ кДж/моль}.$$

Ионы цинка в решетке цинкита находятся в тетраэдрической координации. Изменение в строении кислородного полиэдра оксида цинка при образовании твердого раствора мало вероятно в силу достаточно высоких значений энергий перехода из тетраэдрической координации в октаэдрическую.



$$\Delta H_3 = 26 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta G_3 = 30,1 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_4 = 25,1 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta G_4 = 20,0 \text{ кДж/моль}$$

Термодинамическая оценка перестройки координационных кислородных полиэдров ионов меди(II) и цинка(II) показывает, что наиболее вероятным является формирование метастабильных твердых растворов ($\Delta G > 0$), в которых энергетически более выгодно изменение структуры ближайшего окружения ионов меди, так как энтальпия и энергия Гиббса для процесса



Из представленных данных следует, что термодинамически наиболее вероятно образование твердых растворов на основе оксида цинка, а для медно-магниевого системы - на основе оксида магния.

Исследование структуры твердых растворов в системе CuO -ZnO и CuO-MgO методами электронного парамагнитного резонанса, электронной спектроскопии и рентгено-фото-электронной спектроскопии [6] подтверждает, что в оксиде цинка(II) и магния(II) медь(II) занимает октаэдрические позиции. При высоких концентрациях меди(II) в структуре ближайшего окружения аниона кислорода возникают аксиальные искажения октаэдра и формируется плоско-квадратное окружение меди(II). Одновременно при увеличении искажений нарушается и дальний порядок твердого раствора, приводящий к появлению фазы оксида меди(II).

Энтальпия образования твердых растворов оксидов меди и цинка, оксидов меди и магния измерена в калориметре с изотермической оболочкой при растворении образца в 10% H_2SO_4 . Энтальпия образования твердого раствора ($\Delta H_{f, \text{тв. раствора}}^0$) определена как разность энтальпии растворения механической смеси оксидов ($\Delta H_{\text{solv, CuO}}^0 \cdot C_{\text{CuO}} + \Delta H_{\text{solv, ZnO}}^0 \cdot C_{\text{ZnO}}$) и энтальпии соосажденной системы ($\Delta H_{\text{solv, катализатора}}^0$).

$$\Delta H_{f, \text{тв. раствора}}^0 = \Delta H_{\text{solv, CuO}}^0 \cdot C_{\text{CuO}} + \Delta H_{\text{solv, ZnO}}^0 \cdot C_{\text{ZnO}} - \Delta H_{\text{solv, катализатора}}^0$$

Зависимость энтальпии образования катализатора имеет экстремальный характер. Образование твердого раствора ионов меди в оксиде цинка и магния подтверждено термохимическими исследованиями систем CuO-ZnO и CuO-MgO в широком интервале концентраций. Максимальное значение энтальпии образования в Cu-Zn оксидной системе имеет место при содержании CuO в ZnO 20 - 30% масс. и составляет 36 ± 4 кДж/моль; в Cu-Mg - 45 ± 4 кДж/моль при концентрации CuO в MgO 25-40% масс (рис.7). В области высоких concentra-

ций CuO в обеих системах энтальпия образования твердого раствора резко снижается, а при содержании CuO свыше 80 % ΔH снижается до нуля.

Общая энергия образования твердого раствора складывается из трех частей. Перестройка ближней координационной сферы ионов меди в общей энергии образования составляет 10-15 %. Изменения параметров тонкой кристаллической структуры - 0,5-2 %. Наибольший вклад в энтальпию образования твердого раствора составляет энергия катион-катионного взаимодействия между ионами Cu(II) - 90-80%.

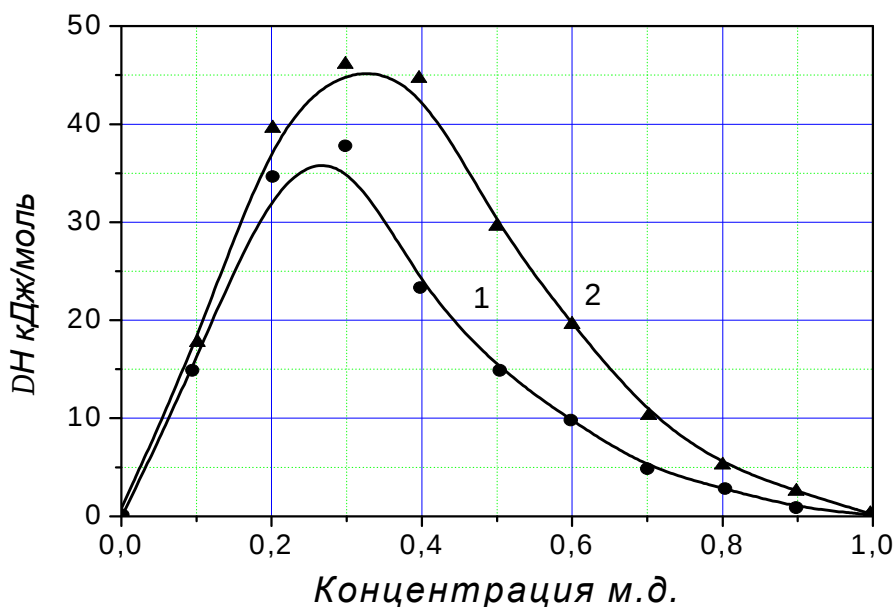


Рис.7. Энтальпия образования твердого раствора в системе: 1 -CuO-ZnO; 2 - CuO-MgO

Вычисление энергии формирования твердого раствора проводилось с учетом термодинамики координационных полиэдров оксидов и энтальпии, обусловленной высокой дисперсностью компонентов. Энергетический вклад перехода иона меди(II) из плоскоквадратного окружения в октаэдрическую координацию (ΔH_k) с учетом мольной доли растворенного оксида меди (C_{CuO}) в интегральном тепловом эффекте образования твердого раствора (ΔH_1) составляет 10 - 20 % (3 - 6 кДж/моль). $\Delta H_k = \Delta H_1 \cdot C_{CuO}$

Для корректной оценки энтальпии образования низкотемпературного твердого раствора в системах CuO-ZnO и CuO-MgO необходимо учесть энергию на образование мелкокристаллического состояния (ΔH_s). Влияние размера кристаллитов (D) на величину энтальпии растворения рассчитано на основании значений поверхностной энергии (E_s), молекулярной массы (M) и плотности (r):

$$DH_s = \frac{6 \cdot E_s \cdot M}{DD \cdot r}$$

В основу расчета положено допущение о том, что величина DH_s пропорциональна произведению удельной поверхности кристаллитов на поверхностную энергию оксидов. Поверхностная энергия для оксида меди принята $E_{sCuO} = 0,6 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, для оксида цинка - $E_{sZnO} = 0,7 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$. Выполненные расчеты показывают, что при уменьшении размера кристаллитов (D) от 100 до 10 нм теплота растворения для CuO увеличивается на 0,5 кДж/моль, а ZnO - 0,7 кДж/моль [5].

Анализ структуры и энергии связи оксидов меди, цинка и магния показывает, что наряду с катион - анионным взаимодействием необходимо учитывать и взаимодействие, возникающее непосредственно между катионами. Среди рассмотренных оксидов наиболее сильное катион - катионное взаимодействие обнаружено у оксида меди ($E_{Cu-Cu} = 159 \text{ кДж/моль}$).

Кристаллы CuO представляют случай локализации металлических связей в виде бесконечных цепочек по всей решетке минерала (трехмерный координационный металлический кластер) [7, 8]. В кристаллохимическом отношении оксид меди является так называемым “кластерным кристаллическим соединением”, который содержит цепочечные группировки металлических атомов меди, связанных ковалентными связями Cu—Cu. Эти связи оказывают подчас решающее влияние на физические свойства рассматриваемых соединений. Следует подчеркнуть, что много примеров кластерных соединений подробного типа разобрано в работах Н. В. Белова [9] с позиций учета именно связей металл—металл.

Энергию нарушенных связей Cu—Cu в твердом растворе CuO—ZnO и CuO—MgO принимали пропорционально мольной доле растворенного компонента (C_{CuO}). $\Delta H_{Cu-Cu} = E_{Cu-Cu} \cdot C_{CuO}$. Энергия катион - катионного взаимодействия в оксидах цинка и магния мала и в расчетах не учитывалась.

Приняв выше изложенную модель образования твердого раствора и его энергетические параметры, используя данные термохимических измерений, степень растворения оксида меди в решетке второго оксида можно рассчитать по формуле:

$$DH = DH_k \cdot C_{CuO} + \frac{6 \cdot E_{sCuO} \cdot M_{CuO}}{\Delta D_{CuO} \cdot r_{CuO}} + \frac{6 \cdot E_{sZnO} \cdot M_{ZnO}}{\Delta D_{ZnO} \cdot r_{ZnO}} + E_{Cu-Cu} \cdot C_{CuO}$$

Наиболее высоких концентраций растворенной меди для обеих систем удастся получить при содержании CuO от 20 до 40%. Значения энтальпии образования твердого раствора и каталитической активности в зависимости от соотношения CuO/ZnO и CuO/MgO имеют высокую степень корреляции. Максимальная константа скорости в реакции окисления СО водяным паром для оксидной медно-цинковой композиции получена при концентрации CuO в твердом растворе 20-25 % и составляет $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Аналогичная зависимость получена и для Cu-Mg катализатора.

Полученные данные характеризуют распределение энергетического вклада в энтальпию образования твердого раствора оксида меди в оксидах цинка и магния следующим образом: перестройка ближней координационной сферы ионов меди в общей энергии образования составляет 10-15 %; изменения параметров тонкой кристаллической структуры - 0,5-2 %, энергия катион-катионного взаимодействия - 90-80%.

С учетом характера распределения энергетического вклада в образование твердого раствора высокую степень корреляции каталитических свойств и энергии образования твердого раствора можно объяснить изменением энергии катион-катионного взаимодействия Cu-Cu в твердом растворе за счет образования изолированных ионов меди.

На ряду с термодинамикой образования твердых растворов важная роль при получении катализаторов связана со скоростью механохимических процессов. С целью обоснования параметров интенсивных механических воздействий были приготовлены катализаторы постоянного состава, но с различным режимом активации (табл.1). Так, при получении Cu-Mg катализатора активировался только оксид магния перед стадией химической гомогенизации (образце 2). Образец 3 был подвергнут механической активации после осаждения соединений меди, а образец 1 получили без механической обработки.

Катализаторы - это обычно многофазные смеси сложного состава, которые подвергаются различным химическим превращениям (*например*, фазовое превращение при изменении условий) прежде, чем сформируется каталитически активное состояние. Поэтому главные усилия технологов направлены на получение прекурсоров с максимально высокой степенью распределения активного компонента в объеме носителя. Активный компонент катализатора обычно вносится из раствора, например, в виде аммиачно-карбонатного комплекса, который в процессе приготовления разрушается с образованием основных солей меди. Для повышения степени взаимодействия компонентов необходимо было провести процесс гидратации и карбонизации оксида магния. Одновременно протекающие процессы разложения аммиачно-карбонатного комплекса меди и карбонизации оксида магния приводили к образованию двойных гидроксокарбонатов. Процесс перекристаллизации MgO и Mg(OH)₂ в основной карбонат магния в медно-аммиачно-карбонатном растворе способствовал разрушению комплексов меди с образованием двойных гидроксокарбонатных солей. При совмещении процессов во времени получали максимальный выход двойного гидроксокарбоната меди и магния.

Химическое взаимодействие в системе Cu(II) - Zn(II)-аммиачно-карбонатный раствор достигается совместным осаждением соединений меди и цинка при термическом разрушении их аммиачных комплексов. При соотношении CO₂/Cu+Zn = 0,5 гидролиз аммиачно-карбонатных комплексов протекает непосредственно с образованием основных карбонатов без промежуточного образования аммиакатов металлов. Растворы комплексов меди и цинка, взятые в определенном соотношении, нагревают до 55-100°C. При этом происходит постоянное удаление аммиака и разрушение комплексов. Концентрация меди (II)

и цинка (II) в жидкой фазе снижается с близкими скоростями. Совместное осаждение основных карбонатов непосредственно из раствора приводит к образованию двойных солей меди и цинка, которые обеспечивают высокую активность катализатора.

Таблица 1

Кинетические параметры восстановления водородом Cu-Mg катализатора от условий использования механической обработки

Номер образца	Этап применения механической обработки	Константа скорости зародышеобразования, $K \cdot 10^{-14} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ при температуре, °C			Энергия активации зародышеобразования, кДж/моль	Поверхность меди, $\text{м}^2/\text{г}$
		220	270	300		
1	Без активации	0,6	3,2	8,2	75	39
2	До осаждения (перед стадией химической гомогенизации)	0,4	1,6	34,0	66	30
3	После осаждения компонентов	0,8	4,8	15,1	92	46

Химический процесс формирования медьцинкалюминиевого катализатора является процессом, в котором большую роль играют химические реакции на границе раздела фаз в системе Т - Ж с образованием гидроксоалюминатов меди и цинка. Механохимическая обработка в данном случае является важным моментом в синтезе подобных катализаторов.

С целью определения степени взаимодействия компонентов катализаторов были измерены энтальпии образования твердого раствора, кинетические параметры восстановления водородом, рассчитывалась скорость зародышеобразования, энергия активации зародышеобразования, поверхность меди. Скорость зародышеобразования рассчитывалась на основании физической модели случайного зародышеобразования с последующим быстрым ростом ядер.

Полученные результаты о реакционной способности выражаются в вариациях не только скорости взаимодействия в гетерогенной системе, но также ее глубины. Применение интенсивных механических воздействий на твердые реагенты в процессе генезиса каталитической системы может оказывать влияние на топохимические превращения при восстановлении как на активирующий, так и суммарный ингибирующий эффект. Влияние механической активации определяет макромеханизм топохимического процесса при восстановлении оксидномедной составляющей. Как оказалось, механическая активация в начальный период стадии смешения приводит к значительному снижению степени взаимодействия между компонентами. Наблюдается пониженная скорость зародышеобразования и малая удельная поверхность меди.

Для образца 2 механическая обработка приводит к активированию процессов, скорость зародышеобразования возрастает. Это может быть связано с

увеличением на поверхности искаженных фрагментов кристаллической структуры оксидномедного компонента и обусловлено увеличением концентрации центров зародышеобразования [7]. При сравнении физико-химических параметров активированного (образец 2) и неактивированного образцов следует, что удельная поверхность при механической обработке возрастает с 43 до 53 м²/г, энергия активации восстановления - с 75 до 92 кДж/моль, одновременно на 40 % повышается скорость восстановления. Стабилизация искаженной структуры обуславливается более глубоким твердофазным взаимодействием медной и магниевой составляющей каталитической системы, что подтверждается меньшей степенью восстановленности катализатора при его последующем восстановлении. Следовательно, использование механической обработки в начальный период стадии смешения, когда активированию подвергается только MgO [Mg(OH)₂], приводит к значительному снижению степени взаимодействия в гетерогенной системе. Механическая активация на начальном этапе стадии смешения вызывает повышение скорости и степени карбонизации оксида магния. Анион CO₃²⁻ из аммиачно-карбонатного комплекса связывается в плохо растворимый гидрокарбонат магния, что способствует образованию в растворе малоустойчивого комплекса [Cu(NH₃)₄](OH)₂. В дальнейшем он при повышении температуры распадается с образованием Cu(OH)₂, последний в щелочной среде с высокой скоростью дегидратируется до CuO. В итоге образуется малоактивная гетерофазная композиция, состоящая из оксида меди и основного карбоната магния.

Состав Cu-Mg катализатора формируется в 3-х фазной системе. Механическая активация оксида магния в аммиачно-карбонатном растворе ускоряет его карбонизацию, в свою очередь, увеличение содержания углекислоты способствует повышению поверхности катализатора. Однако, удельная поверхность активного компонента изменяется не адекватно с общей поверхностью. На следующих этапах формирования активного компонента оказывает влияние термообработка катализаторной массы.

Полученные при восстановлении катализатора результаты показывают, что управление скоростями химической гомогенизации, карбонизации твердой фазы, кинетики разложения аммиачно-карбонатных комплексов и кинетика гетерогенных реакций между активированной карбонизированной и гидратированной твердой фазой с использованием различного типа мельниц важно для получения качественного катализатора. В лабораторных условиях были получены высокоактивные катализаторы конверсии оксида углерода с водяным паром, дегидратирования циклогексанола и др. Как свидетельствуют исследования каталитической активности данной системы, оптимальное мольное отношение CO₂/Cu+Mg должно быть равно 0,5, которое регулируется механическим воздействием скорости осаждения Cu(II), гидратацией и карбонизацией оксида магния. Необоснованное применение механической активации (образец 2) вызывает нарушение равномерного распределения Cu(II) в объеме носителя MgO, снижая при этом поверхность и каталитическую активность.

Таким образом, условия использования МХА в синтезе медь-магниевого

катализатора оказывают существенное влияние и на его каталитические свойства [9] (табл. 2). Приготовленные катализаторы отличались тем, что механохимическая активация образца 2 осуществлялась в начальный период смешения компонентов, а образца 3 - на завершающем этапе. Так, активирующий эффект механических воздействий повышения скорости зародышеобразования для образца 3 можно отнести за счет преобладающего искажения кристаллической структуры оксидномедного компонента и связанного с этим увеличения концентрации центров зародышеобразования на поверхности. Применение механической обработки по завершению химической гомогенизации приводит, с одной стороны, к повышению глубины взаимодействия компонентов, с другой - наблюдается накопление дефектов в структуре катализатора.

Другая картина наблюдается, когда механическое воздействие вызывает снижение активности синтезируемого катализатора. По нашему мнению, это может быть следствием получения более регулярных в кристаллическом отношении основных карбонатов меди и магния, переходящих, например, в отдельно взятые оксиды меди и магния. В итоге ухудшаются каталитические свойства. Наблюдаемый эффект следует отнести, по-видимому, за счет особенностей этапа химической гомогенизации. Влияние исходного фазового состава на активность Cu-Mg катализатора можно характеризовать следующими данными. Так, катализаторы, имеющие один и тот же химический состав, полученные смешением основного карбоната магния и аммиачно-карбонатного раствора меди или основного карбоната магния и основного карбоната меди даже после механической обработки имели пониженную каталитическую активность и удельную поверхность по меди (II). Но, используя механическую обработку на стадии осаждения основного карбоната меди и одновременной гидратации и карбонизации MgO, удастся получить катализатор с более высокой активностью (табл. 2, обр. 3).

Таблица 2

Влияние условий механической обработки на каталитические свойства Cu-Mg катализатора в реакции конверсии CO с водяным паром

Этап применения механической обработки	Константа скорости конверсии CO, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, при температуре, °C			Общая поверхность катализатора, $\text{м}^2/\text{г}$	Энтальпия твердого раствора кДж/моль
	220	260	280		
Без активации	1,3	12,6	22	140	32
До осаждения (перед стадией химической гомогенизации)	1,0	4,5	8,9	135	20
После осаждения компонентов	1,8	17,7	27,0	155	37

Применение механической обработки на начальном этапе стадии смешения несколько снижает активность катализатора и удельную поверхность меди(II). Константы скорости реакции для такого катализатора в зависимости от температуры существенно меньше аналогичных констант для катализатора без механической обработки. Такая разница вполне объяснима, если учесть особенности формирования медьмагниевого катализатора (табл. 2, обр. 3). И, наконец, механическая обработка оказывает положительное влияние на заключительном этапе формирования Cu-Mg каталитической системы. Таким образом, имеет место специфическое влияние МХА на формирование Cu-Mg катализатора при осаждении из жидкой фазы.

Таблица 3

Результаты испытаний медномагниевого катализатора в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон

Получение катализатора	Температура испытаний, °С	Степень конверсии, %	Селективность, %
По промышленной технологии	250	65,9	98,1
	355	95,2	62,3
	250	60,3	97,6
Использование механической обработки	250	55,3	98,8
	355	95,8	73,5
	250	35,0	99,5

Серия Cu-Mg катализаторов, отличающихся по условиям приготовления, но с постоянным химическим составом, была испытана в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Результаты показали существенное различие по активности, селективности и термостойкости.

В таблице 3 представлено влияние механической обработки на завершающем этапе синтеза Cu-Mg катализатора на степень конверсии и селективность реакции дегидрирования. Следовательно, применение МХА повышает стабильность катализатора и не влияет на его селективность. Стабильность катализатора обусловлена образованием и повышенным содержанием в его составе твердого раствора (Cu,Mg)O [6].

Особенности воздействия МХА на каталитические свойства медьцинкалюминиевого катализатора характеризуют данные таблицы 4.

Как для медьмагниевого, так и для медьцинкалюминиевого катализатора наблюдается зависимость каталитических свойств от условий применения МХА в технологическом процессе. В данном случае наибольшая активность получена, если использовать механической обработки в периодическом режиме. Применение периодического режима вызвано с необходимостью совмещения во времени скоростей гидратации поверхности оксида алюминия и разрушения аммиачно-карбонатного комплекса меди и цинка и последующего осаждения основных карбонатов меди и цинка. МХА в данном случае ускоряет химическую гидратацию поверхности γ -Al₂O₃ и повышает степень ее взаимодействия с Cu(II) и Zn(II). Кроме того, механическая обработка стабилизирует и

развивает удельную поверхность меди(II) в катализаторе на 20-30%, а при использовании периодического активирования на 50 %.

Каталитическая активность медномагниевого катализатора в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и в конверсии монооксида углерода водяным паром в водород обусловлена ионами меди, растворенными в оксиде магния. Проведенные исследования показали, что важным технологическим показателем при синтезе должно быть мольное отношение аниона CO_3^{2-} в аммиачно-карбонатном растворе к сумме соединений меди и магния в пересчете на металл $\text{CO}_2/(\text{Cu}+\text{Mg})$, которое равняется 0,5 [7-9]. Содержание NH_3 определяло устойчивость аммиачного комплекса меди и состав образующихся солей меди и магния. Таким образом, было показано, что наряду с традиционными параметрами механохимической активации - количество и скорость подведения механической энергии и тип механического воздействия, важнейшим показателем является химический и фазовый состав среды. В таблице 4 приведены физико-химические параметры CuO-ZnO катализатора полученного из аммиачно-карбонатных растворов (АКР) различного состава методом терморазложения. В зависимости от состава (АКР) на промежуточном этапе получают осадки содержащие фазы CuO, ZnO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (обр.3) при разложении которого получают примерно 7-8% растворенной меди в оксиде цинка. Константа скорости на катализаторе (обр.3) $6\text{--}7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблица 4

Влияние условий МХА на каталитические свойства медьцинкалюминиевого катализатора в реакции конверсии оксида углерода (II) с водяным паром

Режим МХА	Константа скорости конверсии CO, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, при температуре, °C			Удельная поверхность меди, $\text{м}^2/\text{г}$	Энтальпия твердого раствора кДж/моль
	220	240	260		
Без активации	3,0	10,0	18,0	25	25
Активация перед смешением	4,1	12,3	20,0	35	29
МХА после смешения	3,4	11,2	19,0	30	27
Активация по 15 минут в периодическом режиме с часовой выдержкой	4,5	14,9	23,0	57	32

При прокаливании аммиакатов углекислой меди и цинка (обр.2) образуется твердый раствор с низкой концентрацией растворенной меди(II) 2-3%. Константа скорости - $3\text{--}4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Максимальная растворимость иона меди 25-30% в оксиде цинка получена для катализатора из двойной гидрокарбонатной соли меди и цинка (обр.1). Данный катализатор имеет наиболее высокое значение константы скорости $11 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Известно, что МХА твердого компонента вызывает гидратацию его по-

верхности, в данном случае γ - Al_2O_3 . С поверхностью частиц γ - Al_2O_3 , покрытых оболочкой гидроксида алюминия, взаимодействуют катионы металлов из раствора. Так, при механической обработке гетерогенной системы γ - Al_2O_3 катионы меди(II) и цинка(II) растворяются в поверхностном слое с образованием соединений переменного состава со структурой байеритного типа. В условиях старения (МХА не применялась) реакция гидратации γ - Al_2O_3 протекает с низкой скоростью, при избытке Zn(II) или Cu(II) образуются соединения $\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ и $\text{Cu}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{O}$ гексагональной сингонии, которые в дальнейшем в меньшей степени образуют твердые растворы. Рассмотрев реакции на ранней стадии приготовления, можно заключить, что, как в случае приготовления Cu-Mg , Cu-Zn катализаторов, так и рассматриваемого Cu-Zn-Al , наиболее полное взаимодействие между твердым компонентом и растворенными соединениями удастся осуществить лишь при одновременном их химическом превращении в предшественнике твердого раствора.

Основная проблема приготовления 3-х компонентного катализатора связана с химическими процессами, протекающими в присутствии жидкой фазы на границе раздела фаз. В данном случае в качестве твердой фазы выступают оксиды или гидроксиды алюминия. Механическая обработка является в трехфазном процессе одним из факторов, оказывающим управляющее воздействие при синтезе активного катализатора. В качестве гипотезы, объясняющей взаимодействие компонентов, находящихся в жидкой фазе, являются реакции гидратации твердой фазы и гидролиза комплексных солей. Соотношение скоростей гидратации γ - Al_2O_3 и осаждения меди(II) и цинка(II) оказывает влияние не только на глубину взаимодействия компонентов, но и определяет состав образующихся продуктов.

При МХА, когда скорость гидратации γ - Al_2O_3 высока, наблюдается растворение Cu(II) и Zn(II) в байерите. Подтверждением указанного процесса является увеличение параметра "с" между пакетами в слоистой структуре $\text{Al}(\text{OH})_3$ с 4,73 до 4,86 Å. Выделяя в образующихся соединениях ведущий слой, можно говорить о преимущественном образовании поверхностных соединений типа $\text{Al}(\text{OH})_3$ или основных карбонатов меди(II) и цинка(II). В условиях старения, когда реакция гидратации γ - Al_2O_3 протекает с низкой скоростью, при избытке Zn(II) или Cu(II) образуются соединения $\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ и $\text{Cu}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ с параметрами решеток $c = 7,5 \text{ Å}$, $a = 2,96 \text{ Å}$ и $c = 7,6 \text{ Å}$, $a = 3,19 \text{ Å}$, соответственно.

Образование гидроксоалюминатов меди и цинка наблюдается при получении их композиций методом смешения. Обращает внимание получение новых соединений на основе существующих структур по реакциям внедрения, когда в структуру твердого соединения идет встраивание дополнительных катионов.

И так, активные в каталитическом отношении компоненты на начальном этапе синтеза катализатора Cu(II) и Zn(II) находятся в растворе в виде комплексных соединений, а γ - Al_2O_3 - дисперсной твердой среды. Роль механической активации, в первую очередь сводится к повышению реакционной способности поверхности γ - Al_2O_3 и ускорению ее гидратации. Изучение кинетики

гидратации и последующего "старения" поверхностных соединений приводит к выводу о необходимости введения в технологию периодического режима механической обработки. "Старение" относится к продуктам гидратации, которые в процессе МХА отрываются от материнской фазы и переходят в жидкую фазу, образуя в зависимости от pH (5,0-11,0) псевдобемит и байерит. В связи с этим, применение импульсного (периодического) режим активации γ - Al_2O_3 в растворе комплексных солей меди и цинка становится обоснованным. Необходимость в таком режиме заключается в совмещении процесса гидратации поверхности оксида с одновременным разрушением аммиачно-карбонатных комплексов меди и цинка.

Применение МХА к аналогичной по оксидному составу системе, где вместо γ - Al_2O_3 использовался $\text{Al}(\text{OH})_3$, не дало существенного повышения активности катализатора. Это обусловлено тем, что решетка $\text{Al}(\text{OH})_3$ хорошо сформирована, тогда как образующаяся при МХА псевдобемитная структура на поверхности γ - Al_2O_3 хорошо взаимодействует как с катионами меди и цинка, так и их аморфными основными соединениями.

Таким образом, механическая обработка ускоряет химическую реакцию гидратации, тем самым облегчая химическое взаимодействие в многокомпонентной системе. Тем не менее основная роль гомогенизации в импульсном режиме принадлежит химическим превращениям. Особенности стадии химической гомогенизации образующихся соединений приводят к повышению удельной поверхности активного компонента на 50 %.

Механическая активация по механизму действия и времени приложения являются средством повышения реакционной способности твердого тела. На основании этого вывода и был предложен импульсный режим МХ адсорбционного взаимодействия активного компонента с твердой фазой и совмещения механической и химической гомогенизации.

Рассматривая приготовление Cu-Mg, Cu-Zn и Cu-Zn-Al катализаторов, можно утверждать, что наиболее полное взаимодействие между твердым компонентом и компонентом, находящимся в растворе, удастся осуществить лишь при одновременном их химическом превращении. Интенсивные механические воздействия по механизму их действия и времени приложения являются средством повышения реакционной способности твердого тела и механической гомогенизации [1].

Таким образом, при механической активации достигается максимальная гидратация и карбонизация оксидов алюминия или магния и одновременном осаждении гидрокарбонатных соединений Cu(II) и Zn(II) При МХ разрушении их аммиачно-карбонатных комплексов металлов происходит формирование химически активной твердой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин, А. П. Использование методов физико-химической механики в технологии катализатора конверсии окиси углерода с водяным паром/

- А.П. Ильин,, И.П. Кириллов, Ю.Г. Широков – В кн.: Вопросы кинетики и катализа. – Иваново, 1978.– С 440 –414.
2. Широков, Ю.Г. Влияние механохимической обработки высококонцентрированной суспензии окиси цинка на качество формованного серопоглотителя/ Ю.Г. Широков, А.П. Ильин, И.П. Кириллов // ЖПХ.– 1979. – Т.52, №6 – С.1228 –1233.
 3. Кочетков, С. П. Изучение влияния механохимической обработки на адсорбционные процессы, протекающие при приготовлении катализаторов/ С.П. Кочетков, Ю.Г. Широков// ЖПХ.– 1978. – Т.54, №2 – С.355 –359.
 4. Кочетков, С. П. Изучение процесса термической обработки катализаторов, полученных с применением механохимического диспергирования/ С.П. Кочетков, Ю.Г. Широков// ЖПХ.– 1976. – Т.49, №11 – С.2432 –2435.
 5. Кочетков, С. П. Влияние диспергирования на физико-химические свойства водных суспензий оксидов цинка и алюминия/ С.П. Кочетков, Ю.Г. Широков, И.П.Кириллов// Известия ВУЗов Химия и хим. технология – 1975.– Т.18. – С.1664– 1669.
 6. Юрьева, Т.М. Физико-химические основы методов регулирования состояния и концентрации ионов кобальта, никеля, меди в сложных оксидных катализаторах. // Мат. Всес. сов. Научные основы приготовления катализаторов.– Новосибирск, 1984.– С.5 –24.
 7. Турчешников, А.Л. Исследования медьсодержащих катализаторов конверсии оксида углерода водяным паром /А.Л. Турчешников, Е.С. Шипиро,. В.И. Якерсон, В.С. Соболевский, Е.З. Голосман, С.Л. Киперман, Х.М. Миначев // Кин. и кат.– 1990. – Т.31, №3. –С. 706 –711.
 8. Смирнов, Н.Н. Термодинамические и каталитические свойства твердых растворов оксидов меди и цинка/ Н.Н. Смирнов, Ю.Г. Широков, А.В. Артамонов, А.П. Ильин// ЖПХ.– 1995.– Т.68, №5.– С.785– 788.
 9. Резницкий, Л.А. Химическая связь и превращения оксидов – М.: МГУ, 1991.–168 с.
 10. Зуев, В.В. Конституция и свойства минералов. –Л.: Наука, 1990. –279 с.
 11. Белов, Н.В. Очерки по структурной минералогии –М.: Недра, 1976. – 344 с.
 12. Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. –Л.: Химия, 1984. – 272 с.
 13. Белашев, Б.З. Применение метода максимума энтропии к анализу ближнего порядка в стеклах/ Б.З. Белашев, А.Н. Яковлев, Г.П. Озерова// Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ».– <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/058.pdf> 659.
 14. Кочетков, С. П. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на интенсификацию процесса диспергирования окислов цинка и алюминия в воде/ С.П. Кочетков, Ю.Г. Широков, И.П. Кириллов, Т.Л. Котлова// Труды Ивановск. хим. - технол. ин-та, 1976.–Вып. 19. С. 435 – 140.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ В АММИАЧНОКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин

Реакцию взаимодействия металлической меди с водными растворами аммиака, известную с середины 19 века [1], широко использовали в промышленной практике. Растворы, полученные по этой реакции, применялись для растворения целлюлозы при производстве медноаммиачного волокна [2], в промышленности аммиака - для очистки газа от оксида и монооксида углерода [3]. Действие водного аммиака на металлическую медь также исследовано в гидрометаллургии и было предложено для извлечения меди из руд [4]. В настоящее время данный процесс широко используется в технологии катализаторов [5-6]. Медь в катализаторах присутствует в виде сплава металла, а также оксида в составе сложных катализаторов. Гетерогенные медьсодержащие каталитические системы используются в процессах с участием молекулярного водорода и окислительно-восстановительных реакциях [6, 7], находят широкое применение в промышленности и, прежде всего, в производствах аммиака, метанола и капролактама. Разнообразие химических процессов, в которых используются контакты, обуславливает различие химического, фазового состава, а также их структурных параметров. На эксплуатационные свойства сложных многокомпонентных систем, которыми являются медьсодержащие оксидные катализаторы, существенное влияние оказывает способ приготовления [6].

В основе современных способов приготовления катализаторов лежат методы, позволяющие повысить реакционную способность твердых веществ и достигать равномерного распределения компонентов [6]. Применение метода механической активации (МА) позволяет обойтись без растворителей или использовать их в минимальном количестве, что существенно упрощает экологические проблемы химических производств.

Известные методы получения солей меди в низкоконцентрированных аммиачных растворах связаны с повышенным расходом водных ресурсов, поэтому экологически опасны.

Целью настоящей работы являлось изучение физико-химических процессов, протекающих при МА оксидной и металлической меди в аммиачнокарбонатных растворах, влияния субструктурных характеристик на реакционную способность. На основе кинетических исследований проведен анализ методов интенсификации процессов окисления и растворения металлической и оксидной меди. Рассмотрено влияния механохимической активации на скорость отдельных стадий.

В качестве исходных твердых компонентов использовали порошки металлической меди и оксида меди квалификации «ч.д.а.» со средним размером частиц 30 - 80 мкм и удельной поверхностью 0,03 и 0,05 м²/г, соответственно (рис.1). Фазовый и рентгеноструктурный анализы проводили на аппарате

«Дрон 3» в CuK_α излучении. Параметры структуры рассчитывали методом гармонического анализа формы рентгеновской линии.

Растворение меди в аммиачнокарбонатных растворах проведено в термостатированном герметичном реакторе. Для исследования влияния гидродинамики и интенсивных механохимических воздействий на массообменные процессы в качестве реактора использовали бисерную мельницу и диспергатор с регулируемым числом оборотов импеллера с окружной скоростью до 10 м/с. Энергию, подведенную в процессе механической обработки, (рис. 2) рассчитывали по рекомендациям, изложенным в работе [8].

Концентрацию Cu(I) и Cu(II) в растворе определяли иодометрическим и комплексометрическим методами. Определение размеров частиц порошка осуществлялось на приборе Analysette-22. Удельную поверхность измеряли хроматографическим методом по низкотемпературной адсорбции аргона.

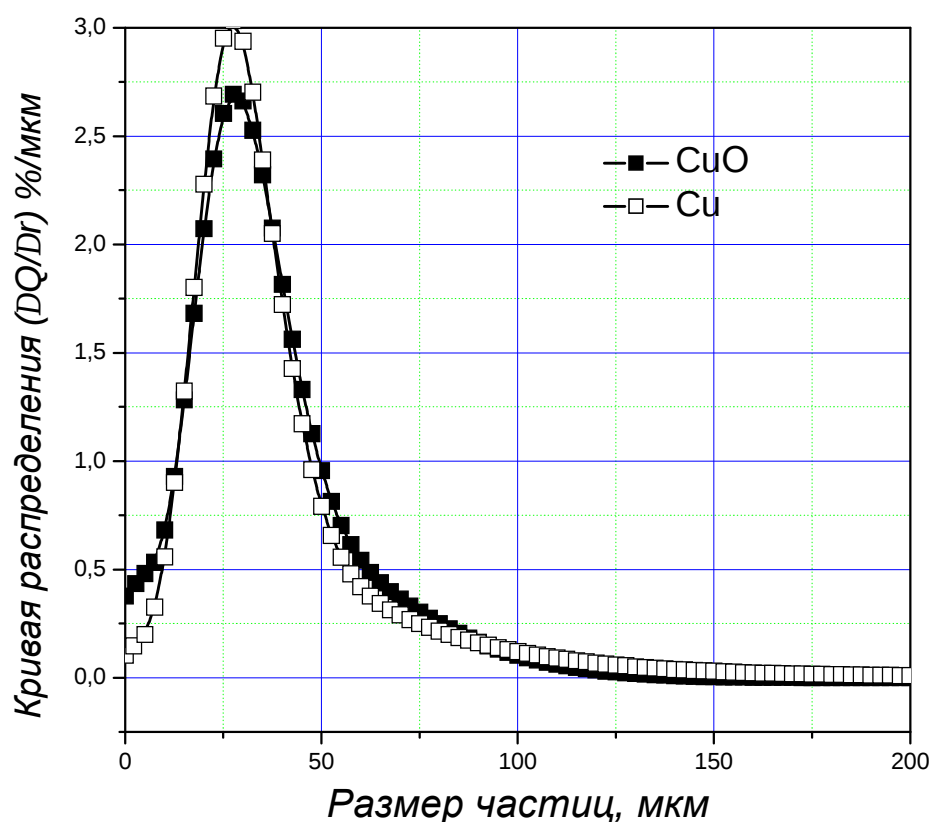


Рис. 1. Размер исходных частиц порошков металлической меди и оксида меди

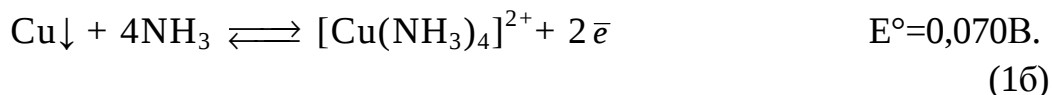
В ряде работ было показано, что взаимодействие металлической меди с водными растворами аммиака в присутствии кислорода является результатом действия двух конкурирующих параллельных процессов. Аммиачный комплекс меди(II), образующийся как результат воздействия аммиака и кислорода на по-

верхность металлической меди (реакция 1), вновь вступая во взаимодействие с металлической медью, повышает общую скорость ее растворения (реакция 4).

Единого мнения на механизм взаимодействия меди с растворами аммиака в присутствии кислорода нет. С позиций электрохимической теории коррозии [9], взаимодействие меди с водными растворами аммиака рассматривают как двухступенчатый процесс, в котором на одной части поверхности металла протекает катодная реакция (1а) восстановления кислорода:



а на другой части поверхности металла - анодная реакция (1б) окисления меди:



Суммарная реакция взаимодействия меди с аммиачным раствором в присутствии кислорода

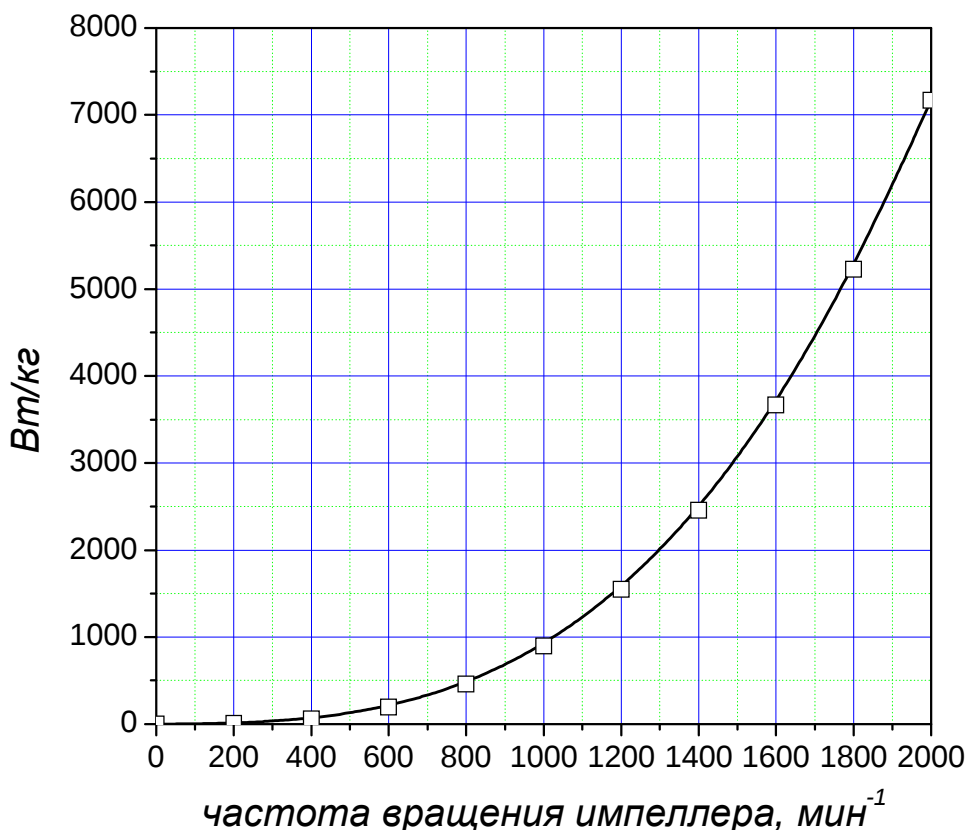


Рис. 2. Влияние режима работы бисерной мельницы на количество подводимой энергии

Для оценки термодинамической вероятности протекания процесса запишем выражение для расчета электрохимического потенциала концентрационного элемента.

$$E = E_3^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg \left(\frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+} \cdot [OH^-]^2}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^{0,5}} \right),$$

где F - постоянная Фарадея; E° - стандартный потенциал [9].

В условиях равновесия $E = 0$, что позволяет записать

$$0,2075 = \frac{0,0592}{2} \lg \left(\frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+} \cdot [OH^-]^2}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^{0,5}} \right)$$

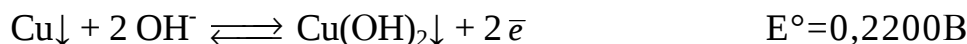
Отсюда определяем константу равновесия.

$$K_1 = \left(\frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+} \cdot [OH^-]^2}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^{0,5}} \right) = 10^{7,01} = 1,023 \cdot 10^7$$

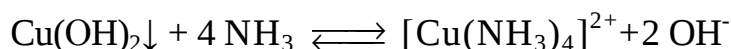
Электродные потенциалы полуреакций указывают на более высокую термодинамическую вероятность катодного восстановления кислорода (1а) по сравнению с анодным окислением меди (1б).

Высокое значение константы равновесия реакции 1 указывает на термодинамическую вероятность осуществления процесса полного окисления металлической меди в аммиачных растворах.

Ряд авторов считает [7, 10], что в растворах аммиака на первом этапе в присутствии кислорода на поверхности образуется медноокисный слой (реакция 2).

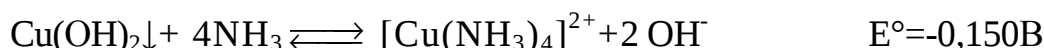
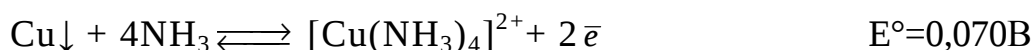


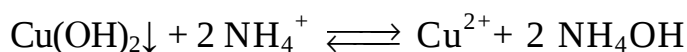
На втором этапе происходит взаимодействие окисного слоя с аммиаком с образованием растворимых комплексов меди



$$Kp = \frac{Pr_{Cu(OH)_2}}{K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}} = \frac{8,3 \cdot 10^{-20}}{(1,1 \cdot 10^{-12})} = 7,54 \cdot 10^{-8}$$

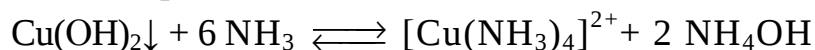
Низкое значение соотношения произведения растворимости гидроксида меди и константы нестойкости аммиачного комплекса показывает, что реакция возможна лишь при избытке аммиака в растворе.





$$K_p = \frac{Pr_{\text{Cu(OH)}_2}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{8.3 \cdot 10^{-20}}{(1.8 \cdot 10^{-5})^2} = 2,56 \cdot 10^{-10}$$

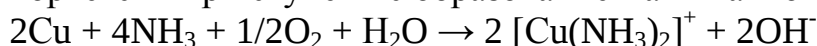
Для более полного растворения гидроксида меди в водных растворах аммиака необходима нейтрализация избыточной щелочности.



$$K_p = \frac{Pr_{\text{Cu(OH)}_2}}{K_{[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}} \cdot K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{8.3 \cdot 10^{-20}}{(1.1 \cdot 10^{-12}) \cdot (1.8 \cdot 10^{-5})^2} = 232,9$$

Результаты расчета свидетельствуют, что наряду с окислением меди кислородом возможно растворение меди за счет взаимодействия между соединениями Cu^0 - Cu(I) - Cu(II) . Образующийся аммиачный комплекс двухвалентной меди вступает во взаимодействие с металлической медью, окисляя ее до одновалентного состояния. В растворе аммиачный комплекс одновалентной меди с высокой скоростью окисляется до Cu(II) . Очевидно, что равновесное превращение $\text{Cu(I)} \leftrightarrow \text{Cu(II)}$ ускоряет растворение металлической меди. Поэтому данный процесс получил название автокаталитического механизма окисления [10].

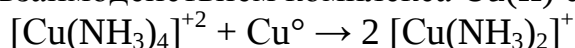
В работе [10] показано, что согласно автокаталитическому механизму медь растворяется в три ступени с образованием аммиачного комплекса Cu(I)



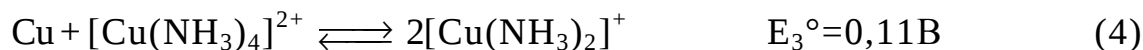
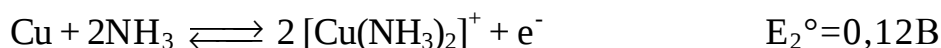
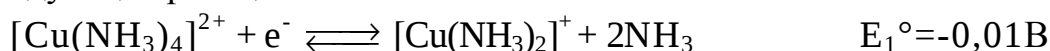
— окислением комплекса Cu(I) кислородом:



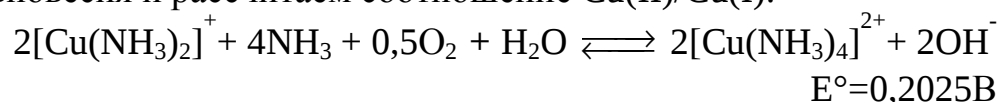
— взаимодействием комплекса Cu(II) с поверхностью меди



Для определения равновесной степени окисления меди в растворе в зависимости от его состава и парциального давления кислорода над раствором запишем следующие реакции



С учетом равновесия реакций между соединениями Cu(I) - Cu(II) определим константу равновесия и рассчитаем соотношение $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$:



$$E = E_3^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$$

$$\lg \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]^2 \cdot [\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^{0,5}} \right)$$

$$0,2025 = \frac{0,0592}{2} \lg \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]^2 \cdot [\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^{0,5}} \right)$$

$$K_5 = \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]^2 \cdot [\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^{0,5}} \right) = 10^{6,84} = 6,93 \cdot 10^6$$

Равновесное соотношение Cu(II)/Cu(I) определяется из данных о составе раствора и концентрации растворенного кислорода.

$$\frac{\text{Cu(II)}}{\text{Cu(I)}} = \left(\frac{K_2 \cdot [\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^{0,5}}{[\text{OH}^-]^2} \right)^{0,5}$$

Результаты расчета представлены на рис. 3.

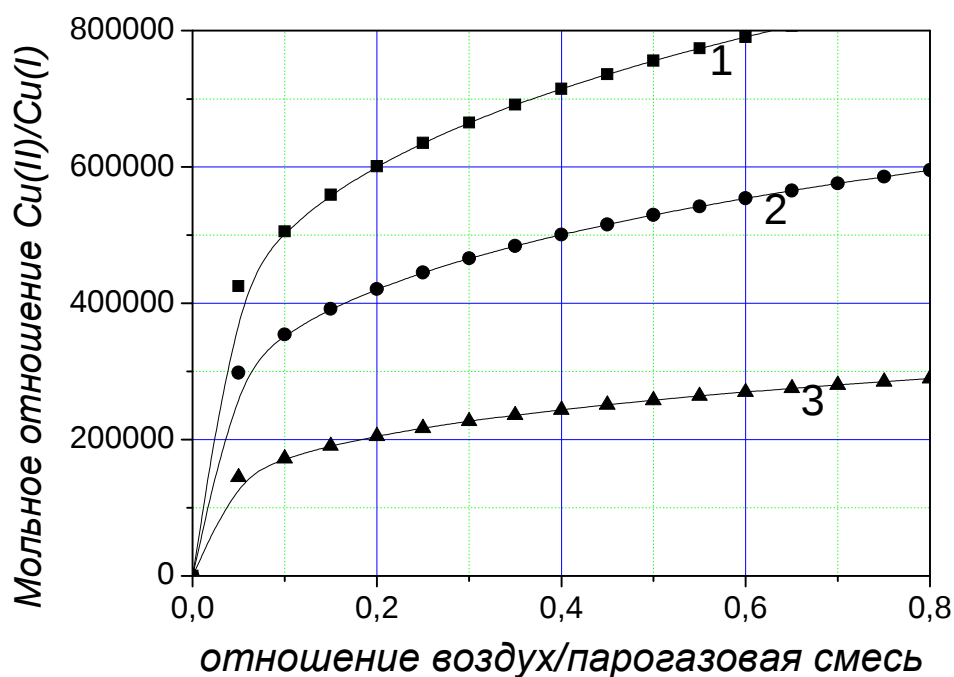


Рис. 3. Влияние состава раствора и концентрации кислорода на равновесное соотношение Cu(II)/Cu(I) при концентрации NH₃, моль/л: 1-1, 2-5, 3-10 и температуре 300 К

В ряде работ показано, что на скорость растворения соединений меди существенное влияние оказывает pH среды, соотношение $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, а также добавки солей, кислот и щелочей. Для учета выше перечисленных факторов необходимы данные об ионном равновесии в растворе. Для определения равновесного состава медноаммиачного раствора необходимо было учитывать всю совокупность протекающих в растворе реакций.

Аммиак в зависимости от состава раствора присутствует в следующих формах: $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4\text{OH}]$, в виде комплексов с медью(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{+2}$ и медью(I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^+$. При заданной общей концентрации аммиака в растворе $[\text{NH}_3]_{\text{общ}}$ содержание $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{NH}_4\text{OH}]$ рассчитываем по уравнениям

$$[\text{NH}_4^+] = ([\text{NH}_3]_{\text{общ}} - [\text{NH}_3] - [\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]) \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{K_{\text{NH}_4\text{OH}} + [\text{OH}^-]},$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

где $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ - константа диссоциации гидроксида аммония; $[\text{NH}_3]_{\text{общ}}$ - общее содержание аммиака в растворе; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]$ - общее содержание аммиака, связанного в комплексы с Cu(I) и Cu(II).

Система кинетических уравнений может быть существенно упрощена, если принять концентрации аммиачных комплексов Cu(II) и Cu(I) квазиравновесными.

Для расчета аммиака, связанного в комплексы с медью, необходимы данные об устойчивости аммиачных комплексов меди [11]. На основании решения системы равновесных уравнений комплексообразования аммиакатов Cu(II) и Cu(I) и уравнений материального баланса рассчитываем равновесную концентрацию ионов $[\text{Cu}^{+2}]$ и $[\text{Cu}^+]$ в растворе.

$$[\text{Cu}^{+2}] = \frac{\left(K_5 \cdot [\text{O}_2]^{0,5} \right)^{0,5} [\text{NH}_3]^2 \cdot \text{Cu}_{\text{общ}}}{\left[[\text{NH}_3]^2 \cdot \left(K_5 [\text{O}_2]^{0,5} \right)^{0,5} + [\text{OH}^-] \right]} \times$$

$$\times \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{\left([\text{NH}_3]^4 + [\text{NH}_3]^3 K_4 + [\text{NH}_3]^2 K_3 K_4 + [\text{NH}_3] K_3 K_4 K_4 + K_1 K_2 K_3 K_4 \right)}$$

$$[\text{Cu}^+] = \frac{[\text{OH}^-] \cdot \text{Cu}_{\text{общ}} \cdot K_1' \cdot K_2'}{\left(K_5 [\text{O}_2]^{0,5} \right)^{0,5} [\text{NH}_3]^2 \left([\text{NH}_3]^2 + [\text{NH}_3] K_2' + K_1' K_2' \right) +}$$

$$+ [\text{NH}_3] [\text{OH}^-] \left([\text{NH}_3]^2 K_1' K_2' + [\text{NH}_3] + K_2' \right)}$$

где $K_1, K_2, K_3, K_4, K_1^-, K_2^-$ - константы нестойкости аммиачных комплексов меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{+2}, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+2}, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{+2}, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}, [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$; K_5 - константа равновесия реакции 3.

Для учета влияния добавки карбонатов совместным решением равновесных ионных уравнений и уравнения материального баланса получены формулы:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_{\text{total}} \cdot K_2(T) \cdot K_1(T)}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_1(T) + K_2(T) \cdot K_1(T)};$$

$$[\text{HCO}_3^{2-}] = \frac{[H^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{K_2(T)} \quad \text{и} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[H^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1(T)},$$

где $K_1(T), K_2(T)$ – константы диссоциации угольной кислоты по 1 и 2 ступени, соответственно; C_{total} – общее содержание карбонатов.

Полученная совокупность уравнений позволяет определить ионный равновесный состав раствора и учесть влияние среды в кинетических расчетах.

С целью определения механизма и кинетических параметров взаимодействия меди с водными растворами аммиака и его солей исследовано растворение металла и оксида при варьировании концентрации реагентов и различных гидродинамических условиях.

Вне зависимости от механизма взаимодействия выделяют две зоны на поверхности частиц металлической меди, на которых протекает реакция с O_2 и NH_3 . Кинетические исследования проводили таким образом, чтобы общая степень растворения частиц не превышала 5-10%, что позволяло считать поверхность раздела фаз постоянной.

Для интерпретации кинетических данных на начальном этапе проведена оценка влияния гидродинамических условий и выделена лимитирующая диффузионная стадия. Предварительными исследованиями установлено, что реакция на поверхности происходит с высокой скоростью и лимитируется диффузией кислорода. Для оценки влияния диффузии кислорода к поверхности металла получены данные, характеризующие связь количества подводимой механической энергии со скоростью растворения меди (рис.4).

Математическая обработка экспериментальных данных в координатах скорость растворения, как функция диссипации подводимой энергии (e), показала, что удовлетворительная линеаризация логарифма константы скорости достигается при показателе степени e от 0,2 до 0,3.

Анализ температурной зависимости скорости свидетельствует, что значение энергии активации $E_{k1}=15,8$ кДж/моль остается постоянным в интервале энергий диссипации от 0 до 500 Вт/кг, но при этом наблюдается рост частотного фактора (рис.5), наибольший прирост которого находится в области низких значений диссипации механической энергии.

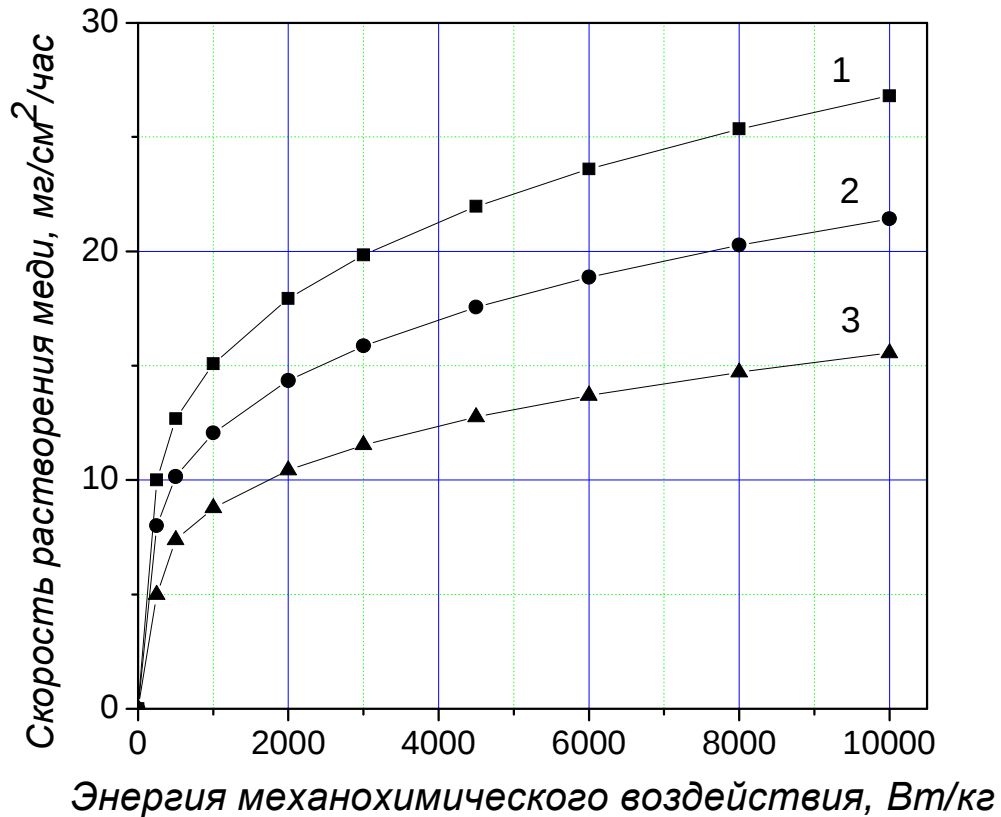


Рис. 4. Влияние подводимой энергии на скорость растворения меди в растворах аммиака при концентрации, моль/л: NH_3 -10; O_2 - $1 \cdot 10^{-4}$ и температуре, К: 1-300, 2-330, 3-360

Полученные данные хорошо согласуются с моделью турбулентной диффузии. В условиях интенсивных механических воздействий скорость потока кислорода (j) к поверхности частицы определяется наличием молекулярной D и турбулентной диффузии D_T , и градиентом концентрации вблизи поверхности металла.

$$j = (D + D_T) \left(\frac{dC}{dy} \right),$$

где D , D_T - коэффициент молекулярной и турбулентной диффузии растворенного кислорода.

В работе [12] показано что коэффициент турбулентной диффузии D_T в вязком подслое пропорционален четвертой степени расстояния $(y/\delta_o)^4$ от поверхности частиц и скорости турбулентных пульсаций v_o :

$$D_T = d_o \cdot v_o \cdot \left(\frac{y}{d_o} \right)^4$$

где d - толщина вязкого подслоя.

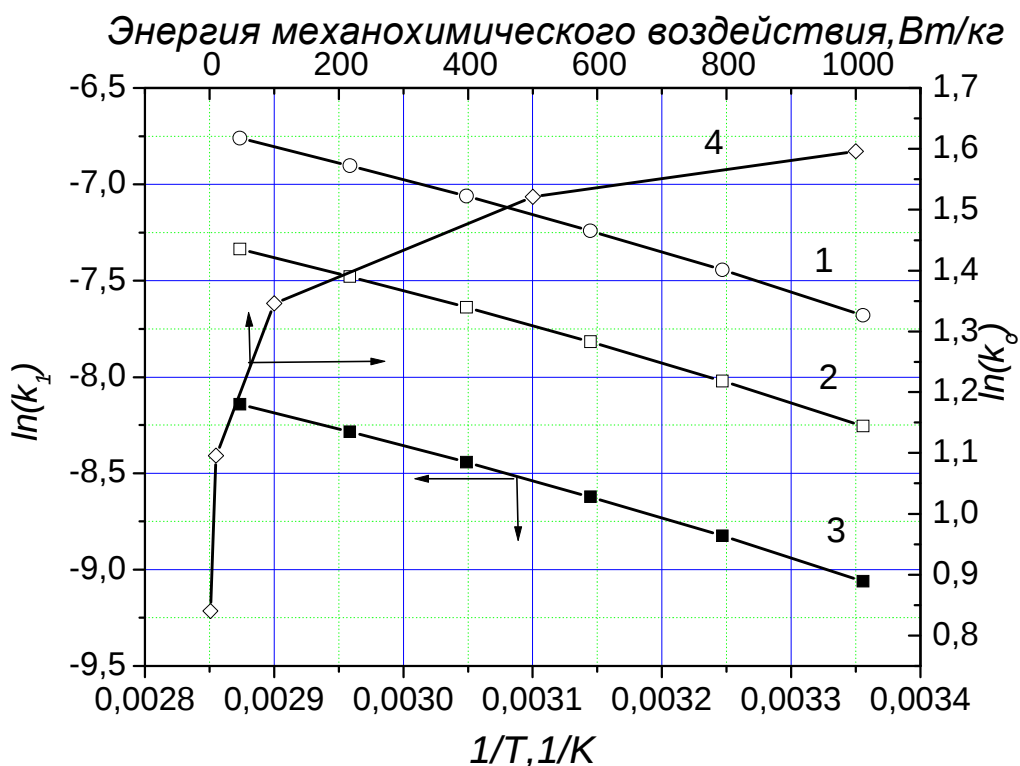


Рис. 5. Влияние подводимой энергии на температурный коэффициент скорости (1-3) и $\ln(k_0)$ (4) растворения меди в растворах аммиака при концентрации моль/л: NH_3 -10 O_2 - $1 \cdot 10^{-4}$ и диссипации энергии e , Вт/кг: 1-250, 2-25, 3-1

В соответствии с полученными экспериментальными данными коэффициент массоотдачи, характеризующий процесс взаимодействия кислорода с поверхностью меди, определяли как функцию удельной подведенной энергии e и температуры T по уравнению:

$$k_1(e, T) = 0,267 \cdot (e \cdot n(T))^{0.25} \left(\frac{D(T)}{n(T)} \right)^{0.75},$$

где n - кинематическая вязкость раствора.

Таким образом, скорость диффузии кислорода через пограничный слой может быть представлена:

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = k_1(e, T) \cdot S_1 \cdot ([\text{O}_2] - [\text{O}_2]_s) \quad (5)$$

где S_1 - площадь поверхности неокисленного металла, на которой происходит катодная реакция; $[\text{O}_2]$ - концентрация кислорода в растворе; $[\text{O}_2]_s$ - концентрация кислорода на поверхности металла.

Так как диффузия является лимитирующим фактором, скорость взаимодействия кислорода с поверхностью выше скорости диффузии. Таким образом,

кислород используется как только достигает поверхности или $[O_2]_s \approx 0$. Поэтому,

$$\frac{d(O_2)}{dt} = k_1(e, T) \cdot S_1 \cdot [O_2] \quad (6)$$

Из уравнения стехиометрического соотношения (реакция 1) следует, что двум эквивалентам меди соответствует один моль кислорода. Поэтому,

$$\frac{dCu}{dt} = 2 \frac{d(O_2)}{dt} = 2k_1(e, T) \cdot S_1 \cdot [O_2] \quad (7)$$

Сопоставление скорости взаимодействия металлической меди и оксида, а также имеющиеся литературные данные свидетельствуют, что скорость химической реакции между аммиаком и медью намного медленнее, чем скорость диффузии NH_3 к поверхности металла через пограничный слой. Для установления кинетического уравнения использована линейная зависимость [13] логарифма скорости $\lg(v)$ от логарифма концентрации $\lg[NH_3]$

$$\lg(v) = \lg(k) + n \lg[NH_3]$$

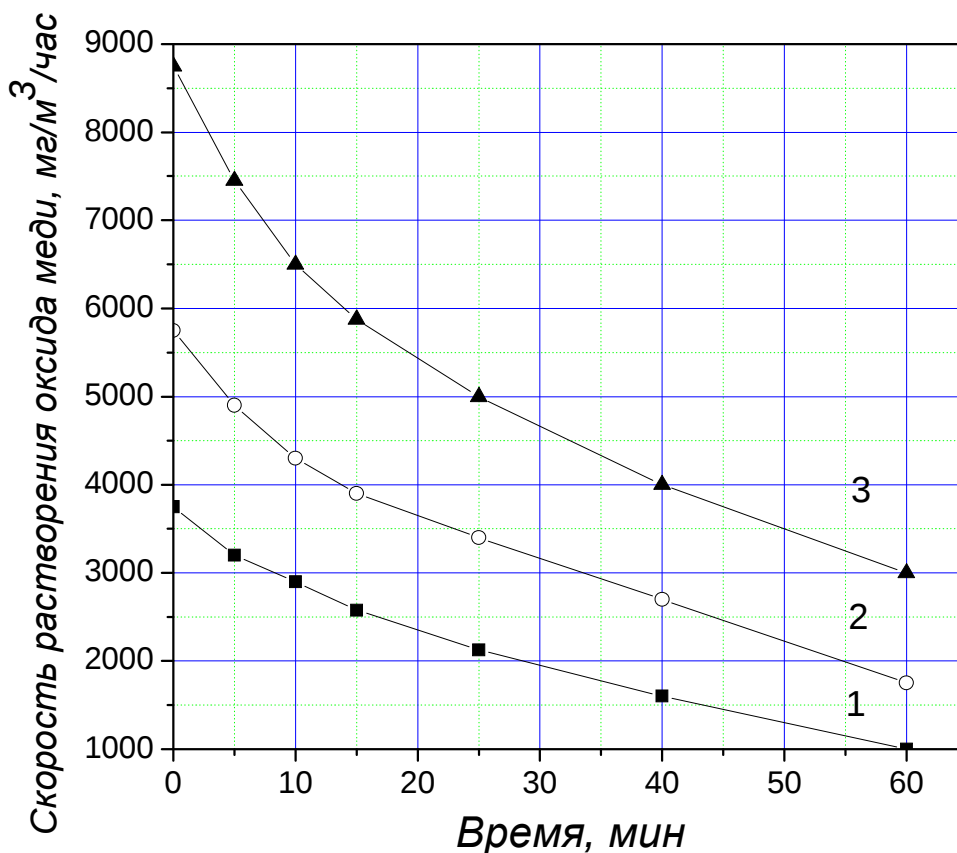


Рис. 6. Скорость растворения оксида меди в растворах аммиака при концентрации NH_3 моль/л: 1-5,9; 2-9,4; 3-14,1 при температуре 303 К и диссипации энергии e - 25 Вт/кг

Порядок реакции по аммиаку определен по экспериментальным данным (рис.7) о начальных скоростях v_0 при различных начальных концентрациях аммиака $[NH_3]_{0,i}$

$$n1 = \frac{\lg\left(\frac{v_{0,1}}{v_{0,2}}\right)}{\lg\left(\frac{[NH_3]_{0,1}}{[NH_3]_{0,2}}\right)} = \frac{\lg\left(\frac{3750}{5750}\right)}{\lg\left(\frac{5,9}{9,4}\right)} = 0,92 \quad \text{и}$$

$$n2 = \frac{\lg\left(\frac{v_{0,2}}{v_{0,3}}\right)}{\lg\left(\frac{[NH_3]_{0,2}}{[NH_3]_{0,3}}\right)} = \frac{\lg\left(\frac{5750}{8750}\right)}{\lg\left(\frac{9,4}{14,1}\right)} = 1,03$$

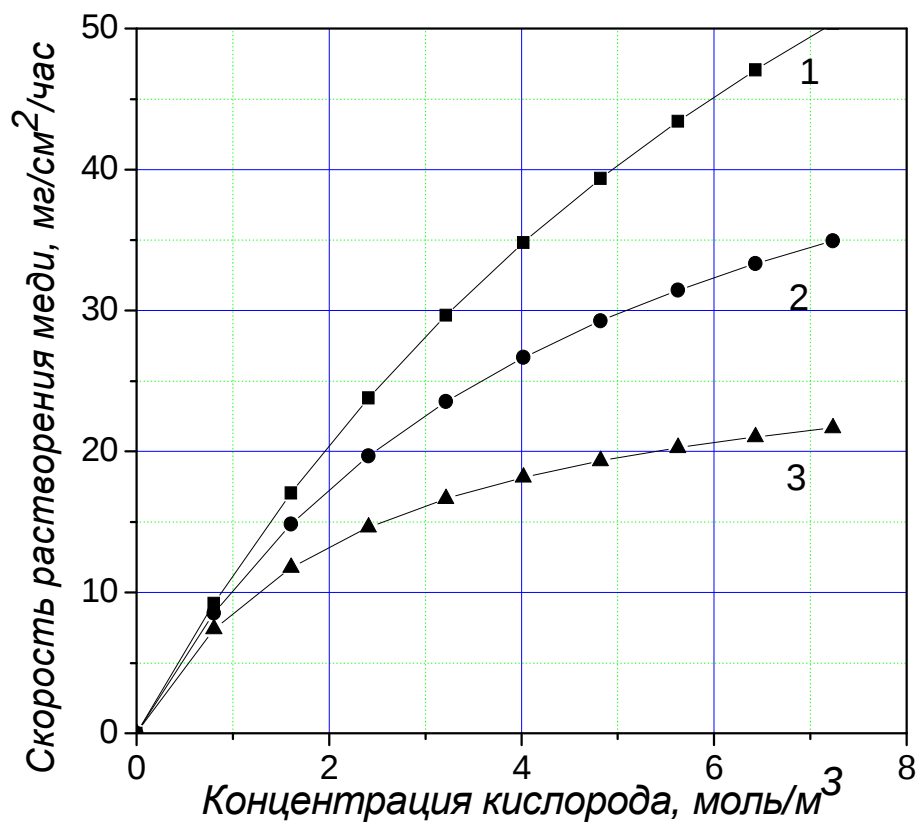


Рис. 7. Влияние концентрации кислорода на скорость растворения меди в растворах аммиака при концентрации NH_3 моль/л: 1-1, 2-5, 3-10 при температуре 300 К и диссипации энергии e - 25 Вт/кг

Таким образом, взаимодействие оксида меди с аммиаком происходит в кинетическом режиме и является реакцией первого порядка по аммиаку, что может быть выражено следующим образом:

$$\frac{dCu}{dt} = k_2(\epsilon, T) S_2 [NH_3],$$

где $k_2(\epsilon, T)$ - константа скорости химической реакции; S_2 - окисленная поверхность металла или область поверхности, на которой имеет место анодная реакция; $[NH_3]$ - концентрация свободного аммиака в растворе.

Анализ температурной зависимости скорости свидетельствует, что значение энергии активации взаимодействия оксида меди с аммиаком составляет $E_{k2}=23$ кДж/моль и остается постоянным в интервале энергий диссипации от 0 до 500 Вт/кг.

Образующийся при окислении оксид меди имеет моноклинную кристаллическую решетку. По данным электронной микроскопии частицы порошка исходного оксида меди представляют собой агрегаты мозаичных кристаллов. Исследование размеров агрегатов показало, что МА приводит к уменьшению среднего размера частиц от 40 до 10-30 мкм. Агрегаты состоят из кристаллитов, которые в свою очередь составлены из микроблоков. Исследование методом рентгеноструктурного анализа показало, что в процессе механической активации происходит лишь небольшое уменьшение областей когерентного рассеяния и увеличение величины микродеформаций. Изменение реакционной способности твердой фазы при МА, связанное как с понижением размера агрегатов, так и с повышением их дефектности, учитывали через частотный фактор в уравнении Аррениуса $k_{o2}(\epsilon=25\text{Вт/кг}, T=300\text{К})=9\cdot 10^{-2} \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, который увеличивается по закону $k_{o2} \sim \epsilon^{0,3}$.

Суммарная скорость растворения оксида меди с аммиаком в установившемся режиме равна скоростям окисления (диффузия кислорода) и химическому взаимодействию поверхности меди с аммиаком, т. е.

$$\frac{dCu}{dt} = 2 k_1(\epsilon, T) S_1 [O_2] = k_2(\epsilon, T) S_2 [NH_3]. \quad (7)$$

Что касается распределения реакционных границ раздела фаз, то их соотношение определялось составом среды и скоростями реакций окисления и комплексообразования. Но с другой стороны

$$S = S_1 + S_2 \quad (8)$$

где S - полная поверхность металла в контакте с раствором, поэтому

$$\frac{dCu}{dt} = \frac{2 \cdot k_1(e, T) \cdot k_2(e, T) \cdot S \cdot [O_2] \cdot [NH_3]}{2 \cdot k_1(e, T) \cdot [O_2] + k_2(e, T) \cdot [NH_3]} \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что при низкой концентрации кислорода и высокой концентрации аммиака членом $2k_1[O_2]$ можно пренебречь в знаменателе и уравнение скорости становится:

$$\frac{dCu}{dt} = 2k_1(\epsilon, T) S [O_2] \quad (10)$$

То есть скорость растворения меди при этих условиях зависит только от парциального давления кислорода.

Точно так же при высоком давлении кислорода и низкой концентрации аммиака членом $k_2(\epsilon, T) \cdot [\text{NH}_3]$ можно пренебречь в знаменателе и уравнение скорости становится:

$$\frac{d\text{Cu}}{dt} = k_2(\epsilon, T) \cdot S \cdot [\text{NH}_3] \quad (11)$$

Линейный характер зависимости скорости растворения меди в растворах аммиака от концентрации указывает на возможность использования кинетического уравнения первого порядка относительно концентрации иона Cu^{2+} .

Полученные данные позволили рассчитать константу скорости и параметры температурной зависимости в координатах уравнения Аррениуса. Анализ температурной зависимости скорости свидетельствует, что значение энергии активации взаимодействия меди с аммиачным комплексом меди(II) составляет $E_{\text{кз}} = 59$ кДж/моль и остается постоянным в интервале энергий диссипации от 0 до 500 Вт/кг.

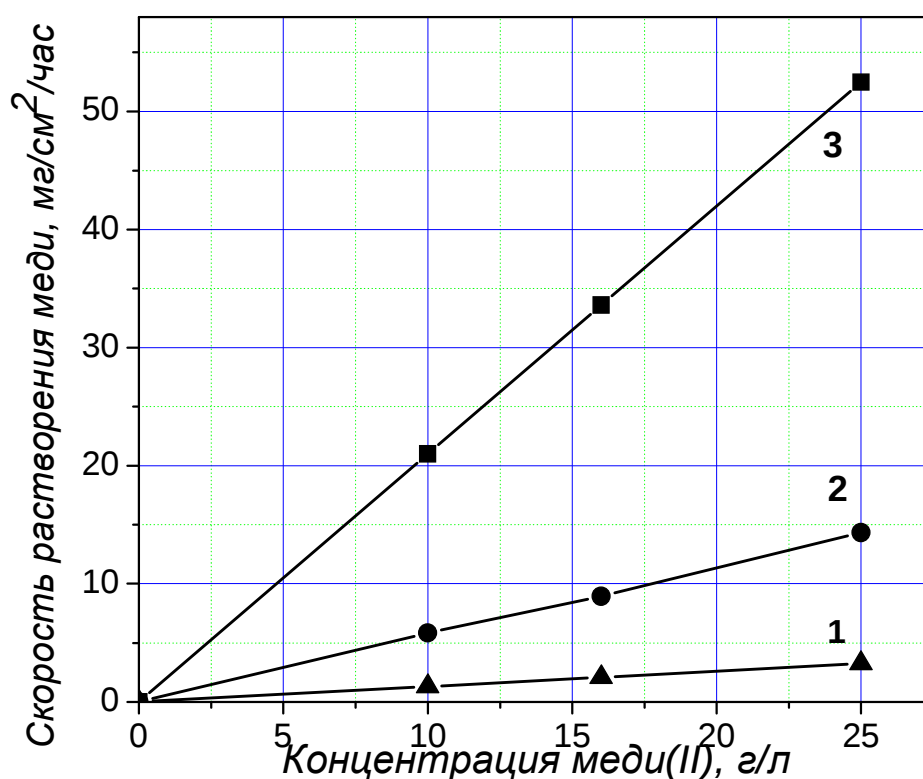


Рис. 8. Скорость растворения меди в растворах аммиака NH_3 -150 г/л от начальной концентрации Cu^{+2} при температуре, К: 1-303, 2-323, 3-343 и диссипации энергии ϵ - 25 Вт/кг

Изменение субструктурных параметров металлической меди показало, что МА приводит к уменьшению среднего размера частиц от 50 до 30 мкм. По-

вышение реакционной способности металлической меди при МА, связанное с изменением размера агрегатов и их дефектности, учитывали через частотный фактор $k_{o3}(\epsilon=25 \text{ Вт/кг}, T=300 \text{ К}) = 5,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, который увеличивается по закону $k_{o3} \sim \epsilon^{0,2}$.

В установившемся режиме, скорость химического взаимодействия металлической меди с комплексом меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равняется скорости диффузии восстановленного аммиачного комплекса меди(I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ от поверхности, т. е.

$$\frac{d\text{Cu}}{dt} = k_3(\epsilon, T) S [\text{Cu}^{2+}] = \frac{D_{\text{Cu}^+}}{d} \cdot S \cdot [\text{Cu}^+]_s = \frac{D_{\text{Cu}^+}}{d} \cdot K^{1/2} \cdot S \cdot [\text{Cu}^{2+}]^{1/2},$$

где $k_3(\epsilon, T)$ - константа скорости; K - константа равновесия реакции 4; d - толщина вязкого подслоя; D_{Cu^+} - коэффициент молекулярной диффузии аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$.

На гомогенное окисление аммиачного комплекса меди (I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ растворенным молекулярным кислородом, проходящее с высокой скоростью, механохимическая активация существенного влияния не оказывает. Полученное значение константы скорости составляет $k_4 = 1,6 \cdot 10^4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и остается постоянным в интервале энергий диссипации от 0 до 500 Вт/кг и совпадает с данными работы [14].

$$\frac{d\text{Cu(I)}}{dt} = k_4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{NH}_3] [\text{O}_2]$$

где k_4 - константа скорости гомогенного окисления аммиачного комплекса меди (I)

Так как растворение меди обусловлено двумя параллельными процессами, то, очевидно, общая скорость растворения будет определяться суммой скоростей этих процессов:

$$\frac{d\text{Cu}}{dt} = \frac{2 \cdot k_1(e, T) \cdot k_2(e, T) \cdot S \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{NH}_3]}{2 \cdot k_1(e, T) \cdot [\text{O}_2] + k_2(e, T) \cdot [\text{NH}_3]} + k_3(e, T) \cdot S \cdot [\text{Cu}^{2+}] \quad (12)$$

Таким образом, в процессе механической активации скорость окисления металлической меди и растворения оксида меди в водных растворах аммиака в присутствии кислорода увеличивается за счет снижения диффузионного торможения в приповерхностном вязком подслое. Кроме того, показано, что реакционная способность соединений меди связана с изменением ее субструктурных параметров. В работе проведен кинетический анализ и получены значения констант скорости в зависимости от температуры и диссипации подводимой механической энергии для основных стадий процесса окисления и растворения металлической меди в аммиачнокарбонатных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mellor, S.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry IV London, 1928. –P.649.
2. Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie SN 30 Teil B. –Berlin, 1939. – S.321.
3. Пакшвер, А. Б. Технология медноаммиачного волокна.– М: Изд. Текстильной и легкой промышленности, 1947.– С. 48-79.
4. Циклис, Д. С. Фазовые равновесия в системе медно-аммиачный раствор—окись углерода—двуокись углерода/ Д.С. Циклис, А.Н. Кофман // Труды ГИАП.– М.– 1956.– С.54-69.
5. Кулебякин, В. Г. Применение механохимии в гидрометаллургических процессах.– Новосибирск: Наука, 1988.– 272 с.
6. Дзисько, В.А. Основы методов приготовления катализаторов.– Новосибирск: Наука, 1983.– 260 с.
7. Аксенов, Н.Н. Получение гидроксокарбоната меди по безотходной технологии / Н.Н. Аксенов, Т.В.Тарасова, В.В.Костров // Труды ГИАП.– М.– 1990.– С. 31-40.
8. Хейгн, Х. Изменение свойств твердых тел при механохимической активации и тонком измельчении// Изв. СО АН СССР.– 1988.– № 2, вып.1.– С.3-9.
9. Nabashi Fathi Kinetics and mechanism of copper dissolution in aqueous ammonia // Ber. Bunsenges Phys. Chem. –1963.– № 4.– P. 402-406.
10. Казаков, Б.М. Кинетика и механизм образования пленок гидроокиси меди на стекле / Б.М. Казаков, Г.А. Китаев, С.Г. Макрушин // Известия Вузов СССР. Химия и хим. технология.– 1961.– №3.– С.87—89.
11. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии– М.: Химия, 1989.– 448 с.
12. Вукалович, М.П. Термодинамика / М.П. Вукалович, Н.И. Новиков. –М.: Машиностроение, 1972.– 672 с.
13. Эммануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре – М.: Высш.шк. 1984.– 463с.
14. Воробьева, Т.И. Механизм каталитического разложения перекиси водорода в присутствии аммиака меди/ Т.И. Воробьева, В.М. Бердников, Ю.Н. Козлов// ЖФХ.– Т.XLIX, №8.– 1975.– С. 2008-2012.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА СРЕДНЕ-ТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА

А.П. Ильин, А.В. Кунин, А.А. Ильин, Н.Е. Гордина, Ю.Г. Широков

В 70 -80 годах прошлого столетия на ряде предприятий химической промышленности России были построены и освоены крупнотоннажные агрегаты производства аммиака. Поэтому при разработке новых катализаторов возникла

необходимость обеспечить такую активность, которая позволила бы осуществить процесс в аппаратах возможно меньших габаритов, и с такой стабильностью, которая дала бы возможность эксплуатировать их длительное время без перегрузки. Одним из способов решения этой задачи стал переход от производства таблетированных катализаторов к производству методом экструзионного формования из паст. Этот способ не только позволял увеличить объемы выпуска контактов, но и открывал перспективы для улучшения ряда физико-химических и эксплуатационных характеристик. Разработка рациональной технологии катализаторов и сорбентов с оптимальным сочетанием физико-химических и механических характеристик требовала теоретически обоснованных представлений о закономерностях и механизме формирования и разрушения высокодисперсных пористых тел, какими являются катализаторы. Базой для таких исследований стала физико-химическая механика дисперсных структур.

В производстве аммиака в качестве основных компонентов катализаторов для конверсии монооксида углерода используются оксиды железа и меди [1]. Кроме того, в состав катализатора вводят промотирующие добавки- соединения хрома, марганца, калия, свинца и др. [2-4]. В середине прошлого столетия на ряде заводов осуществлялась одноступенчатая конверсия монооксида углерода при 500- 600°C с использованием высокотемпературного железомagneйского катализатора [5]. При проведении процесса в этих условиях даже при большом расходе водяного пара в конвертированном газе остается 3- 4% непрореагировавшего СО [5].

Впоследствии на отечественных и зарубежных предприятиях стали применять таблетированные и экструдированные железохромовые катализаторы. Таблетированные катализаторы содержат около 90% оксида железа и 6- 10% оксида хрома, такое соотношение соединений железа и хрома в катализаторе является оптимальным [5-7].

Активной фазой железохромового катализатора является тетраоксид железа Fe_3O_4 . В структуре катализатора он образует твердый раствор шпинельного типа $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ - происходит замещение ионов Fe^{3+} в кристаллической решетке Fe_3O_4 ионами Cr^{3+} . Оксид хрома рассматривается как стабилизатор активного компонента. Избыток оксида хрома в виде свободной фазы снижает активность катализатора (это возможно при содержании Cr_2O_3 выше 10-15%) [6, 7].

Изучение адсорбционного взаимодействия между $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и хромовой кислотой

Условия получения механически прочного и активного железохромового катализатора методом экструзионного формования были рассмотрены в работе [8]. В качестве начального этапа работы были проведены исследования, направленные на изучение процесса взаимодействия между $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и хромовой кислотой при диспергировании в гомогенизаторе, бисерной мельнице и механическом перемешивании. Время обработки суспензий в диспергирующих устройствах составляло 15 минут, отношение твердой фазы к жидкой –1:3. Из раз-

ности концентраций хромовой кислоты до и после адсорбции, учитывая процесс растворения оксида железа, рассчитаны величины общей адсорбции хромат-ионов. Установлено, что количество сорбированных анионов хромовой кислоты зависит от вида механической обработки суспензии, температуры и концентрации кислоты. В условиях простого механического перемешивания при температуре 50°C предельная величина адсорбции в расчете на CrO_4^{2-} составляет 0,12 г(CrO_4^{2-})/г(Fe_2O_3); при той же температуре после обработки в гомогенизаторе – 0,20 г/г; ультразвуковом поле – 0,22 г/г; бисерной мельнице – 0,25 г(CrO_4^{2-})/г(Fe_2O_3). При температуре 90 °C величины адсорбции составляют соответственно 0,10; 0,18; 0,20 и 0,22 г(CrO_4^{2-})/г(Fe_2O_3).

Таким образом, по величине адсорбции хромат-ионов диспергирующее оборудование можно расположить в следующем порядке: бисерная мельница > ультразвуковой диспергатор > гомогенизатор > мешалка. Результаты исследований показывают, что причина увеличения сорбции анионов хромовой кислоты на поверхности оксида железа при диспергировании связана с дезагрегированием агломератов частиц α - Fe_2O_3 , увеличением удельной поверхности оксида и лучшим смачиванием его поверхности (табл. 1).

Сопоставляя величину адсорбции с размерами частиц после диспергирования и величиной их удельной поверхности, видно, что чем выше дисперсность и удельная поверхность оксида железа, тем больше и величина адсорбции. Иными словами, количество адсорбированных хромат-ионов зависит от эффективности работы диспергирующего устройства. Однако, хотя эффективность диспергирования в ультразвуковом диспергаторе ниже, чем в гомогенизаторе (табл. 1), тем не менее, количество адсорбированных ионов CrO_4^{2-} на α - Fe_2O_3 при обработке в этом аппарате несколько выше. Это, очевидно, объясняется тем, что под воздействием ультразвука происходит многократное уменьшение вязкости дисперсной среды, в результате которого она приобретает способность проникать в мельчайшие поры частиц твердой фазы.

Таблица 1.

Величины адсорбции хромат-ионов на поверхности оксида железа в зависимости от вида обработки суспензии

Наименование оборудования	Величина адсорбции, г(CrO_4^{2-})/г(Fe_2O_3)		Максимальный размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г
	50°C	90°C		
Мешалка	0,12	0,10	150	36
Гомогенизатор	0,20	0,18	15	55
Ультразвуковой диспергатор	0,22	0,20	30	50
Бисерная мельница	0,25	0,22	5	60

Адсорбция хромат-ионов на поверхности оксида железа носит преимущественно физический характер. Количество хемосорбированных анионов, определенное анализом твердой фазы после ее многократной промывки составляет 4-10% от общей величины адсорбции. С учетом увеличения доступной по-

верхности, при радиусе первичных частиц 50 нм, полимолекулярная оболочка физически сорбированных хромат-ионов (диффузионный слой) содержит около 10 плотно упакованных элементарных слоев.

Таким образом, диспергирование твердой фазы, сопровождаемое увеличением ее удельной поверхности, приводит к значительному усилению сорбции хромат-ионов. На практике же увеличение сорбции обеспечит не только более прочную связь между компонентами, но и более равномерное их распределение по поверхности частиц α -Fe₂O₃. Это является хорошей предпосылкой для получения высококачественного катализатора.

Влияние диспергирования на процесс растворения оксида железа

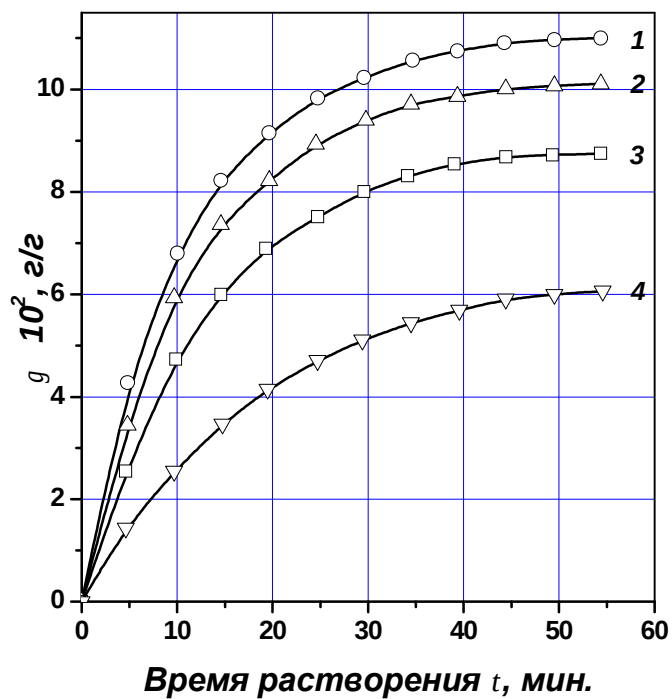
При производстве формованного железохромового катализатора порошкообразные оксиды железа смешиваются с растворами активирующих и стабилизирующих добавок. При этом, для получения активного катализатора требуется продолжительное перемешивание системы, в процессе которого помимо адсорбции активных компонентов протекают процессы растворения оксидов в дисперсионной среде. Образовавшиеся в растворе соединения будут играть важную роль при формировании пористой структуры катализаторов и повлиять на их каталитическую активность.

Процесс растворения α -Fe₂O₃ в 3М H₂CrO₄ изучался как при обычном механическом перемешивании ($n=50\div 100$ об./мин), так и при диспергировании в гомогенизаторе ($\omega=25$ м/с), бисерной мельнице ($\omega=10$ м/с) и ультразвуковом низкочастотном диспергаторе ($\nu=22$ кГц). Соотношение между твердой и жидкой фазами составляло 1:3.

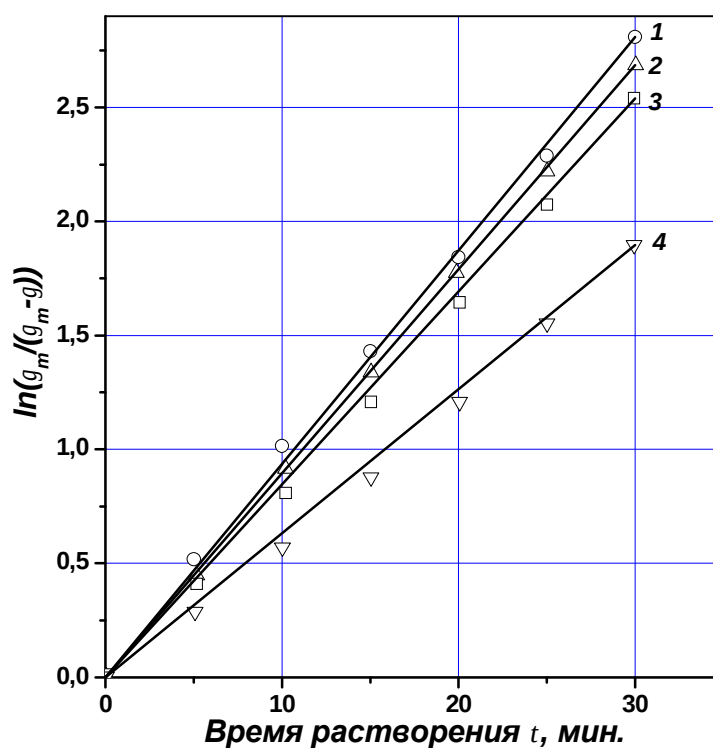
При взаимодействии α -Fe₂O₃ с H₂CrO₄ образуются хроматы железа: Fe₂(CrO₄)₃, Fe₂(Cr₂O₇)₃. Возможно образование и оксихромата железа состава Fe(OH)CrO₄. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при наложении на исследуемую систему интенсивных механических воздействий количество оксида, перешедшего в раствор, увеличивается в 2-4 раза по сравнению с обычным перемешиванием (рис. 1, а).

Увеличение скорости и степени растворения оксида железа в условиях механической обработки вызвано несколькими факторами. Было установлено, что при диспергировании удельная поверхность увеличивается от 20 до 100%, а максимальный размер агрегатов уменьшается со 150 – 250 мкм до 5 – 50 мкм. Следовательно, увеличивается активная, непосредственно участвующая в массообменных процессах поверхность взаимодействия фаз, а распад крупных агрегатов на более мелкие улучшает доступность внутренней поверхности агломератов.

Следует отметить, что при диспергировании в бисерной мельнице и быстроходном гомогенизаторе часть поверхности оксида железа аморфизуется. При этом аморфная фаза обладает повышенной растворимостью. При исследовании распределения частиц по радиусам было показано, что у суспензии оксида железа, подвергнутого диспергированию, количество фракции размером менее 1 мкм составляет для гомогенизатора около 0,1, а для бисерной мельницы уже 1-1,5 %масс.



а)



б)

Рис. 1. Кинетика растворения α - Fe_2O_3 в 3М H_2CrO_4 при 50°C при обработке: 1 – в бисерной мельнице; 2 – ультразвуковом диспергаторе; 3 – гомогенизаторе; 4 – мешалке.

Процесс растворения оксида железа в хромовой кислоте хорошо описывается уравнением, установленным Ходаковым [9]:

$$g = g_m \cdot (1 - e^{-Kt}), \quad (1)$$

где g_m – максимальное количество растворенного вещества, г/г; t – время измельчения, мин.; K – постоянная. Уравнение Ходакова описывает процесс растворения в замкнутой системе. Его логарифмирование дает прямую, проходящую через начало координат с тангенсом угла наклона равным K (рис.1.6). Экспериментальные данные подтверждают применимость уравнения (1) к исследуемой системе. Константа K , рассчитанная из экспериментальных данных, не зависит от времени измельчения, а зависит от используемого оборудования (табл.2).

Таблица 2

Константы уравнения (1) для системы α - Fe_2O_3 в 3М H_2CrO_4

Наименование оборудования	Степень растворения	$K \cdot 10^2$
Мешалка	5,0	5
Гомогенизатор	8,4	6
Ультразвуковой диспергатор Би-серная мельница	9,8	9
	10,4	10

Для расчета констант скорости и энергии активации процессов растворения оксидов металлов предварительно были выбраны условия, обеспечивающие проведение процесса в кинетической области. Соотношение твердой и жидкой фаз было увеличено при диспергировании до 1:4, а при перемешивании до 1:10.

Результаты проведенных исследований показали, что растворение оксида железа может быть описано уравнением первого порядка (рис. 2).

Константы скорости и энергия активации процесса растворения α - Fe_2O_3 в 3М H_2CrO_4 были получены при обработке кинетических данных по уравнению реакции первого порядка (табл. 3):

$$\lg \left(\frac{g}{g_0} \right) = - \frac{K_w \cdot t}{2,303},$$

где g и g_0 - соответственно текущий и первоначальный вес порошка, г; E - энергия активации, ккал/моль; K_w – константа скорости, час⁻¹.

Анализ величин энергии активации указывает на диффузионный характер процессов растворения α - Fe_2O_3 . Расчеты показывают, что энергия активации процесса растворения α - Fe_2O_3 при диспергировании в гомогенизаторе ниже, чем при обычном механическом перемешивании. Уменьшение энергии активации является следствием механохимического эффекта. Выполненные исследования дают возможность рассчитать количество растворенной фазы, которая необходима для получения прочного формованного катализатора.

Следует отметить, что массообменные процессы в условиях интенсивных механических воздействий протекают более глубоко и с более высокой скоростью. Скорость массообменных процессов возрастает при увеличении удельной поверхности и дисперсности частиц оксидов металлов. Следовательно, при производстве катализаторов на стадии смешения твердой и жидкой фаз необходимо использовать не тихходные смесители, а диспергирующее оборудование.

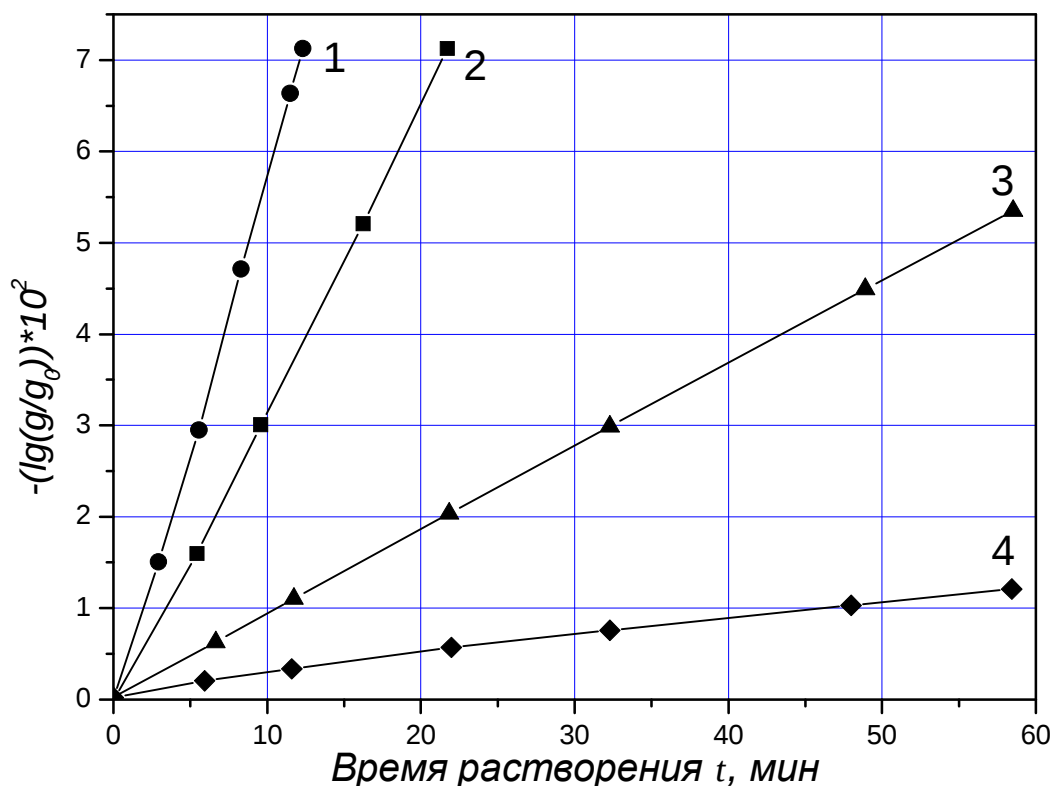


Рис. 2. Кинетические кривые растворения α - Fe_2O_3 в 3М H_2CrO_4 при диспергировании (1, 2) и при перемешивании (3, 4). Температура 2,4 – 25°C; 1, 3 – 50°C.

Таблица 3.
Кинетические параметры процессов растворения α - Fe_2O_3 в 3М H_2CrO_4

Наименование оборудования	Температура, °C	K_w , час ⁻¹	E, ккал/моль
Мешалка	25	2,0	12,3
	50	10,1	
Гомогенизатор	25	7,0	5,8
	50	15,0	

Выбор условий диспергирования суспензий.

Для обеспечения процесса диспергирования и получения однородной, гомогенной суспензии, позволяющей приготовить высококачественный катализатор, необходимо уменьшить вязкость до наименьшего уровня. При любой скорости деформации в коагуляционной структуре протекают два противоположных процесса – разрушение и восстановление связей. Итоговой характеристикой, описывающей равновесное состояние между этими процессами, является эффективная вязкость. Поэтому достижение наименьшего уровня вязкости свидетельствует о полном разрушении структуры и достижении оптимальных условий для осуществления диспергирования. Исследования вязкостных свойств системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{ – H}_2\text{CrO}_4$ при различных напряжениях сдвига показали, что при градиентах скорости деформации порядка $1000\text{--}1300\text{ сек}^{-1}$ достигается практически постоянная вязкость, соответствующая предельному разрушению структуры. Подобные условия создаются только в диспергирующих устройствах. При диспергировании в быстроходном гомогенизаторе, вследствие высоких напряжений и скоростей сдвига, происходит разрушение агрегатов оксидов металлов, имеющих размер от $50\text{--}250\text{ мкм}$, до более мелких частиц размером $5\text{--}60\text{ мкм}$. Установлено, что количество твердой фазы в суспензиях существенным образом влияет на процесс диспергирования (рис. 3). Суспензии оксида железа обнаруживают область критического заполнения, выше которого диспергирование резко замедляется. Диспергирование резко прекращается, если содержание твердой фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ превысит значение $55\text{ \% мас.}$ Это объясняется тем, что степень заполнения суспензии твердой фазой влияет на процесс ее структурообразования. С увеличением содержания твердой фазы система переходит сначала из структурированной жидкости в малопрочную твердообразную структуру, а затем в прочную твердообразную структуру.

Взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой выражается в образовании первичной и вторичной тиксотропных структур. Если степень заполнения мала, то вторичная коагуляционная структура, представляющая собой пространственную сетку из частиц дисперсной фазы, окруженных структурированными оболочками, весьма рыхла. При наличии в системе малопрочной твердообразной структуры между частицами твердой фазы образуется постоянный контакт, и дальнейшее увеличение количества твердой фазы приводит к росту значения эффективной вязкости (рис. 4). Таким образом, наиболее эффективно процесс диспергирования протекает тогда, когда дисперсионная среда имеет малопрочную твердообразную структуру. Оптимальное содержание твердой фазы при диспергировании системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{ – H}_2\text{CrO}_4$ составляет $45\text{ – }55\text{ \% мас.}$

При приготовлении экструдированных контактов на завершающем этапе стадии смешения необходимо получить высоковязкую, пластичную массу, которая бы хорошо формовалась в гранулы. Такую пасту можно получить двумя способами:

- частичным удалением влаги из высокодисперсной суспензии, полученной в диспергирующих аппаратах, в результате ее перемешивания при

нагревании;

- введением в тонкодисперсную суспензию сухих компонентов с последующим вибросмешением до получения однородной массы.

Второй вариант предпочтительнее, т.к. требует меньших затрат времени. Кроме того, в первом случае получится тонкодисперсный контакт, а во втором – катализатор с бидисперсной пористой структурой.

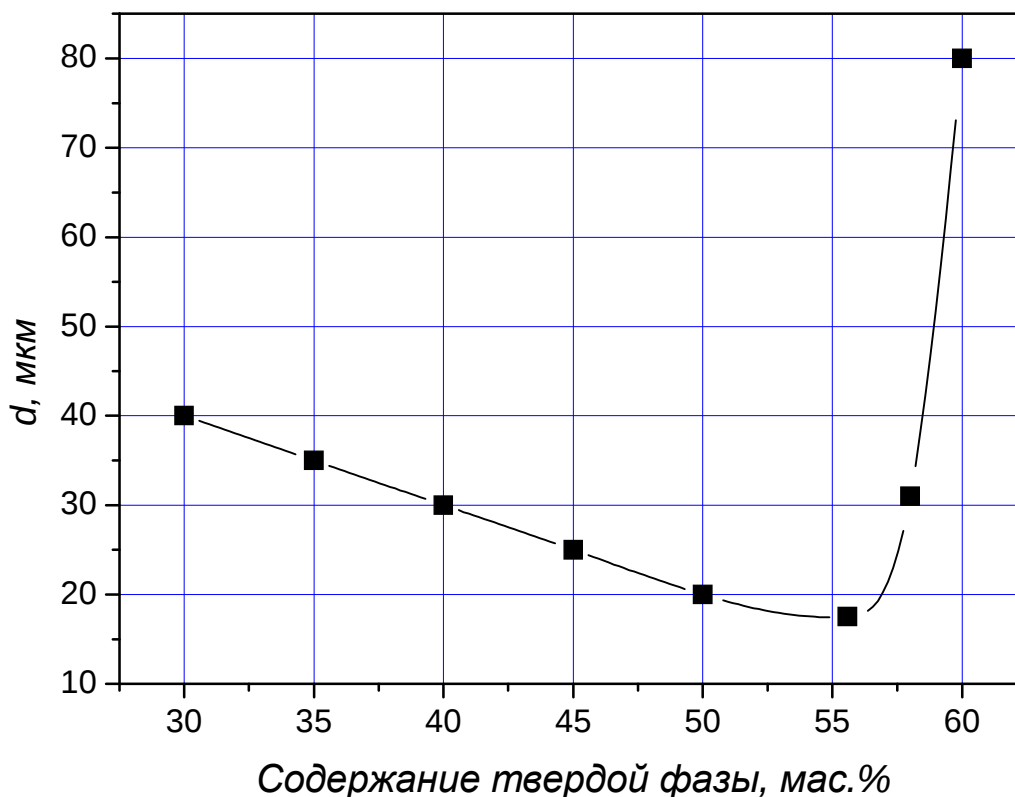


Рис. 3. Зависимость размера частиц α - Fe_2O_3 (d , мкм) от содержания твердой фазы при диспергировании.

Крайне важно при смешении связующего материала (хромовой кислоты) с сухим компонентом (α - Fe_2O_3) предельно разрушить возникающую структуру во всем объеме обрабатываемой массы. Установлено, что максимальная степень разрушения структуры достигается при использовании вибрационного смешения компонентов, при котором в начальной стадии процесса обеспечивается наименьший уровень эффективной вязкости, а в конечном итоге осуществляется однородное распределение компонентов [8]. Вибрация – это именно такой вид воздействия, который способен в сочетании с физико-химическими факторами переработать весьма прочные коагуляционные структуры с понижением вязкости в процессе вибровоздействий на 2-3 порядка. В результате воздействия вибрационного поля на систему предотвращается опасность разрыва ее сплошности в потоке [8].

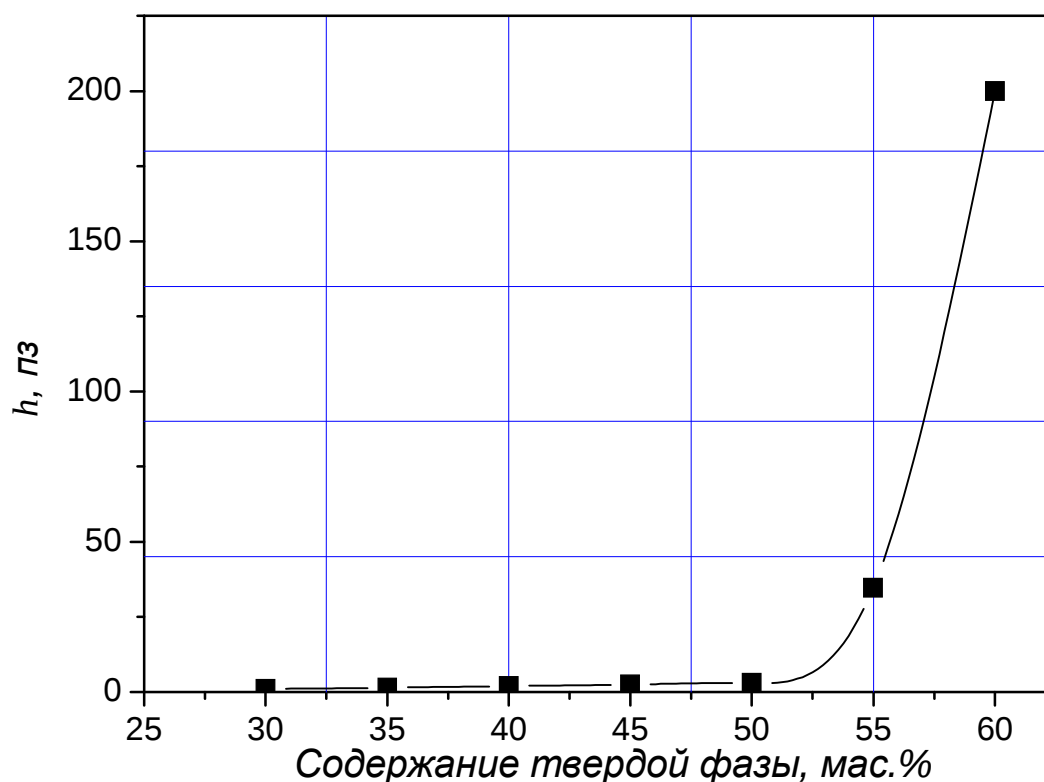


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости (h , Пз) от содержания твердой фазы.

Таким образом, стадию смешения твердой и жидкой фаз в производстве формованных железохромовых катализаторов необходимо осуществлять в два этапа. На первом этапе в диспергирующих устройствах обеспечивается максимальная скорость протекания массообменных процессов, достигается высокая дисперсность частиц твердой фазы, что является необходимым условием для получения активного и стабильного катализатора. На втором этапе происходит смешение полученной суспензии с сухими компонентами в условиях вибрационных воздействий. При виброобработке массы благодаря разрушению пространственной структуры, осуществляется равномерное распределение компонентов и полное смачивание частиц твердой фазы дисперсионной средой. Таким образом, общая технологическая схема производства формованных железохромовых катализаторов должна состоять из следующих стадий: диспергирование суспензии, вибросмешение компонентов, экструзия полученной пасты и термическая обработка гранул катализатора (рис. 5).

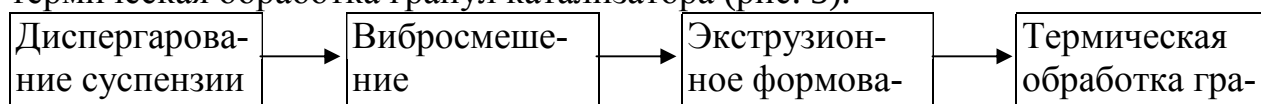


Рис. 5. Последовательность технологических операций в производстве формованных железохромовых катализаторов.

Сырье для производства катализаторов конверсии монооксида углерода и традиционные методы их приготовления.

Поиск недефицитного сырья и повышение эффективности его использования в производстве промышленных катализаторов является одним из важнейших направлений в усовершенствовании технологии приготовления катализаторов [10]. Оксид железа – основной компонент катализаторов для конверсии монооксида углерода можно получить термическим разложением различных соединений: гидроксида, нитрата, карбоната, сульфата, хлорида, алкоголята, оксалата железа и др. Технические оксиды железа, полученные термолизом солей, различаются морфологией и дефектностью частиц, что обуславливает различную активность в химических реакциях и часто ограничивает возможность их использования для приготовления катализаторов.

Наиболее распространенный метод получения активного оксида железа базируется на совместном осаждении из растворов солей не растворимых в воде соединений железа (гидроксидов, карбонатов, гидроксокарбонатов и др.) с последующим термическим разложением этих продуктов. В качестве осадителей используют растворы аммиака и карбоната аммония. Схематически технологию осаждения можно представить следующим образом: соль железа + осадитель → старение осадка → промывка → сушка → прокаливание.

Авторы работы [11] в качестве исходного сырья отдают предпочтение нитрату железа, так как нитрат-ионы не являются ядом для катализатора и легко удаляется при прокаливании. В случае сульфата железа сульфат-ионы из осажденного гидроксида при промывке удаляются с трудом, и для катализатора они являются ядом. Эти соли хорошо гидролизуются, образуя кислые растворы. В практике приготовления катализаторов используются растворы солей, концентрация которых близка к насыщенной [10].

Показан полимерный характер структуры образующегося гидроксида железа. Так, при осаждении из аммоний-карбонатного раствора образуются полимеры типа $(\text{FeOOH})_{12\pm3}$, которые в свежееосажденном осадке объединяются в агрегаты, разделяемые монослоем воды [12]. Эти осадки характеризуются высокой дисперсностью и обводненностью, которая увеличивается с уменьшением pH раствора. Обводненность осадков увеличивается при их старении вследствие уменьшения размеров частиц гидроксида железа и, соответственно, формирования структур с более высокой удельной поверхностью.

Образование высокодисперсной трехмерной структуры осадка с высоким содержанием иммобилизованной влаги и примесных анионов резко ухудшает условия его промывки и фильтрации (рис. 6).

Относительная скорость фильтрации резко увеличивается с ростом pH среды и уменьшением удельной поверхности осадков. Так, материалы с удельной поверхностью более $250 \text{ м}^2/\text{г}$ фильтруются достаточно плохо, с низкой скоростью. Наиболее значительное воздействие на удельную поверхность осадка оказывает содержание в нем соединения аммония, находящихся в виде кристаллов NH_4NO_3 , расположенных на поверхности каталитических частиц, и примесных анионов, входящих в структуру первичных частиц. При этом, оба

типа примесей оказывают примерно одинаковое отрицательное влияние на величину удельной поверхности. Для получения продукта с низким содержанием нитрат-ионов количество промывных вод должно составлять 40 мл/г осадка [10]. В заключение отметим, что основными недостатками метода приготовления осажденных катализаторов являются: большой расход реагентов, необходимость строгого контроля параметров осаждения (температура, pH, скорость сливания растворов солей), наличие значительного количества сточных вод.

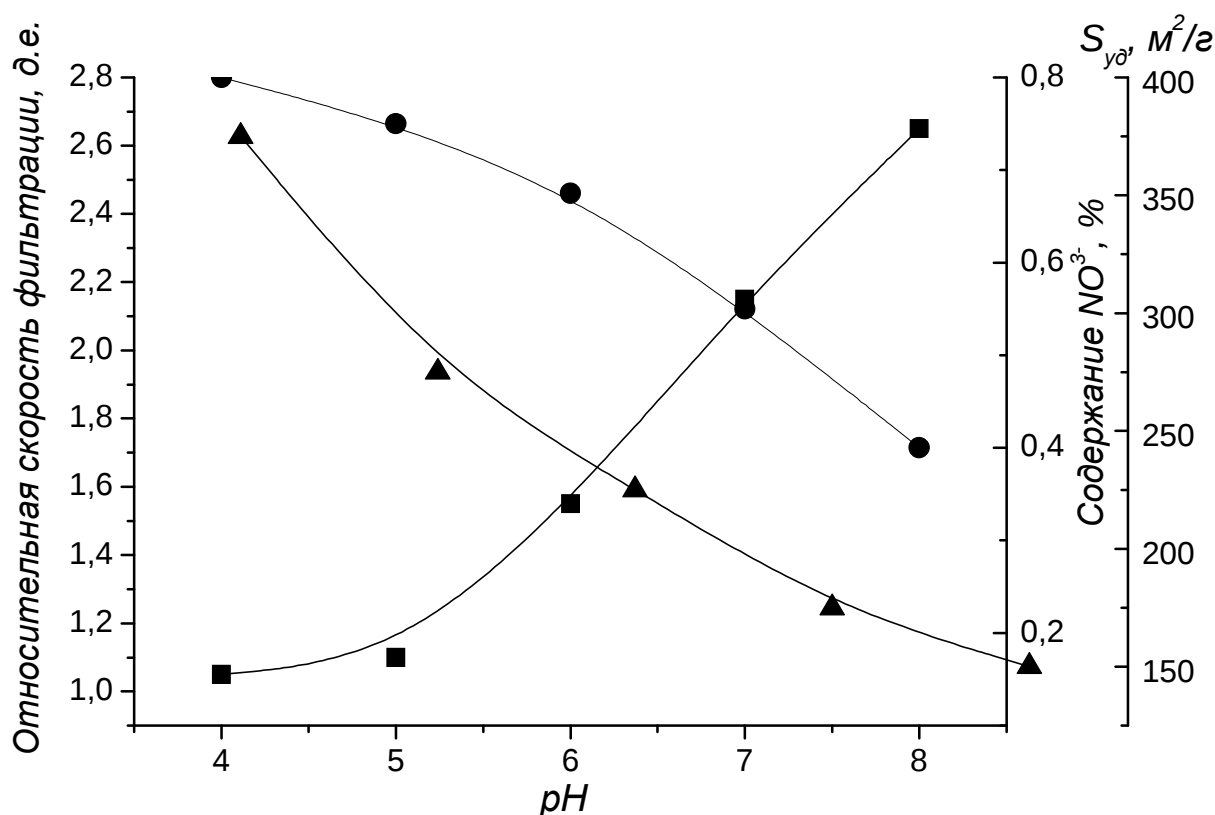


Рис. 6. Зависимость относительной скорости фильтрации (1), содержания примесного аниона NO_3^- (2) и удельной поверхности осадка гидроксида железа (3) от pH реакционного раствора.

Ферриты как перспективные катализаторы конверсии монооксида углерода

Одно из направлений исследований, проводимых с целью усовершенствования производства аммиака и водорода, касается поиска путей уменьшения термодинамических и диффузионных ограничений процесса конверсии монооксида углерода за счет повышения активности катализатора и оптимизации его пористой структуры. В рамках этих исследований изучаются ферриты со структурой перовскита – шпинели, обладающие уникальными физическими и химическими свойствами [13- 15]. Структура этих соединений характеризуется существованием широкой области нестехиометрии по кислороду, что дает воз-

возможность регулирования структуры различными способами. К такому классу соединений относится феррит кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. В структурном отношении он представляет собой упорядоченный по полиэдрам кислорододефицитный перовскит, в котором один слой октаэдров FeO_6^- – чередуется с одним слоем тетраэдров FeO_4^- . Ионы кальция размещаются в пустотах между октаэдрами и тетраэдрами. Поэтому система с такой структурой, стабилизированная катионами кальция, будет проявлять высокую каталитическую активность и термостойкость в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром [16].

Метод механохимической активации позволяет получать феррит кальция в высокодисперсном состоянии, а также существенно снизить температуру последующей его термообработки [16].

Существует несколько способов получения ферритов [13- 15]: 1) на основе механической смеси оксидов и карбонатов; 2) термическое разложение солей; 3) совместное осаждение гидроксидов. В последние годы разработан ряд новых модификаций способов синтеза ферритовой шихты, которые позволяют исключить некоторые промежуточные операции, проводимые в рамках традиционных технологических схем. К наиболее перспективным из этих модификаций можно отнести: 1) совмещение операций смешивания, предварительной ферритизации и помола при обработке оксидов в вибромельнице, нагретой до 400-650°C; 2) распыление спиртовых или водных растворов солей в нагретую до высоких температур камеру; 3) плазмохимический синтез.

Механохимический синтез ферритов кальция и меди

Традиционные методы синтеза перовскитов – соосаждение и керамический метод, обладают рядом недостатков: в первом случае образуется значительное количество водных стоков, во втором – необходимы высокие температуры (>1000 °C) и длительное прокаливание, вследствие чего продукт реакции имеет низкую удельную поверхность. Использование механохимической активации позволяет значительно снизить температуру прокаливания и продолжительность последующей термической обработки продукта при синтезе перовскитов по сравнению с керамической технологией [16]. Из основных факторов положительного действия механохимической активации на синтез следует, прежде всего, выделить диспергирование и дефектообразование в кристаллической структуре исходных реагентов; образование свежей поверхности, что обеспечивает ускорение химического взаимодействия между реагентами: перемешивание компонентов на молекулярном уровне.

В работе [16] рассмотрен механохимический синтез ферритов кальция и меди и установлена их высокая каталитическая активность и селективность в реакции конверсии оксида углерода водяным паром. Выполненные исследования показали возможность механохимического синтеза ферритов меди и кальция с использованием аппаратов средней энергонапряженности (вибрационная мельница). При МА безводных оксидов железа и кальция, взятых в соотношении 2÷1,5 : 1 синтезируется аморфный анионно- модифицированный феррит кальция при термолизе, которого при температуре более 700°C образуется фаза браунмиллерита. Механохимическая активация безводных оксидов железа и

меди, при мольном соотношении ингредиентов 1:1, позволяет получить аморфное гидрокарбонатное соединение, которое при термической обработке (400-600°C) образует смешанную шпинель CuFe_2O_4 со степенью обращенности около 75%. Совершенствование кристаллической структуры шпинели при термической обработке в области температур 400-900°C за счет процессов спекания, удаления анионов, увеличения размеров кристаллов приводит к снижению степени превращения монооксида углерода.

Управление реологическими свойствами масс катализаторов на стадии экструзионного формования

Подбор масс для экструзии катализаторов проводится, как правило, эмпирическим путем, что зачастую затрудняет выбор оптимальной рецептуры и способа получения формовочной массы и, соответственно, увеличивает объем и сроки работ. На наш взгляд, дальнейшая разработка новых и усовершенствование существующих способов приготовления катализаторных масс невозможны без глубокого изучения процессов структурообразования. Только зная свойства коагуляционной структуры, можно целенаправленно управлять реологическими свойствами масс на ранних стадиях их приготовления.

В ряде работ [17, 18] показано, что формовочные массы относятся к твердообразным вязкопластичным структурированным системам, т.е. до достижения некоторого напряжения P_1 они ведут себя как твердые тела и лишь после превышения под действием нагрузки этого предела их поведение становится подобно течению вязкопластичных жидкостей [19]. Деформационные и релаксационные свойства структурированных систем с достаточной точностью могут быть описаны моделью Максвелла-Шведова-Кельвина [19]:

$$e' = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{E_2} \left[1 - \exp \left(-\frac{t E_2}{h_2} \right) \right] + \frac{(P + P_1)t}{h_1}$$

где e' – относительная суммарная деформация; P – внешняя нагрузка; P_1 – условный статический предел текучести; E_1 , E_2 – модули быстрой и медленной эластических деформаций соответственно; h_1 – наибольшая пластическая вязкость; h_2 – вязкость упругого последействия; t – время действия нагрузки.

В формовочной массе присутствуют все три вида деформаций: быстрая эластическая (упругая) e_{yn} , медленная эластическая $e_{эл}$, пластическая $e_{пл}$. Каждое слагаемое в уравнении (2) соответствует перечисленным видам деформаций, т.е. $e' = e_{yn} + e_{пл} + e_{эл}$. Отсюда можно рассчитать долю каждого вида деформаций в общем балансе, принимая величину e' за 100%.

Модель Максвелла-Шведова-Кельвина может быть использована для изучения структурно-механических свойств формовочных катализаторных масс, а по полученным из нее данным можно прогнозировать, пригодна ли масса к экструзионному формованию [19]. Установлено, что масса железохромового катализатора, приготовленная путем смешения хромового ангидрида с окси-

дом железа и водой, относится к нулевому структурно-механическому типу с преобладанием быстрых эластических деформаций (рис. 7, образец 1). Обработка этой же массы по двухстадийной технологии в диспергирующих устройствах (измельчение части $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в хромовой кислоте с последующим добавлением необходимого количества оксида железа и раствора водорастворимого полимера) позволяет снизить величину быстрых эластических деформаций с 70 до 33% (рис. 7, образец 2). При этом медленные эластические и пластические деформации возрастают соответственно с 16 до 22% и с 13 до 37%.

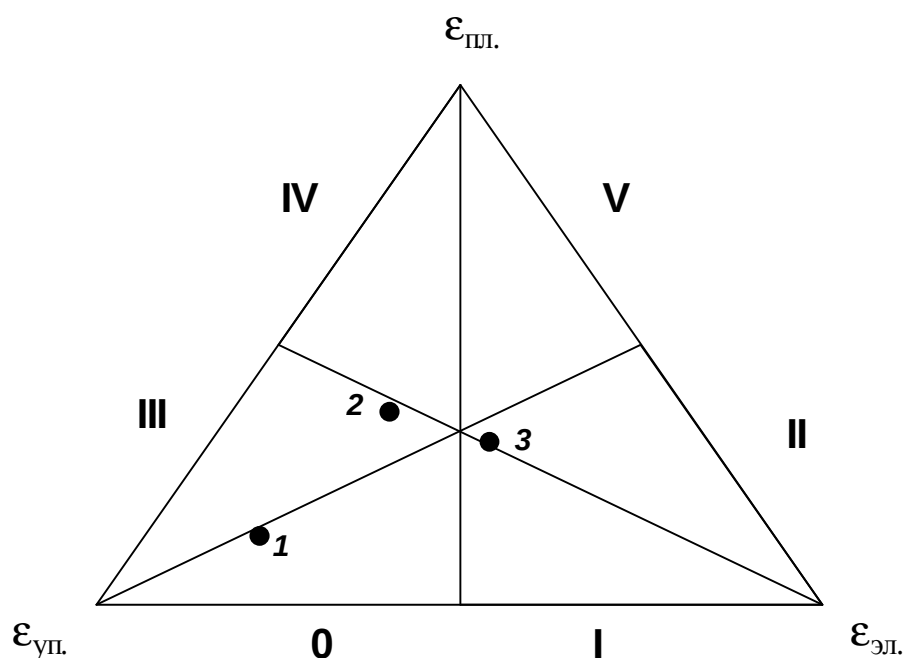


Рис. 7. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах для получения катализатора конверсии монооксида углерода. Способ приготовления массы для экструзии: 1– смешения хромового ангидрида с оксидом железа и водой; 2– железохромовый катализатор, использование диспергирования и водорастворимого полимера; 3– на основе ферритов кальция и меди. 0, I,...V – структурно-механический тип массы.

Основной причиной улучшения реологических свойств наряду с фактором измельчения частиц оксида железа является возрастание химического взаимодействия компонентов, а также воздействие водорастворимого полимера (поливиниловый спирт или карбоксиметилцеллюлоза). Установлено, что катализаторная масса, полученная из ферритов кальция и меди, обладает высокими реологическими характеристиками, даже без добавок полимеров. При этом величины быстрых и медленных эластических и пластической деформаций составляют соответственно 30,0; 38,8; 31,2% (рис. 7, образец 3).

Таким образом, равномерное развитие всех видов деформаций обеспечивает возможность экструзионного формования в гранулы.

Активность и селективность ферритов в реакции
конверсии монооксида углерода

Феррит кальция проявляет высокую каталитическую активность в области температур 320- 360°C. Степень превращения СО в реакции конверсии составляет 80- 88%. Феррит меди наиболее активен в низкотемпературной области 280- 320°C, степень превращения СО достигает 81- 95% (рис. 8).

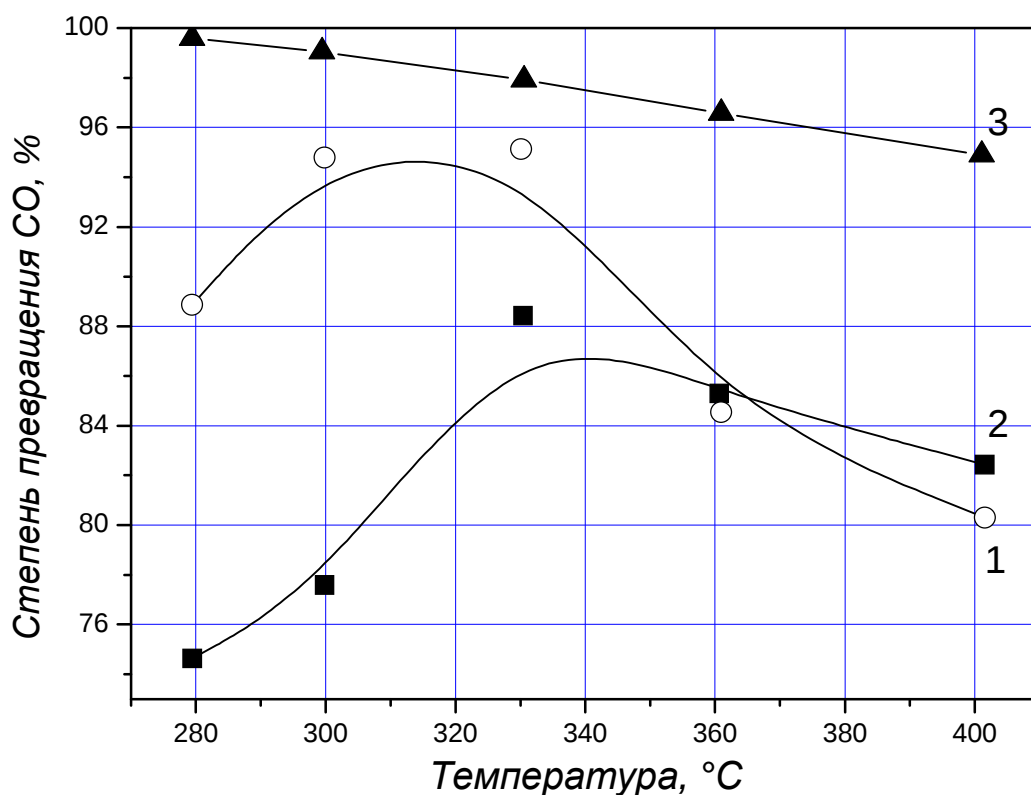


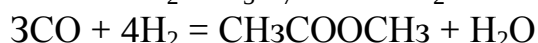
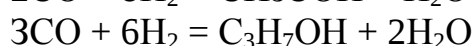
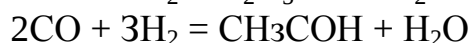
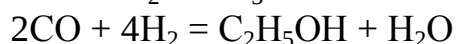
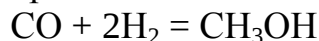
Рис. 8. Зависимость степени превращения монооксида углерода от температуры в реакции конверсии его водяным паром: 1– процесс на феррите меди CuFe_2O_4 ; 2– процесс на феррите кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; 3– равновесная степень превращения.

Данные о каталитических свойствах ферритов меди и кальция могут быть использованы при разработке катализаторов среднетемпературной конверсии СО нового поколения [20].

Для процесса конверсии СО наряду с активностью катализатора большое значение имеет и его селективность. Это связано с тем, что паровой конденсат в производстве аммиака должен использоваться повторно. Помимо экономии сырья и энергетических ресурсов при проведении технологического цикла с возвратом конденсата уменьшаются затраты на предварительную водоподготовку и обессоливание, сокращается продолжительность продувки и снижаются потери тепла. Как правило, при использовании конденсата улучшается качество питательной воды, что способствует повышению надежности работы котловых

агрегатов. Поэтому содержание накапливаемых органических примесей в конденсате не должно превышать 15 мг/л.

По данным хроматографического анализа в продуктах реакции конверсии монооксида углерода водяным паром наряду с основными продуктами (CO_2 и H_2) содержится ряд органических веществ: ацетальдегид, метилацетат, метанол, этанол, пропанол, бутанол. Следовательно, в условиях конверсии оксида углерода, кроме основной реакции, протекают и процессы гидрирования монооксида углерода:



приводящие к образованию нежелательных продуктов и загрязнению конденсата.

Таким образом, для облегчения надежной работы паровых котлов катализатор конверсии монооксида углерода должен обладать высокой селективностью по отношению к основной реакции— образованию водорода. Показано, что более высокую селективность к основной реакции проявляет феррит меди по сравнению с ферритом кальция [21].

Рассмотрены вопросы состояния сырьевой базы и тенденции развития производства катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром в производстве аммиака. Показано преимущество использования в качестве сырья бессернистого оксида железа. Установлена перспективность применения механохимического метода в технологии приготовления катализаторов на основе оксида железа. Метод механохимической активации позволяет получать высокодисперсные порошки ферритов кальция и меди, а также существенно снизить температуру последующей термообработки. Феррит кальция проявляет высокую каталитическую активность в области температур 320- 360°C, а феррит меди наиболее активен в более низкотемпературной области 280 - 320°C. Изучена селективность процесса конверсии монооксида углерода водяным паром. Показано, что основными побочными продуктами реакции является ацетальдегид, метанол, этанол, пропанол, бутанол. Данные о каталитических свойствах ферритов кальция и меди могут быть использованы при создании катализаторов конверсии CO нового поколения. Установлено, что катализаторная масса, полученная из ферритов кальция и меди, обладает высокими реологическими характеристиками и не нуждается в использовании добавок полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производство аммиака. Под ред. В.П. Семенова. –М.: Химия, 1985.–368 с.
2. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и

- водорода. Под ред. В.П. Семенова. –Л.: Химия, 1973.– 148 с.
3. Технология катализаторов. Под ред. И.П. Мухленова. –Л.: Химия, 1979.– 328 с.
 4. Алексеев, А.П. Катализаторы среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / А.П. Алексеев, Н.П. Михайлова, В.С. Бесков // Хим. пром.– 1995.–№2.– С. 99-103
 5. Комова, З.В. Железохромовые катализаторы конверсии СО. Пути их усовершенствования / З.В. Комова, А.Ю. Калитович, Ф.В. Калинин // Материалы 3 Украинской научно-технической конференции по катализу.– 2002.– С. 68-69.
 6. Маркина, М.И. Удельная каталитическая активность окислов железа в отношении реакции конверсии окиси углерода.-науч. тр. / М.И. Маркина, Г.К. Боресков, Ф.П. Ивановский // ГИАП.–1960.–Вып.11.–сС.68-84.
 7. Маркина, М.И. Исследование каталитической активности железохромовых катализаторов в процессе взаимодействия окиси углерода с водяным паром/ М.И. Маркина, Г.К. Боресков, Ф.П. Ивановский, Б.Г. Людковская// Кинетика и катализ.– 1961– Т.2.– С.867- 871.
 8. Ильин, А.П. Теоретические обоснования и разработка рациональной технологии формованных катализаторов и сорбентов для производства аммиака: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01.-Иваново, 1979.– 196 с.
 9. Ходаков, Г.С. Физика измельчения.– М.: Наука, 1972.–308 с.
 10. Широков, Ю.Г. Разработка научных основ технологии соосажденных и смешанных катализаторов и сорбентов, применяемых при получении синтез-газа: Дисс. д-ра техн.наук.–Иваново, 1979.–379 с.
 11. Кунин, А.В. Исследование процесса получения оксида железа с использованием термических и механических способов / А.В.Кунин, Н.Т. Андрианасулу, А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов // Изв.вузов. Серия Химия и химическая технология. –Вып.4.–2002.– С.83-89.
 12. Широков, Ю.Г. Механохимия в технологии катализаторов.–Иваново, 2005.– 350 с.
 13. Левин, Б.Е. Физико-химические основы получения и применение ферритов/ Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков.–М.: Металлургия, 1979.–462 с.
 14. Бляссе, Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. –М.: Металлургия, 1968.– 184 с.
 15. Летюк, Л.М. Химия и технология ферритов / Л.М. Летюк, Г.И. Журавлев. –Л.: Химия, 1983.– 256 с.
 16. Ильин, А.А. Механохимический синтез катализаторов для среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром: Дисс.... канд. техн. наук: 05Л7.01.–Иваново, 2006.– 190 с.
 17. Ильин, А.П. Управление структурно-механическими свойствами формовочных масс при получении экструзионных катализаторов / А.П.Ильин, В.Ю.Прокофьев // Катализ в промышленности.– 2002.– №6.– С. 45 – 51.
 18. Ильин, А.П. Определение оптимальной формовочной влажности катализаторных масс на стадии формования/ А.П.Ильин, В.Ю. Прокофьев // Во-

- просы кинетики и катализа. –Иваново, 1983.– С. 51 – 55.
19. Ильин, А.П. Физико-химическая механика в формировании катализаторов / А.П.Ильин, В.Ю. Прокофьев. –Иваново, 2004.–316 с.
 20. Пат. 2254922 Российская Федерация. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром /А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов, А.А. Ильин, А.В. Кунин; заявитель и патентообладатель Ивановский государственный хим.-технол. университет. – опубл. 27.06.2005, Бюл. № 18.
 21. Ильин, А.А. Механохимический синтез катализаторов на основе ферритов кальция и меди для процессов среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром / А.А. Ильин, А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов // Тез. докл. Материалы всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». –Иваново, Плес 2005. – С. 43-46.

ЭКСТРУДИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев, Н.Е Гордина

В 60-70-х годах XX столетия при производстве синтез-газа для получения аммиака возникла проблема очистки природного газа, который является сырьём для получения водорода, от соединений серы. Известно [1, 2], что соединения серы, в частности, меркаптаны, являются ядами для катализаторов конверсии природного газа, конверсии монооксида углерода, синтеза аммиака. В этой связи возникла необходимость эффективной очистки природного газа. Для этой цели были разработаны многочисленные методы, например, каталитическая восстановление соединений серы с последующей хемосорбцией сероводорода, сорбционная очистка на цеолитах и т.д.

Большое распространение как хемосорбент для очистки технологических газов от соединений серы получил оксид цинка [1-4]. ZnO практически необратимо реагирует с сероводородом с образованием сульфида цинка в твёрдой фазе, что и позволяет достичь высокой степени очистки. Вместе с тем известно [5-7], что кроме высокой удельной поверхности, гранулы должны иметь наряду с микропорами крупные транспортные поры для подвода реагентов вглубь гранулы.

Так, японскими исследователями обнаружено, что активность оксида цинка по адсорбции сероводорода зависит не только от его удельной поверхности, но и в значительной мере от распределения объёма пор по радиусам. Наиболее активен ZnO , имеющий наряду с тонкими крупными порами с радиусом выше 100 нм [8]. Исходя из стехиометрии реакции взаимодействия ZnO с H_2S , максимальная сероёмкость оксида цинка составляет 39 мас.%. Сероёмкость же отработанной серопоглотительной массы не превышает 20 мас.%. Этот факт свидетельствует о том, что диффузионные процессы существенно влияют на

очистку природного газа от сернистых соединений. В промышленных условиях оксид цинка обрабатывается частично, только с наружной поверхности гранулы, а внутренняя поверхность не работает. Это предположение подтверждается исследованиями распределения сернистых соединений в таблетке поглотителя радиоизотопным методом [9]. По этой причине пористая структура поглотителя должна состоять из длинных широких транспортных пор, задачей которых является подвод реагирующих веществ вглубь зерна, и коротких и тонких капилляров, где происходит хемосорбция сернистых соединений. Такая структура обеспечит полное использование внутренней поверхности поглотителя.

Известно, что таблетированные гранулы имеют нанопористую структуру, в то время как экструдированные наряду с тонкими имеют также широкие транспортные поры. По этой причине получению экструдированных сорбентов на основе ZnO и уделяется повышенное внимание [10-12].

Для улучшения формуемости масс, предназначенных для экструзии, предложено широкое использование добавок ПАВ. Не стали исключением и формовочные массы на основе оксида цинка.

Была изучена адсорбция карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта на частицах ZnO при различных условиях [13]. Установлено, что на всех равновесных кривых сорбции полимеров наблюдается максимум в интервале концентраций ПАВ в растворе 1...2 мас.% (рис. 1).

Очевидно, что из разбавленных растворов на поверхности частиц адсорбируются лишь отдельные макромолекулы поливинилового спирта. Рост величины адсорбции в области умеренных концентраций (0,5...1,5 мас.%) связан с образованием в растворе агрегатов полимера и их адсорбцией. Снижение адсорбции поливинилового спирта при концентрациях последнего в растворе выше 2...3 мас.% объясняется связыванием агрегатов макромолекул в более прочные структуры, приводящие при дальнейшем росте концентраций поливинилового спирта к структурированию всего раствора. За счёт образования в растворе сплошной структурной сетки переход макромолекул поливинилового спирта на поверхность оксида цинка становится более затруднительным [14-16]. Таким образом, концентрацию поверхностно-активного вещества в растворе, отвечающей максимуму на изотерме сорбции (для поливинилового спирта это примерно 2 мас.%), можно считать критической концентрацией структурообразования.

Подобные же зависимости обнаружены и случае сорбции этих ПАВ на γ -Al₂O₃ [17, 18], что объясняется структурированием растворов карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта при более высоких концентрациях с образованием агрегатов. Как и для сорбции на γ -Al₂O₃ диспергирование позволяет увеличить сорбционную ёмкость твёрдой фазы более чем в 2 раза по сравнению с использованием перемешивающих устройств. Однако, абсолютные значения равновесной сорбции молекул ПАВ на ZnO при прочих равных условиях в 2,5...3,0 раза выше, чем при сорбции на γ -Al₂O₃.

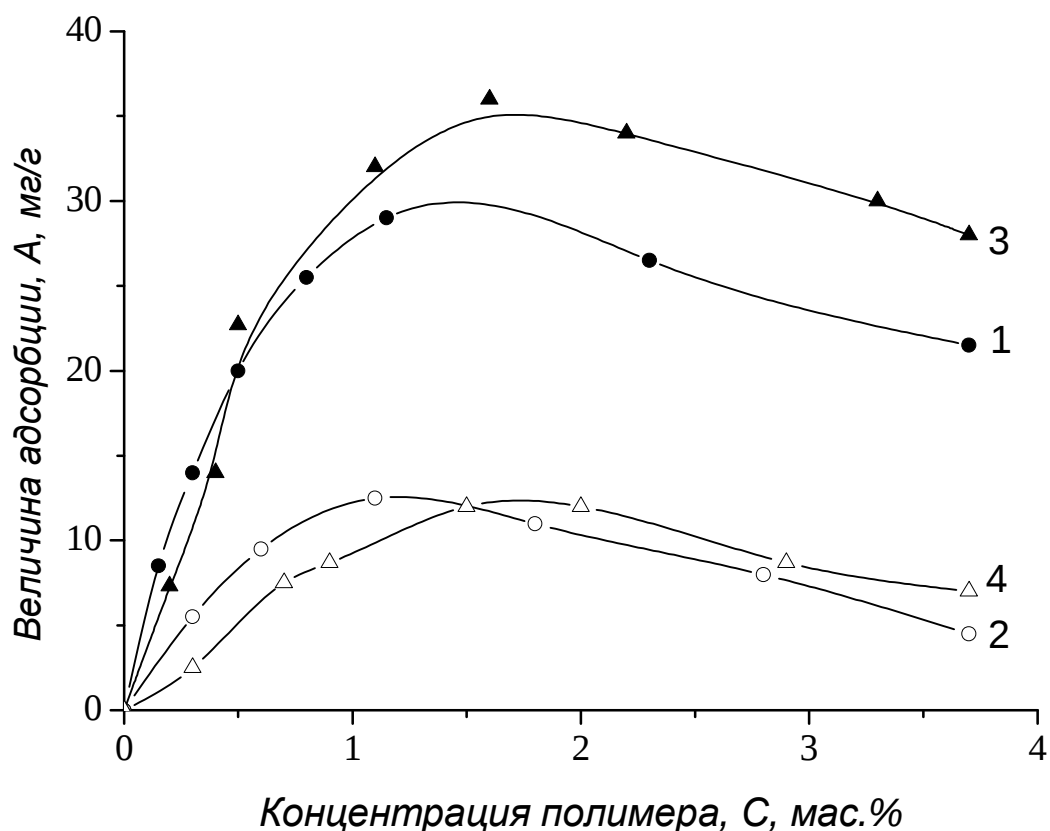


Рис. 1. Изотермы адсорбции карбоксиметилцеллюлозы (1, 2) и поливинилового спирта (3, 4) на ZnO. Условия обработки: 1, 3 — диспергирование в течение 15 мин; 2, 4 — перемешивание в течении 2 часов при 25 °С, Т:Ж = 1:3.

На первый взгляд эти данные кажутся ошибочными, так как величина удельной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выше. Для объяснения этого явления необходимо учитывать два фактора: гидрофильный покров поверхности и размер частиц оксидов. Методом ионообменной адсорбции при использовании в качестве адсорбата 0,1 N раствора HCl установлено, что поверхность ZnO практически полностью покрыта OH-группами. Степень заполнения поверхности гидроксильными группами у $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет лишь 10 %. К тому же при диспергировании в быстроходном гомогенизаторе максимальный размер частиц оксида цинка уменьшается с 250 до 20 мкм, а у оксида алюминия только до 55 мкм. Учитывая эти данные и принимая во внимание, что проникновение крупной полимерной молекулы внутрь пористой частицы практически невозможно, становится ясно, почему величины адсорбции поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы на ZnO выше. Таким образом, количество адсорбированного полимера зависит в основном не от удельной поверхности оксида, а от размера его частиц и их гидроксильного покрова.

Влияние количества введённого ПАВ на оптимальную формовочную влажность φ_{opt} рассмотрим на примере системы оксид цинка – карбоксиметилцеллюлоза – вода. Так, с увеличением содержания карбоксиметилцеллюлозы до 2 мг/г ZnO наблюдается снижение значения φ_{opt} с 31,6 до 29,9 мас.% (рис. 2). При дальнейшем увеличении количества введённого ПАВ отмечается монотонный рост величины оптимальной формовочной влажности до значения 30,9 мас.%. Ход зависимости пластической прочности, соответствующей φ_{opt} , аналогичен. Сначала наблюдается уменьшение значения $P_m|_{\varphi=\varphi_{opt}}$ в 2 раза (содержание карбоксиметилцеллюлозы 2 мг/г), а затем — плавное увеличение пластической прочности практически до первоначальной величины.

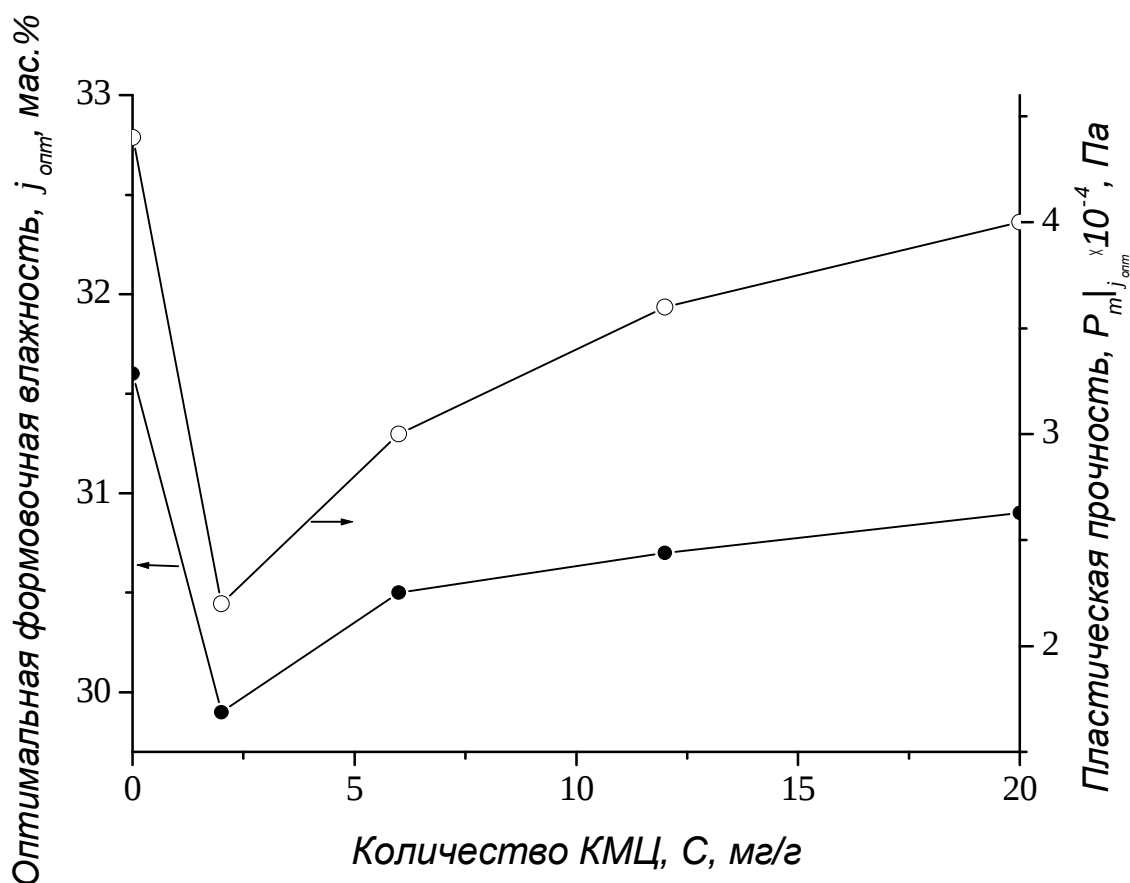


Рис. 2. Зависимости оптимальной формовочной влажности и пластической прочности при $\varphi = \varphi_{opt}$ от количества карбоксиметилцеллюлозы в формовочных массах на основе ZnO.

Если сравнить зависимости на рисунках 1 и 2, то можно заметить, что уменьшение значений φ_{opt} и $P_m|_{\varphi=\varphi_{opt}}$ приходится на отрезок, соответствующий росту величины адсорбции ПАВ. То есть максимум на зависимости $A =$

$f(C_{\text{ПАВ}})$ приходится на минимум зависимостей $\varphi_{\text{онм}} = f(C_{\text{ПАВ}})$ и $P_m|_{\varphi=\varphi_{\text{онм}}} = f(C_{\text{ПАВ}})$. Из этого следует, что при увеличении степени адсорбции в образовании коагуляционных связей между частицами твёрдой фазы всё большее значение приобретают межмолекулярные взаимодействия сорбированных макромолекул карбоксиметилцеллюлозы, которые замещают воду в сольватных оболочках. Это и объясняет уменьшение значения оптимальной формовочной влажности при содержании ПАВ до 2 мг/г. Вместе с тем прочность коагуляционных связей между макромолекулами полимера меньше, чем прочность связей, образованных гидратным слоем частиц оксида цинка, что и сопровождается снижением значения пластической прочности формовочных масс, отвечающей оптимальной формовочной влажности. Дальнейшее повышение содержания карбоксиметилцеллюлозы в системе, как уже отмечалось выше, вызывает снижение степени адсорбции ПАВ (рис. 1). Это ведёт к увеличению числа гидратных связей между частицами и к соответствующему росту значений $\varphi_{\text{онм}}$ и $P_m|_{\varphi=\varphi_{\text{онм}}}$ (рис. 2). Таким образом, на процессы структурообразования в формовочных массах решающую роль играет не столько общее количество введённого ПАВ, сколько количество ПАВ, адсорбированного на поверхности частиц дисперсной фазы.

Исследования процесса диспергирования в растворах поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы показали, что тип ПАВ влияет на значение концентрации, отвечающей образованию малопрочной коагуляционной структуры, то есть фиксации частиц твёрдой фазы в дальней энергетической «яме» [17]. Для диспергирования в присутствии поливинилового спирта критическая концентрация соответствует значению порядка 45 мас.%, для диспергирования в присутствии карбоксиметилцеллюлозы — 52 мас.% (рис. 3).

Характер полных реологических кривых суспензий при различном содержании ZnO подтверждает образование коагуляционной структуры с фиксацией частиц в дальнем энергетическом минимуме.

Так, в случае использования в качестве дисперсионной среды раствора поливинилового спирта при содержании оксида цинка 40 мас.% (то есть меньше критической концентрации) на реологической кривой отсутствует участок, отвечающий течению с практически неразрушенной структурой (рис. 4, обр. 1). То есть в этом случае дисперсионная система не является вязкопластичной твёрдообразной. Превышение же указанного выше критического значения концентрации твёрдой фазы ведёт к появлению на кривых течения сначала слабо-выраженного (рис. 4, обр. 2), а затем всё более отчётливого участка (рис. 4, обр. 3-5), который соответствует режиму «ползучести» (левая ветвь кривых, имеющая небольшой наклон к оси абсцисс).

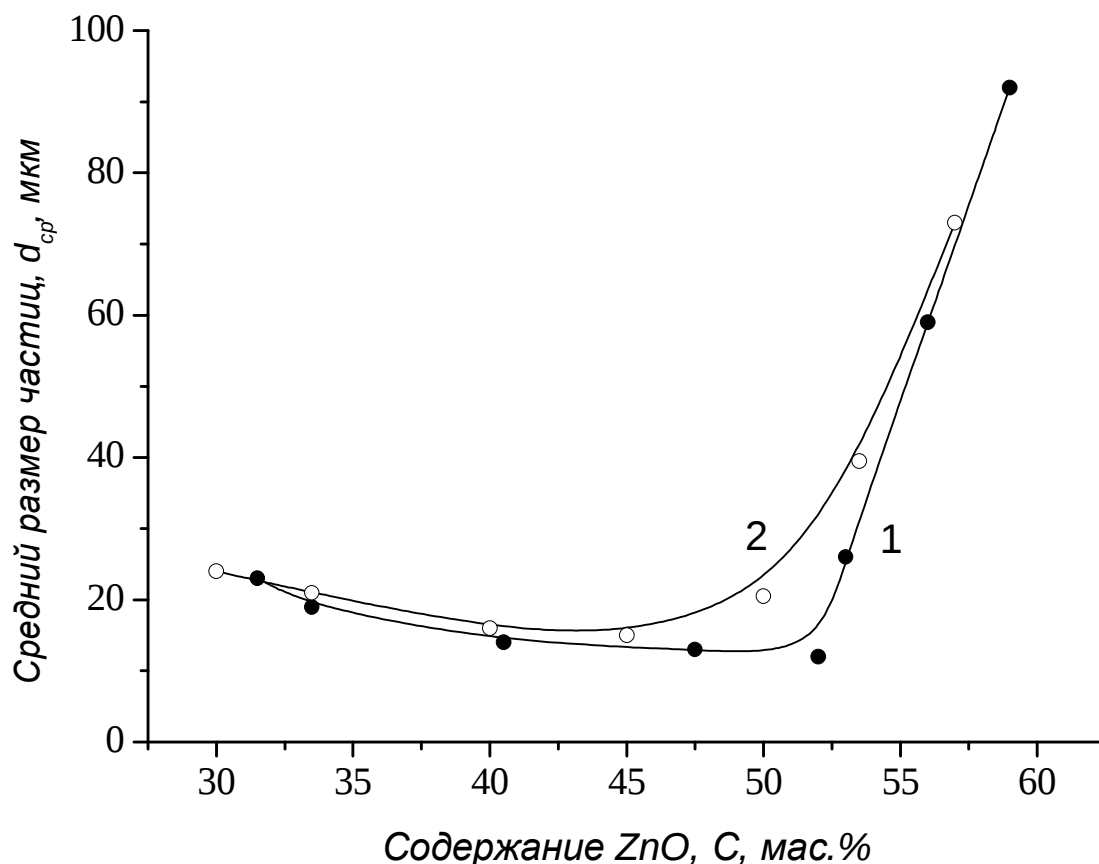


Рис. 3. Зависимости среднего размера частиц ZnO от содержания твёрдой фазы при диспергировании. Дисперсионная среда 1 — раствор карбоксиметилцеллюлозы, 2 — раствор поливинилового спирта.

В пользу образования коагуляционной структуры говорит и тот факт, что с увеличением содержания твёрдой фазы эффективная вязкость возрастает более чем на порядок, режим течения с разрушающейся структурой начинает развиваться при напряжениях сдвига примерно равным 100 Па. Отметим, что этот режим течения при концентрациях ZnO меньше критической развивается сразу же при сколь угодно малых внешних напряжениях сдвига. Хотя концентрации ZnO в суспензии меньше 45 мас.% частицы твёрдой фазы не фиксируются, тем не менее система является структурированной, что, собственно, и подтверждается ходом кривых течения при содержании твёрдой фазы 40 мас.% (рис. 4, обр. 1). Это обусловлено как взаимодействием между частицами ZnO, так и образованием структурной сетки в растворе макромолекулами ПАВ, на что указывалось в работе [19].

Влияние концентрации ZnO в суспензии на полную мощность на течение N и мощность на разрушение коагуляционной структуры ΔN показано на рисунке 5. Хорошо видно, что обе указанные величины с ростом концентрации оксида цинка в системе возрастают. Это свидетельствует о том, что в образова-

нии коагуляционной структуры всё большее значение приобретает взаимодействие между частицами твёрдой фазы. Отметим, что при использовании карбоксиметилцеллюлозы при прочих равных условиях прочность коагуляционной структуры более чем в 3 раза выше, чем при использовании поливинилового спирта. То есть, на абсолютные значения прочности коагуляционных связей большое влияние оказывает тип ПАВ. Вместе с тем примечателен тот факт, что если при использовании раствора карбоксиметилцеллюлозы в качестве дисперсионной среды доля ΔN в общей мощности, затрачиваемой на течение, практически не зависит от содержания оксида цинка (29...30 %), то использование раствора поливинилового спирта при увеличении количества твёрдой фазы в системе даёт увеличение доли ΔN с 15 до 25 %.

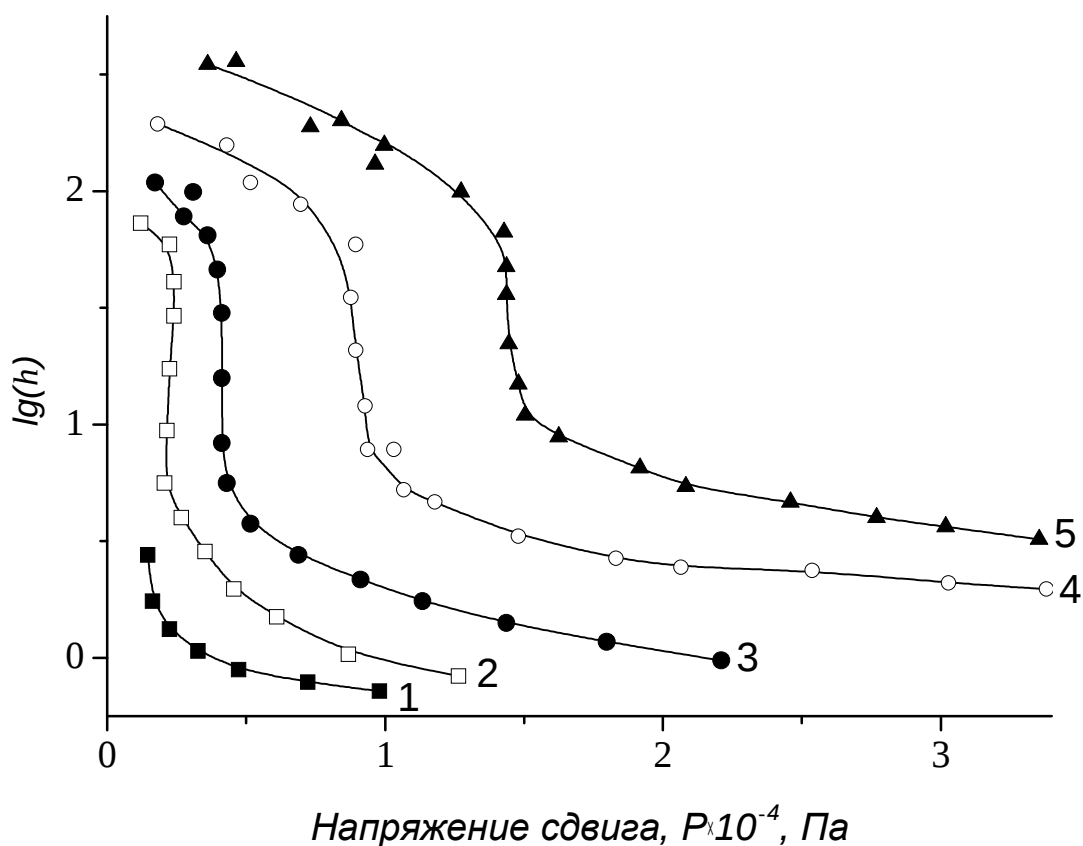


Рис. 4. Реологические кривые суспензий на основе оксида цинка и водного раствора поливинилового спирта. Содержание твёрдой фазы, мас. %: 1 — 40; 2 — 45,5; 3 — 50; 4 — 53,9; 5 — 57,1.

В купе с вышесказанным весьма интересными представляются зависимости константы консистенции η_0 и индекса течения n от содержания оксида цинка в суспензии (рис. 6). Так, в обоих случаях (растворы карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта) наблюдается рост величины η_0 и уменьшение значений n с увеличением содержания ZnO. Однако, для суспензий на основе раствора поливинилового спирта константа консистенции возрастает почти в 21

раз, и индекс течения уменьшается в 2,4 раза, то использования раствора карбоксиметилцеллюлозы даёт рост η_0 только в 3,2 раза, а снижение n — в 1,4 раза.

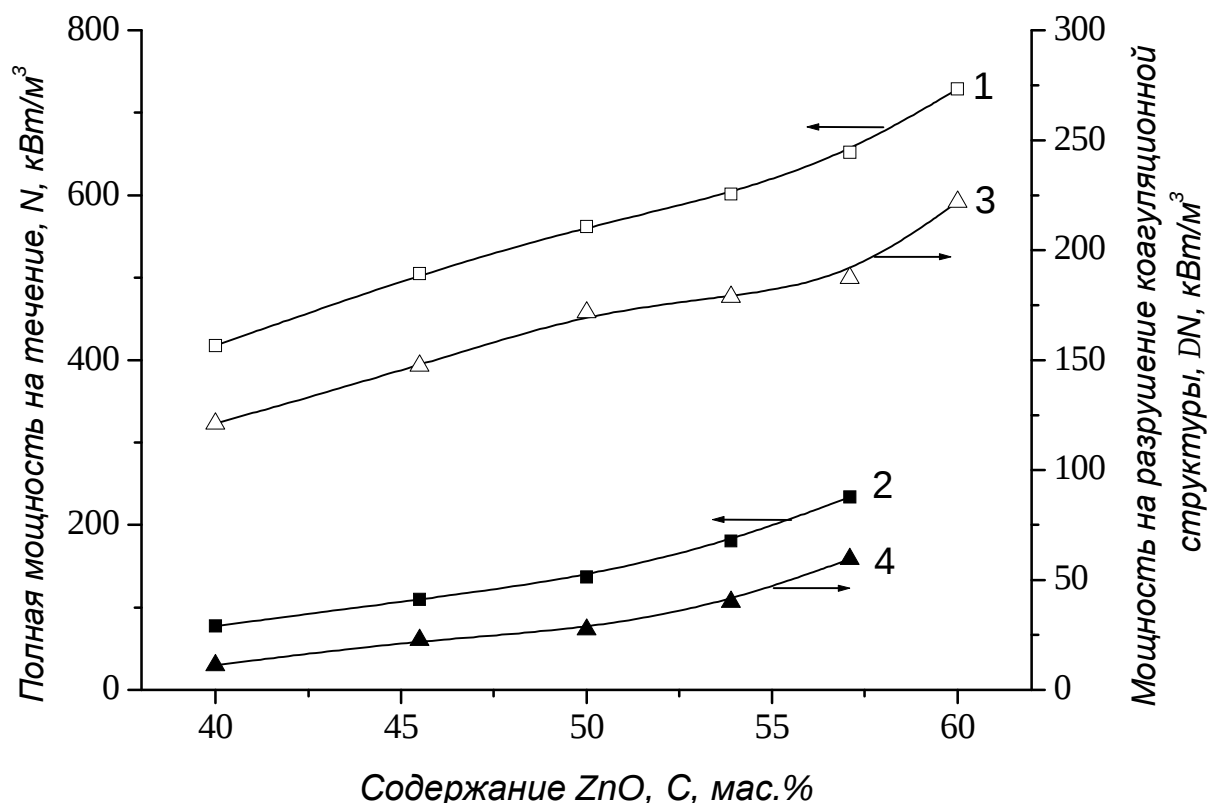


Рис. 5. Зависимости полной мощности на течения (1, 2) и мощности на разрушение коагуляционной структуры (3, 4) от содержания ZnO в суспензии. Растворы ПАВ: 1, 3 — карбоксиметилцеллюлоза; 2, 4 — поливиниловый спирт.

Таким образом, поливиниловый спирт является более эффективным ПАВ, поскольку он, в первую очередь, оказывает более сильное влияние на взаимодействие между частицами твёрдой фазы, в то время как действие карбоксиметилцеллюлозы проявляется главным образом в образовании структуры собственно в дисперсионной среде. Об этом свидетельствует характер изменения всех реологических свойств суспензий, а именно, в случае использования в качестве ПАВ поливинилового спирта влияние на реологическое поведение суспензий на основе оксида цинка более существенно.

Нельзя обойти вниманием и тот факт, что максимальное снижение значения индекса течения в случае использования поливинилового спирта приходится на интервал до 45 мас.%, а при использовании карбоксиметилцеллюлозы — 52 мас.%. Именно эти концентрации, как было отмечено выше, соответствует

образованию малопрочной коагуляционной структуры с фиксацией частиц в дальнейшем энергетическом минимуме. Вспомним физический смысл индекса течения, который показывает степень отклонения от идеальной ньютоновской жидкости [17]. Поскольку при превышении критической концентрации в суспензии возникает структура, образованная взаимодействием частиц твёрдой фазы, то это естественным образом сказывается и на реологическом поведении систем, о чём и свидетельствует скачкообразное изменение значения индекса течения на рисунке 6.

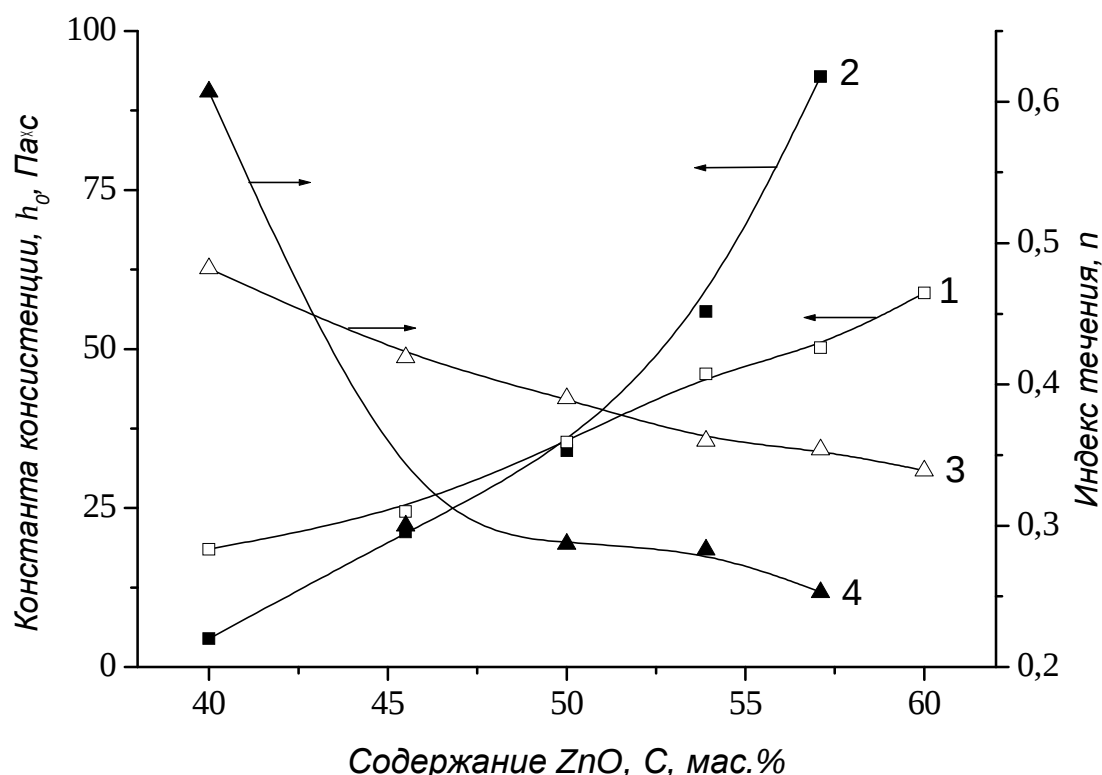


Рис. 6. Зависимости константы консистенции (1, 2) и индекса течения (3, 4) от содержания ZnO в суспензии. Растворы ПАВ: 1, 3 — карбоксиметилцеллюлоза; 2, 4 — поливиниловый спирт.

Рассмотрим влияние количества ПАВ на свойства формовочных масс на основе оксида цинка на примере поливинилового спирта при оптимальной формовочной влажности. Как показывают экспериментальные данные (рис. 7), зависимость предельного напряжения сдвига от содержания поливинилового спирта имеет S-образный вид, причём наиболее крутой участок кривой приходится на интервал 5...7 мас.% поливинилового спирта. Зависимость же наибольшей пластической вязкости от количества ПАВ имеет экспоненциальный характер, и при содержании поливинилового спирта более 7 мас.% изменяется мало. Подобный характер кривых отмечен и для значений пластичности (S-образный) и периода релаксации (экспоненциальный) в зависимости от количества ПАВ (рис. 8).

Эти явления объясняются следующим. При содержании поливинилового спирта до 5...7 мас.% полимолекулярный адсорбционный слой макромолекул полимера ещё не полностью сформирован. Поэтому изменение количества ПАВ существенным образом влияет на процессы структурообразования в системе, а именно, на образование коагуляционных связей между частицами твёрдой фазы. При концентрации поливинилового спирта более 7 мас.%, когда частицы оксида цинка уже более не сорбируют молекулы ПАВ, на изменение структурно-механических свойств формовочных масс начинает оказывать влияние структурообразование в самом растворе полимера. Естественно, что такие структуры в гораздо меньшей степени, чем коагуляционные связи между частицами, способны влиять на абсолютные величины P_{k1} и η_1 , а, соответственно, и на P_c и Θ .

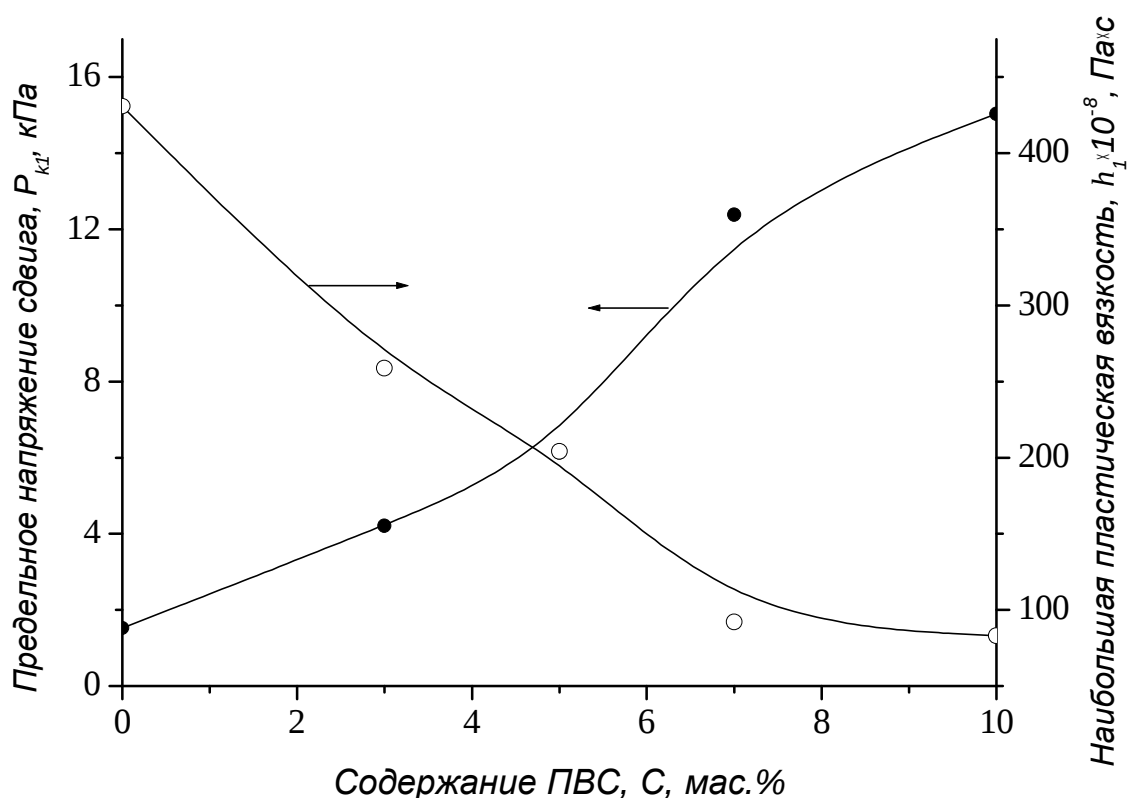


Рис. 7. Зависимости предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости формовочных масс на основе ZnO от содержания поливинилового спирта.

Примечательным является и тот факт, что с увеличением содержания поливинилового спирта в формовочных массах значение полной мощности на течение N практически не меняется, в то время как мощность на разрушение коагуляционной структуры ΔN увеличивается в 2 раза (табл. 1). С другой стороны, константа консистенции η_0 уменьшается практически в 2 раза, а индекс течения n изменяется мало и лежит в интервале 0,4...0,5. Заметим, что все сколько-

нибудь существенные изменения реологических параметров также приходится на интервал содержания поливинилового спирта до 7 мас.%. Это также связано с процессами формирования адсорбционного слоя макромолекулами ПАВ. Причём, наибольшее влияние они (процессы) оказывают на структуру систем, то есть параметры ΔN и η_0 .

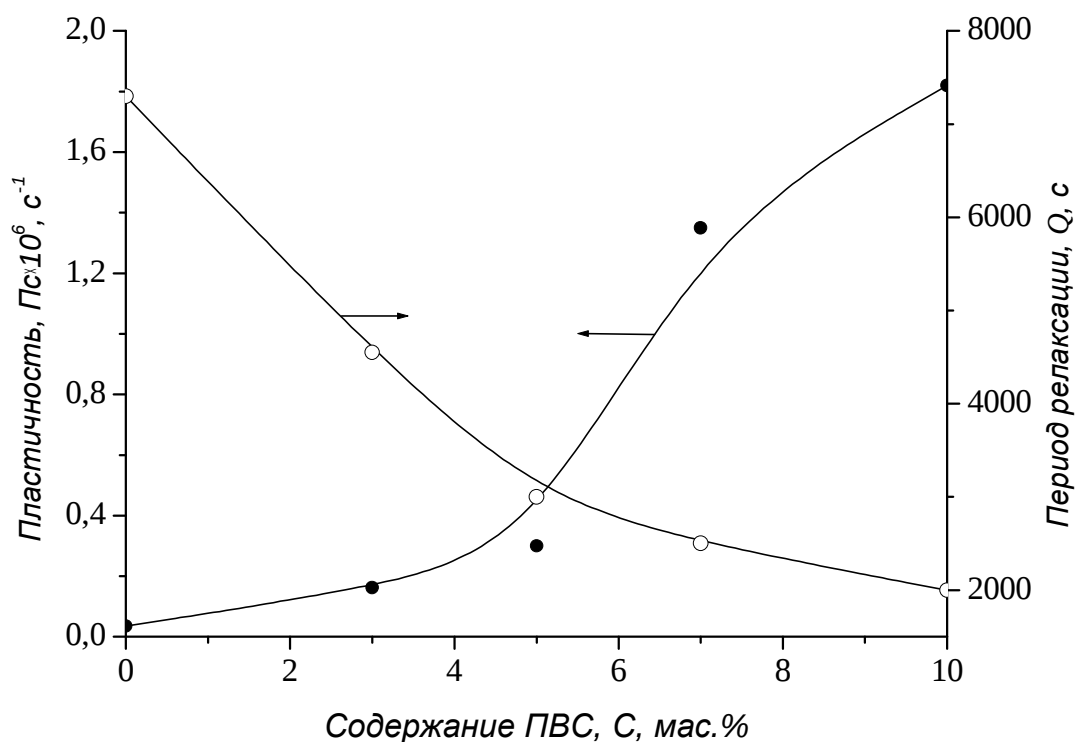


Рис. 8. Зависимости пластичности и периода релаксации формовочных масс на основе ZnO от содержания поливинилового спирта.

Таблица 1.
Реологические свойства формовочных масс на основе оксида цинка

Содержание ПВС, С, мас.%	Полная мощность на течение, N, МВт/м ³	Мощность на разрушение структуры, ΔN , МВт/м ³	Константа консистенции, η_0 , Па·с	Индекс течения, n
0	22,7	3,1	228	0,501
3	23,6	4,7	194	0,476
5	25,6	5,2	178	0,471
7	25,8	6,2	133	0,459
10	26,1	6,3	128	0,414

Весьма существенным образом на структурно-механические свойства дисперсных систем влияет влажность формовочных масс. Как следует из данных рисунка 9, уменьшение количества влаги в суспензиях на основе оксида цинка на 6,7 мас.% ведёт к снижению доли пластических деформаций с 47 до

26 %, в то время как быстрые эластические деформации возрастают в 2 раза, достигая значения 60 %. В результате этого формовочная масса перемещается из IV-ого структурно-механического типа в III-ий.

Увеличение количества сплошной фазы в дисперсной системе естественным образом сказывается и на изменении структурно-механических констант (рис. 10).

Так, предельное напряжение сдвига уменьшается более чем в 2 раза, а наибольшая пластическая вязкость — более чем в 4 раза. Необходимо отметить, что максимальное снижение этих величин наблюдается в интервале влажности до ≈ 27 мас.%. Дальнейший же рост влагосодержания не столь существенно сказывается на значениях P_{kl} и η_1 . То есть на зависимостях $P_{kl} = f(\varphi)$ и $\eta_1 = f(\varphi)$, как и в случае зависимости пластической прочности от влажности $P_m = f(\varphi)$, можно выделить две ветви, одна из которых имеет крутой наклон к оси абсцисс, а другая более пологая. Точка, соответствующая изменению угла наклона (точка перегиба), отвечает оптимальной формовочной влажности, которая составляет около 27 мас.%. Причины, объясняющие подобное поведение формовочных масс, были подробно обсуждены выше и связаны с образованием адсорбционного слоя на поверхности частиц твёрдой фазы.

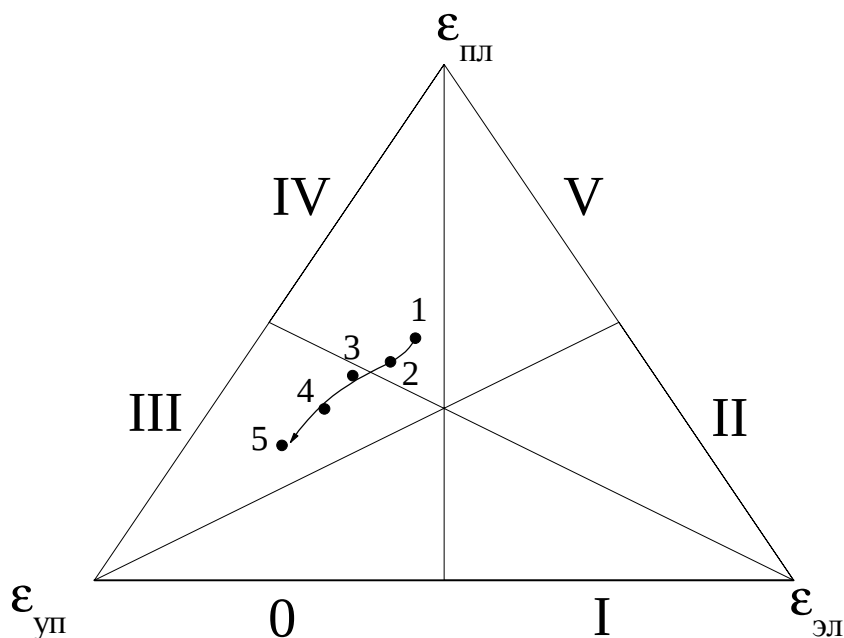


Рис. 9. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе оксида цинка. Влажность, мас. %: 1 — 29,4; 2 — 27,9; 3 — 27,0; 4 — 24,2; 5 — 22,7.

На зависимостях структурно-механических характеристик от влажности формовочных масс также выделяются 2 участка, имеющих разный наклон к оси абсцисс (рис. 11). На всех кривых точка перегиба отвечает влажности ≈ 27 мас.%. Следовательно, с изменением влагосодержания системы, а, соответ-

венно, и состояния адсорбционного слоя вокруг частиц твёрдой фазы, будут изменяться все структурно-механические параметры формовочных масс, причём наиболее существенно при влажности менее точки критического структурообразования. Отметим, что подобные зависимости свойственны и другим дисперсным системам, на что указывается в работах [18-22].

В производстве катализаторов и сорбентов используются несколько марок оксидов цинка, отличающихся по способу производства, а, следовательно, и по физико-химическим свойствам. В настоящее время промышленностью освоено производство оксида цинка путём термической обработки гидроксида цинка (ГЦ). Другой способ заключается в термоллизе основного карбоната цинка (ОКЦ). В первом случае удельная поверхность порошка ZnO составляет порядка $12 \text{ м}^2/\text{г}$, во втором — около $22 \text{ м}^2/\text{г}$.

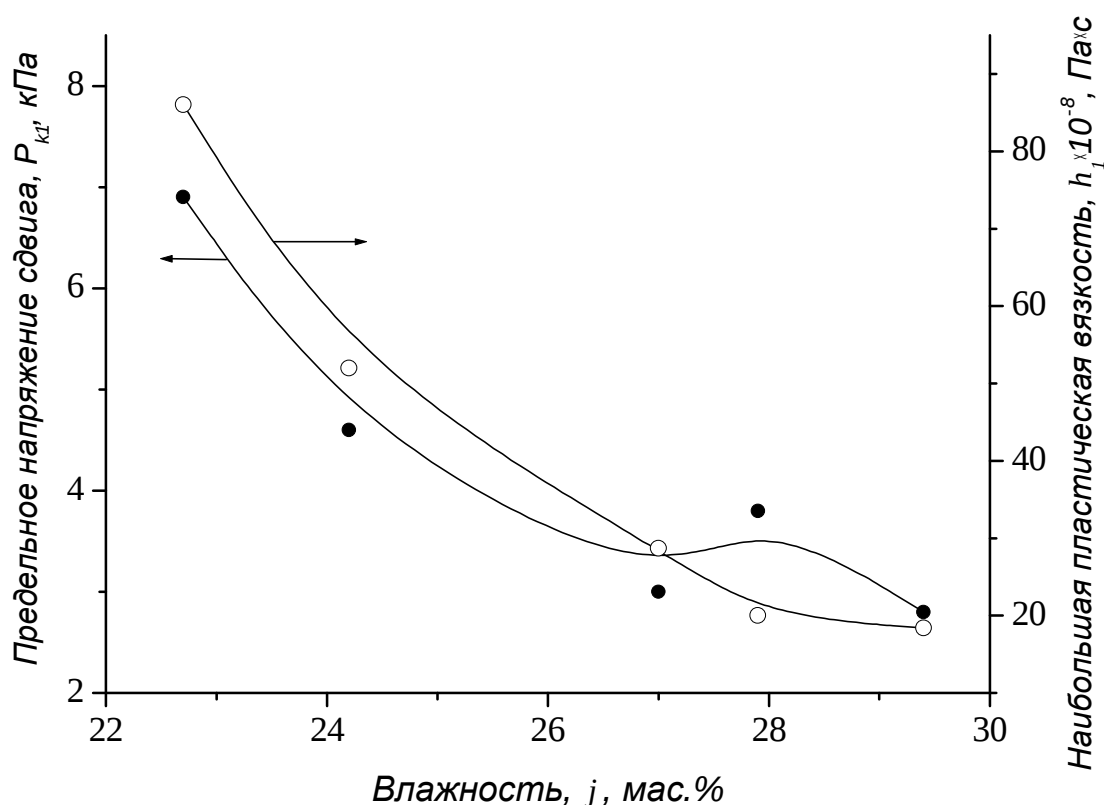


Рис. 10. Зависимости предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости от влажности формовочных масс на основе оксида цинка.

Исследования на пластометре с параллельно-смещающейся пластиной показали, что масса оксида цинка из ГЦ относится к IV-ому структурно-механическому типу (рис. 12, обр. 7). Равномерное развитие быстрых эластических (31,8 %), медленных эластических (23,4 %) и пластических (44,8 %) деформаций придаёт массе достаточно высокую пластичность ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) и эластичность (0,42), что обеспечивает хорошую формуемость.

В свою очередь система на основе ZnO (ОКЦ) также относится к IV-ому структурно-механическому типу, но имеет резко выраженные пластические свойства. Величина пластических деформаций составляет 79,8 %, а значение $Pc = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (табл. 2). Вследствие чрезмерно высокой пластичности данная масса обладает неудовлетворительными экструзионными свойствами. Экструдат имеет большое количество дефектов в виде различного рода нарушений сплошности.

Преобладание пластических деформаций в формовочной массе на основе ZnO из ОКЦ, на наш взгляд, вызвано несколькими причинами. Паста оксида цинка из ОКЦ состоит из более высокодисперсных частиц, чем система на основе ZnO(ГЦ).

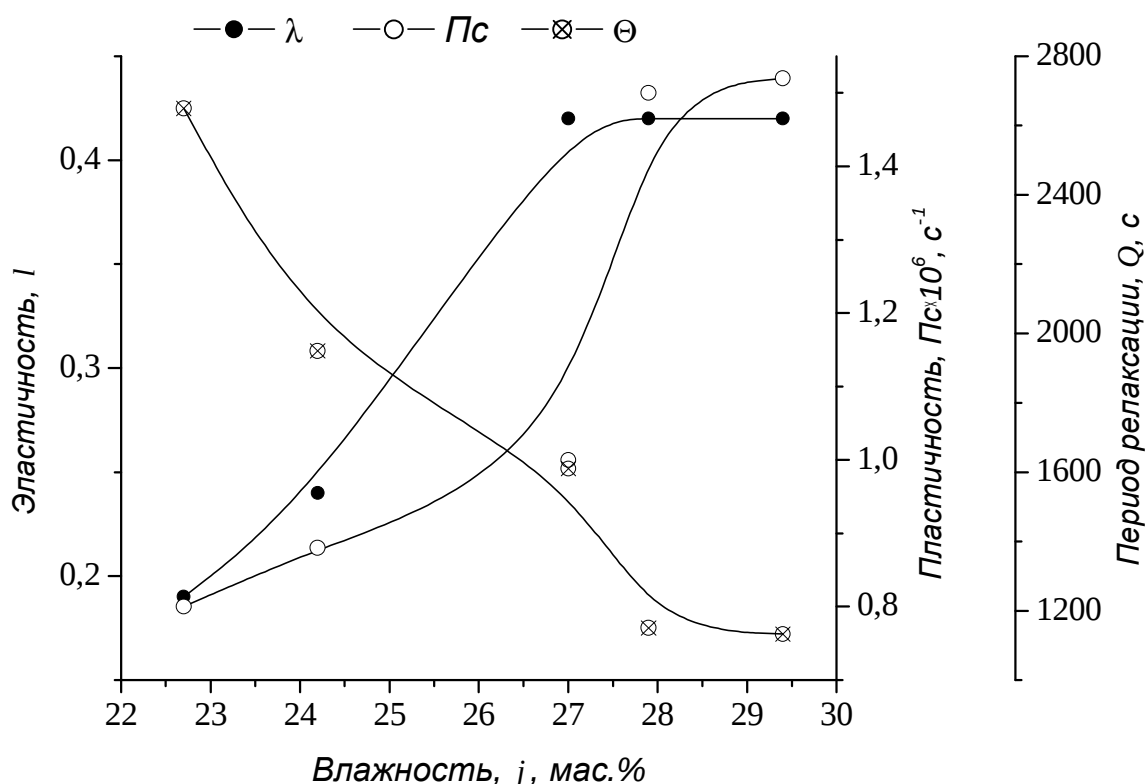


Рис. 11. Зависимости структурно-механических характеристик от влажности формовочных масс на основе оксида цинка.

Методом седиментации установлено, что в ней содержится 62,5 % частиц радиусом менее 5 мкм и только 18 % частиц радиусом более 20 мкм. Содержание указанных частиц в порошке ZnO(ГЦ) составляет соответственно 46,4 % и 31,2 %. Кроме того, исследуемые системы имеют различную оптимальную формовочную влажность. У пасты оксида цинка из ГЦ она составляет 31 мас.%, а у пасты оксида цинка из ОКЦ — 34 мас.%, что связано в первую очередь с различным значением удельной поверхности частиц ZnO, полученных различными способами. Следует также отметить, что когезионное взаимодействие частиц в системе на основе ZnO(ОКЦ) значительно меньше, чем в системе на

основе ZnO(ГЦ). Усилие, необходимое для разрыва когезионного контакта слоя частиц оксида цинка из ГЦ, почти в 1,5 раза выше, чем у ZnO(ОКЦ). Очевидно, что эти факторы обуславливают различие в деформационных свойствах формовочных паст.

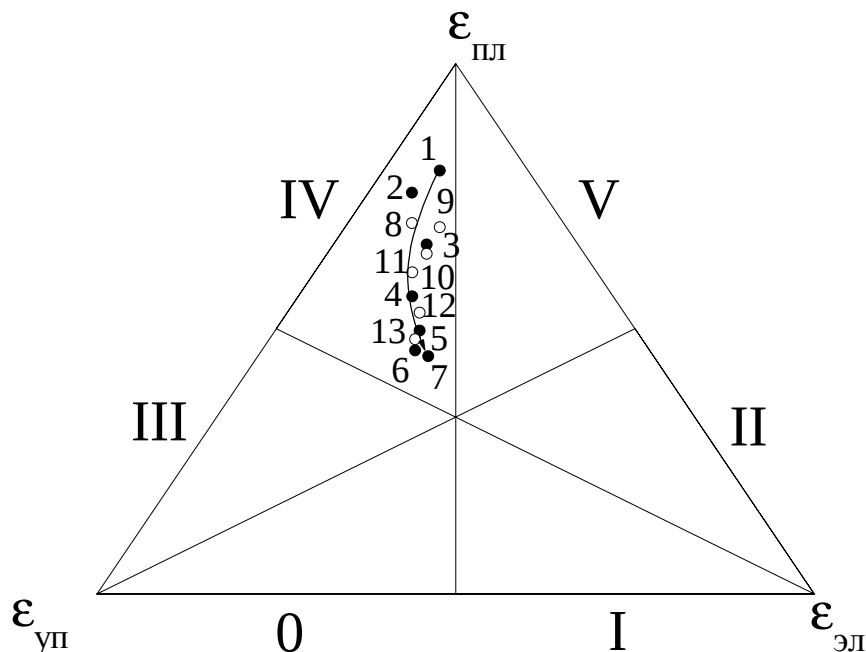


Рис. 12. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе ZnO. Пластификатор: 1-7 — карбоксиметилцеллюлоза; 8-13 — гидроксипропилцеллюлоза. Состав твёрдой фазы: 1, 8 — 100 мас.% ОКЦ; 2, 9 — 90 мас.% ОКЦ и 10 мас.% ГЦ; 3, 10 — 80 мас.% ОКЦ и 20 мас.% ГЦ; 4, 11 — 70 мас.% ОКЦ и 30 мас.% ГЦ; 5, 12 — 60 мас.% ОКЦ и 40 мас.% ГЦ; 6, 13 — 50 мас.% ОКЦ и 50 мас.% ГЦ; 7 — 100 мас.% ГЦ.

Для того, чтобы массы, относящиеся к IV-ому или V-ому структурно-механическим типам (с преобладанием пластических деформаций), хорошо формовались, а гранулы имели высокую прочность, необходимо снизить величину пластических деформаций и повысить долю медленных эластических [23]. Регулирование различных видов деформаций перед экструзией системы на основе ZnO(ОКЦ) возможно за счёт, например, введения добавок порошков оксидов металлов, имеющих больший размер агрегатов, чем у оксида цинка из ОКЦ. Для этих целей можно использовать оксиды алюминия, кальция, магния, а также оксид цинка, полученный из ГЦ. Так, введение в пасты на основе ZnO(ОКЦ) 30 мас.% ZnO(ГЦ) позволяет в пределах IV-ого структурно-механического типа уменьшить величину пластических деформаций с 79,8 до 56,1 % и увеличить долю быстрых эластических деформаций с 13,3 до 20 %, а долю медленных эластических — с 7,9 до 15,9 % (рис. 12). В результате добавления в систему на основе ZnO(ОКЦ) от 30 до 50 мас.% оксида цинка из ГЦ масса приобретает достаточно хорошие экструзионные свойства.

Таблица 2.

Структурно-механические свойства формовочных масс на основе оксида цинка (номера образцов соответствуют рис. 12)

Но мер обр.	Система	Влаж- ность, мас.%	Структурно-механические константы				Структурно-механические характеристики		
			Модуль упруго- сти, $E_1 \cdot 10^{-5}$, Па	Модуль эластич- ности, $E_2 \cdot 10^{-5}$, Па	Предель- ное на- пряжение сдвига, P_{k1} , кПа	Наиболь- шая пла- стическая вязкость, $\eta_1 \cdot 10^{-7}$, Па·с	Эластич ность, λ	Пластич ность, $Pc \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹	Пери- од ре- лакса- ции, Θ , с
Пластификатор карбоксиметилцеллюлоза									
1	100 % ОКЦ – 0 % ГЦ	33,0	42	63	3,5	38	0,40	9,1	150
2	90 % ОКЦ – 10 % ГЦ	31,5	36	56	2,6	59	0,38	4,4	60
3	80 % ОКЦ – 20 % ГЦ	32,0	30	49	2,2	92	0,36	2,4	490
4	70 % ОКЦ – 30 % ГЦ	33,0	26	47	2,7	126	0,36	2,1	740
5	60 % ОКЦ – 40 % ГЦ	33,0	27	40	2,8	160	0,39	1,7	990
6	50 % ОКЦ – 80 % ГЦ	32,0	26	40	3,0	182	0,39	1,6	1160
7	0 % ОКЦ – 100 % ГЦ	30,0	29	39	3,0	200	0,42	1,5	1210
Пластификатор гидроксипропилцеллюлоза									
8	100 % ОКЦ – 0 % ГЦ	28,8	28	104	2,0	94	0,21	2,1	430
9	90 % ОКЦ – 10 % ГЦ	30,0	28	103	2,2	97	0,21	2,7	430
10	80 % ОКЦ – 20 % ГЦ	28,8	28	97	2,5	117	0,22	2,1	540
11	70 % ОКЦ – 30 % ГЦ	31,0	26	91	2,6	131	0,22	1,9	680
12	60 % ОКЦ – 40 % ГЦ	32,0	28	83	4,0	177	0,25	2,4	840
13	50 % ОКЦ – 80 % ГЦ	30,0	25	71	4,0	167	0,26	2,4	910

Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве пластификатора как карбоксиметилцеллюлозы, так и гидроксипропилцеллюлозы (рис. 12, табл. 2).

Для регулирования структурно-механических свойств, а также с целью увеличения механической прочности гранул серопоглотителя на основе оксида цинка могут быть рекомендованы, как указывалось выше, добавки оксидов магния и алюминия [24]. Исследование системы $\text{ZnO} - \text{MgO}$ (5 мас.%) – раствор поливинилового спирта методом штампа постоянного сечения показывает, что коэффициент формуемости этой системы изменяется в зависимости от времени смешения вследствие кристаллизации оксида магния. Наилучшей формуемостью обладают системы после 20...30 мин смешения, то есть до начала формирования кристаллизационной структуры. После трёх часов выдержки формуемость этой системы резко ухудшается.

Особенно это характерно для систем, полученных механическим смешением без применения диспергирующих устройств (рис. 13). Так, коэффициент формуемости массы поглотителя, приготовленной без диспергирующих устройств составляет 0,72, а для образца, полученного с применением диспергатора — 0,39.

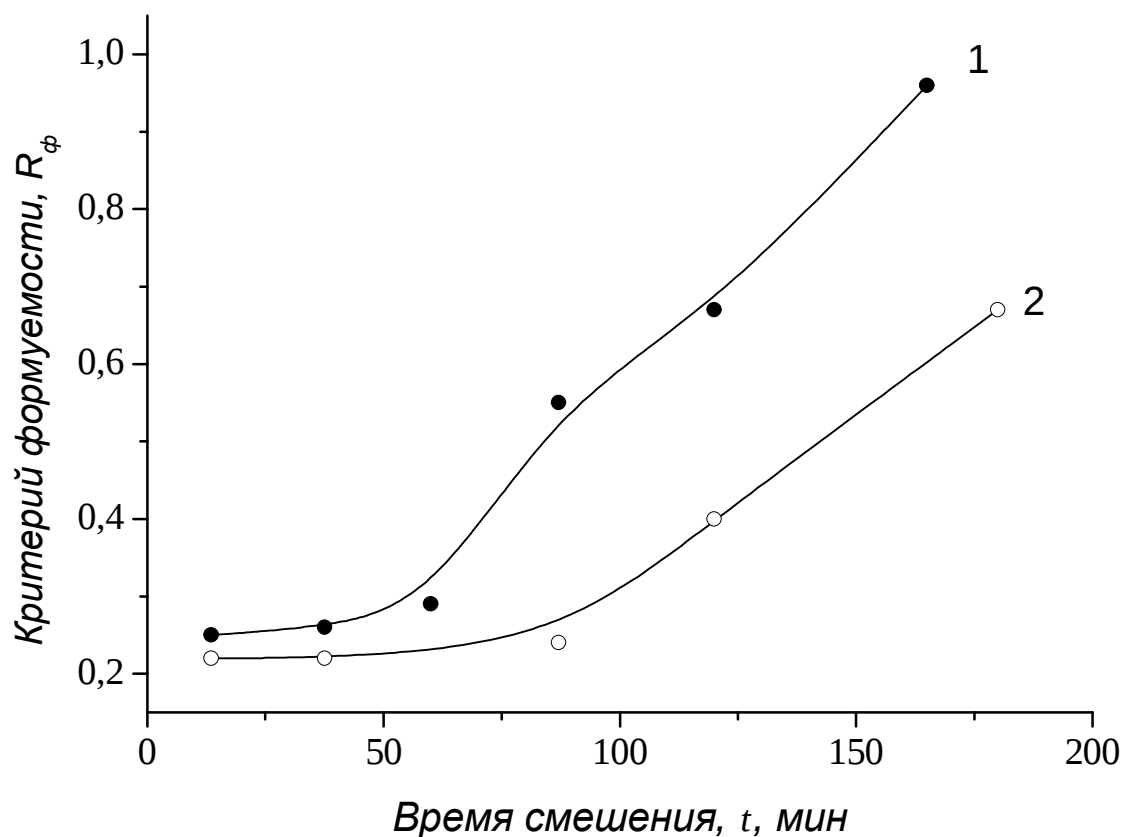


Рис. 13. Зависимости критерия формуемости системы $\text{ZnO} - \text{MgO}$ (5 мас.%)– раствор поливинилового спирта от времени смешения. Условия приготовления: 1 — при перемешивании; 2 — при диспергировании.

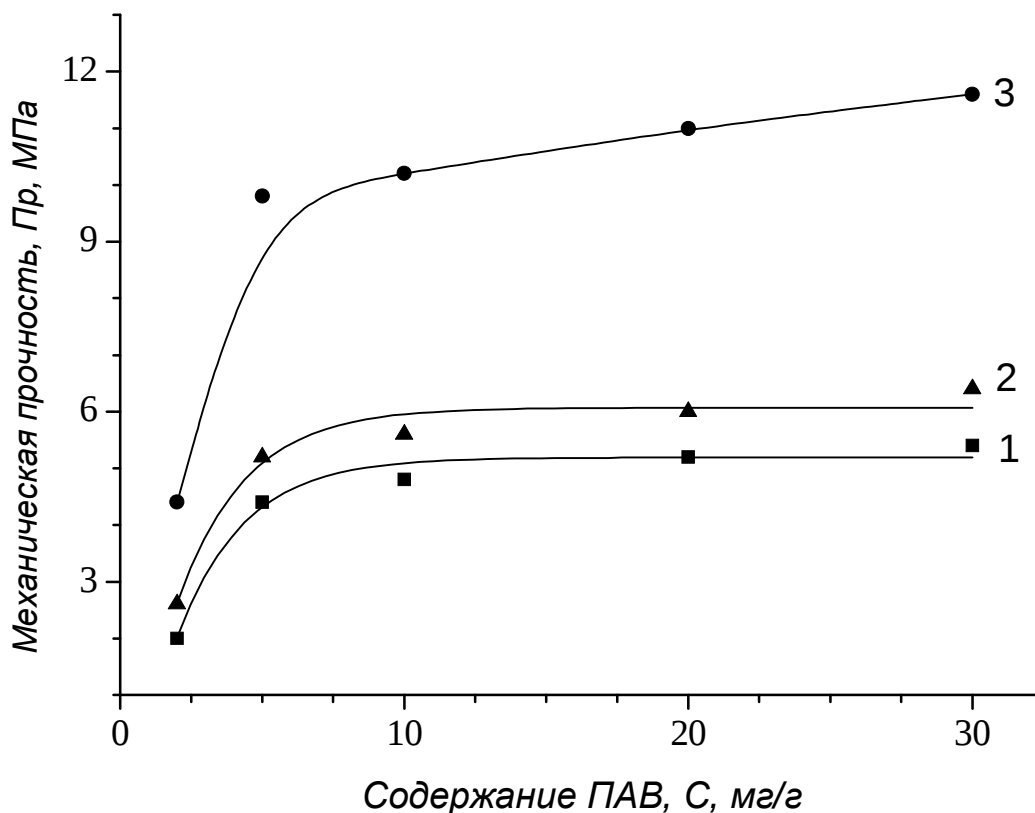


Рис. 14. Влияние содержания полимеров на механическую прочность гранул серопоглотителя на основе ZnO. Тип ПАВ: 1 — полиэтиленгликоза; 2 — карбоксиметилцеллюлоза; 3 — поливиниловый спирт.

Процесс твердения системы $\text{MgO} - \text{ZnO} - \text{H}_2\text{O}$ аналогичен системе $\text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$. Однако, в данном случае продуктом гидратации будет уже не гидроксид магния, а химическое соединение состава $\text{ZnO} \cdot x\text{MgO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Эти данные подтверждаются результатами дериватографического анализа.

Наиболее сильное влияние как на реологические свойства формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов, так и на структурно-механические свойства готовых изделий оказывает состав системы. Это касается таких вопросов как использование исходного сырья, обладающего тем или иным химическим и кристаллическим составом, условия предварительной обработки (тип измельчающего устройства, температура, время обработки и т.п.), использование ПАВ и способы их введения.

Концентрация и тип ПАВ, находящихся в дисперсионной среде оказывает сильное влияние на механическую прочность и удельную поверхность экструдированных изделий. Так, показано, что изменение содержания полимера в дисперсионной среде до 15...20 мг/г вызывает рост прочности гранул (рис. 14) [24]. Причём, максимальная прочность обеспечивается тогда, когда сплошная фаза представляет собой раствор ПАВ с концентрацией около 5 мас.%. Расчёты показывают, что при такой механической прочности сорбент содержит около 1,5...2,0 мас.% ПАВ. Сопоставляя эту величину с данными адсорбционных ис-

следований (рис. 1), нетрудно заметить, что такое количество ПАВ близко к максимальной величине адсорбции. Следовательно, максимум механической прочности экструдата будет наблюдаться при полном покрытии частиц твёрдой фазы адсорбционным слоем полимера. Отметим, что большие количества полимерного адсорбата в экструдате (в данном случае поливинилового спирта) позволяют получить более высокую механическую прочность гранул.

Если дисперсионная среда представляет собой раствор карбоксиметилцеллюлозы или поливинилового спирта с концентрацией 0,5...0,2 мас.%, то наблюдается увеличение удельной поверхности формованного оксида цинка с 12 до 18 м²/г (рис. 15). При содержании ПАВ выше 2 мас.% удельная поверхность не превышает 13...14 м²/г. Это происходит вследствие образования пространственной структуры полимера в растворе, препятствующей диспергированию и смешению.

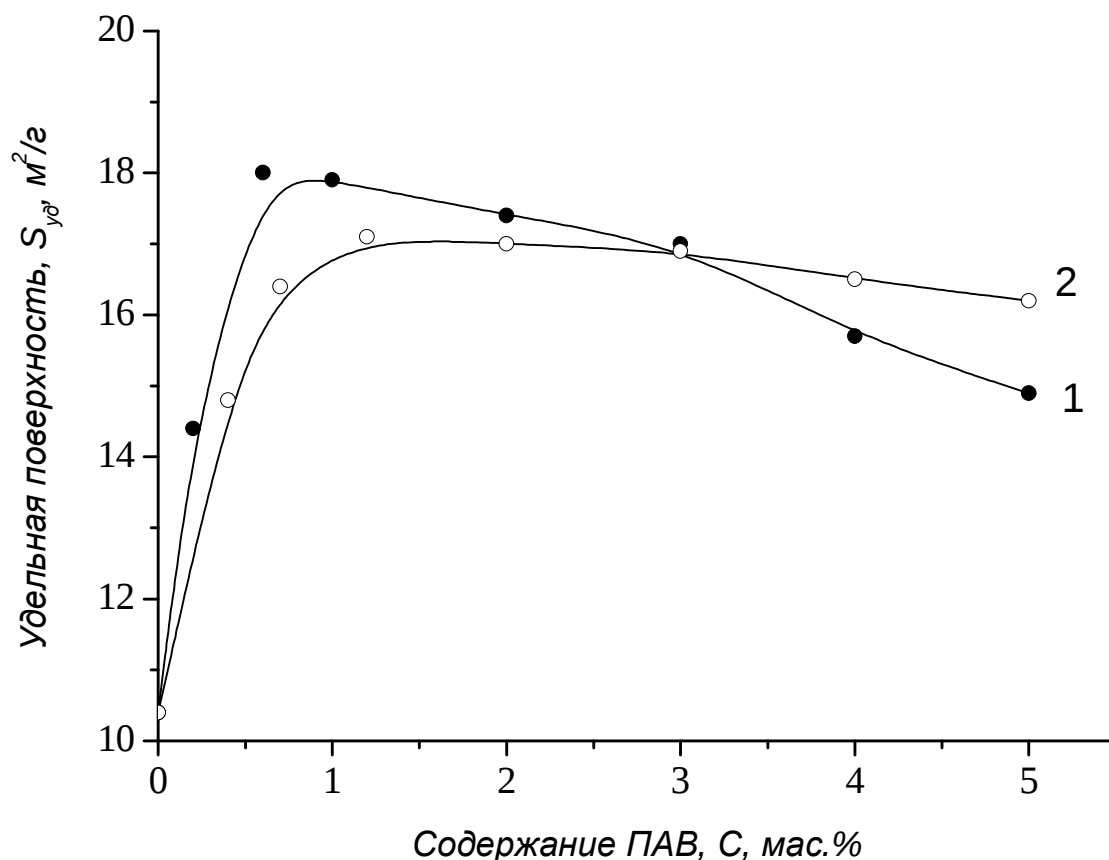


Рис. 15. Влияние содержания полимеров на удельную поверхность гранул серопоглотителя на основе ZnO. Тип ПАВ: 1 — карбоксиметилцеллюлоза; 2 — поливиниловый спирт.

Введение в формовочную массу на основе ZnO оксида магния приводит к тому, что на зависимости механической прочности от состава сорбента наблюдается ярко выраженный максимум (рис. 16). Появление максимума связано с

тем, что при гидратации системы $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ образуется химическое соединение $\text{ZnO} \cdot n\text{MgO} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, что и придаёт гранулам повышенную механическую прочность.

Эти результаты согласуются с данными работы [25]. Результаты термogravиметрических исследований показывают, что степень гидратации оксида магния уменьшается с увеличением добавки оксида цинка. Для системы, содержащей 10 мас.% ZnO , степень гидратации составляет 84 %, а для системы, содержащей 50 мас.% ZnO — 70 %. Обнаружено появление в процессе гидратации соединения $\text{ZnO} \cdot 4\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, после механической обработки в вибромельнице смеси $\text{ZnO} - \text{MgO}$ (массовое соотношение 1:1) с последующей гидратацией в воде на рентгенограммах присутствуют рефлексы, нехарактерные для индивидуальных оксидов [18]. Именно по этой причине зависимость механической прочности системы имеет экстремум в области содержания оксида цинка 20...50 мас.%.

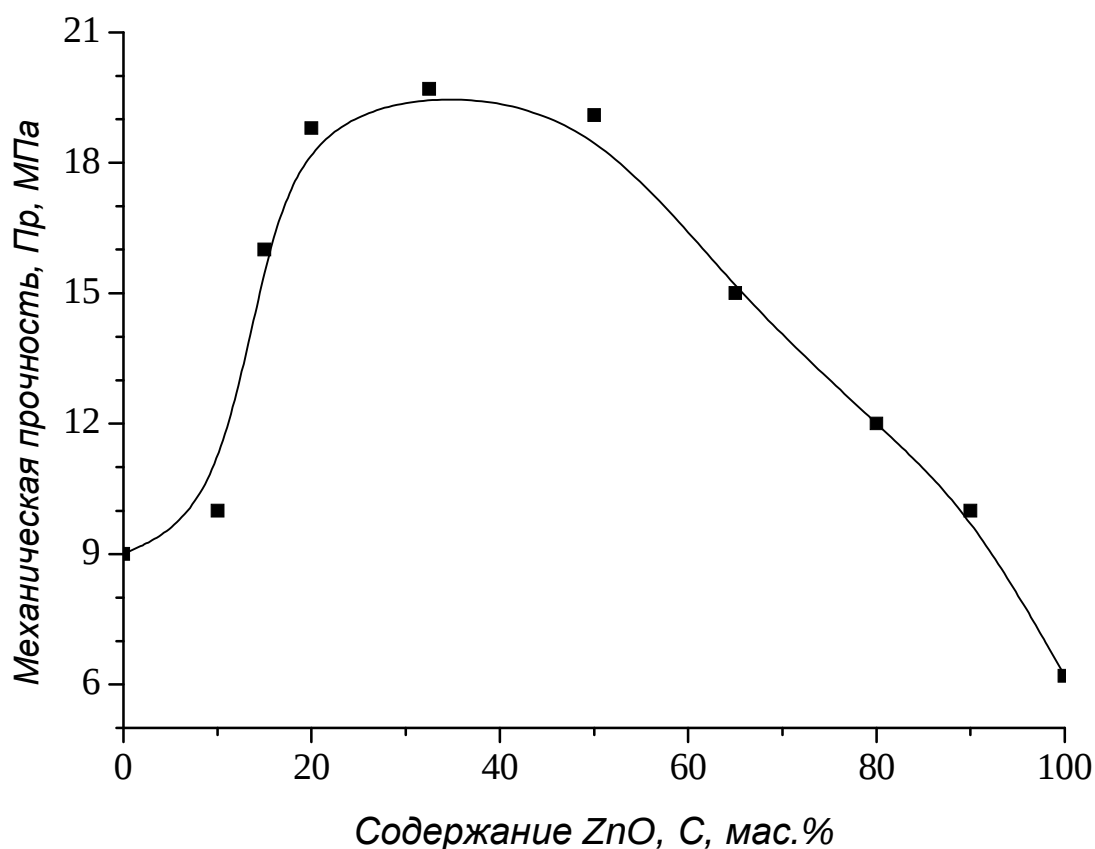


Рис. 16. Зависимость механической прочности системы $\text{MgO} - \text{ZnO}$ от состава.

Испытания физико-химических характеристик образцов, полученных различными способами, показали, что введение оксида магния в систему ZnO – раствор поливинилового спирта позволяет увеличить механическую прочность гранул с 10 до 14 МПа (табл. 3).

Особо следует остановиться на добавке оксида алюминия. Эта добавка незначительно (до 12 МПа) повышает механическую прочность гранул (табл. 3) и более чем в 2 раза (с 32 до 76 %) активность поглотителя, установленную по степени превращения этилмеркаптана в H_2S и углеводороды [11, 26-28]. Сравнение пористой структуры поглотителей, полученных в формованном виде, с таблетированным поглотителем ГИАП-10 показывает, что последний имеет монодисперсную пористую структуру с преимущественным радиусом пор 3...30 нм. Экструдированные образцы имеют полидисперсную структуру. Наряду с мелкими порами до 50 нм у них имеются крупные транспортные поры радиусом 150...500 нм. За счёт появления крупных пор общая пористость поглотителя возрастает на 20...25 %, что в свою очередь вызывает увеличение статической сероёмкости с 22 до 26...29 % [18, 29-31].

Таблица 3.

Характеристика поглотителей сернистых соединений

Наименование	Состав, мас. %			Механическая прочность, P_p , МПа	Пористость, ϵ , об. %	Доля крупных пор более 100 нм, %
	ZnO	MgO	Al ₂ O ₃			
Таблетированный	100	—	—	16,0	35...38	—
Экструдированный	100	—	—	10,0	58	20
Экструдированный	95	5	—	14,0	59	22
Экструдированный	90	—	10	12,0	60	24

В работе [17] была показана однозначная взаимосвязь между влажностью формовочной массы ϕ и её пластической прочностью P_m . Отметим, что затраты времени на определение P_m гораздо меньше, чем на определение ϕ . Были изучены зависимости механической прочности и общей пористости серопоглотителя от пластической прочности формовочной массы, подаваемой на экструзию [17, 18]. Экспериментальные данные показывают (рис. 17), что эти зависимости антибатны. Максимальное изменение механической прочности и общей пористости заканчивается при достижении массой величины P_m значения $(0,1...1,0) \cdot 10^4$ Па. Поэтому в данном случае указанный интервал значений пластической прочности является оптимальным для получения прочного и пористого серопоглотителя. Важной особенностью является и то, что этот интервал совпадает с точкой перегиба на зависимости $P_m = f(\phi)$ [17], характеризующую критическую концентрацию структурообразования. В оптимальных условиях в массе отсутствует избыточная, иммобилизованная влага, и в то же время её достаточно для полного развития гидратных оболочек, обеспечивающих хорошую

формуемость. Именно благодаря этому прочность поглотителя, приготовленного из такой массы, составляет 8,0...8,5 МПа, а пористость 59...62 об.%. Как и следовало ожидать, поглотитель, полученный из массы с $P_m < 0,5 \cdot 10^4$ Па (то есть с избыточной влажностью), имеет пониженную механическую прочность (около 3 МПа) и высокую пористость (до 68 об.%). Напротив, увеличение пластической прочности массы сверх оптимального значения (то есть при недостатке дисперсионной среды) приводит к росту механической прочности при одновременном уменьшении пористости.

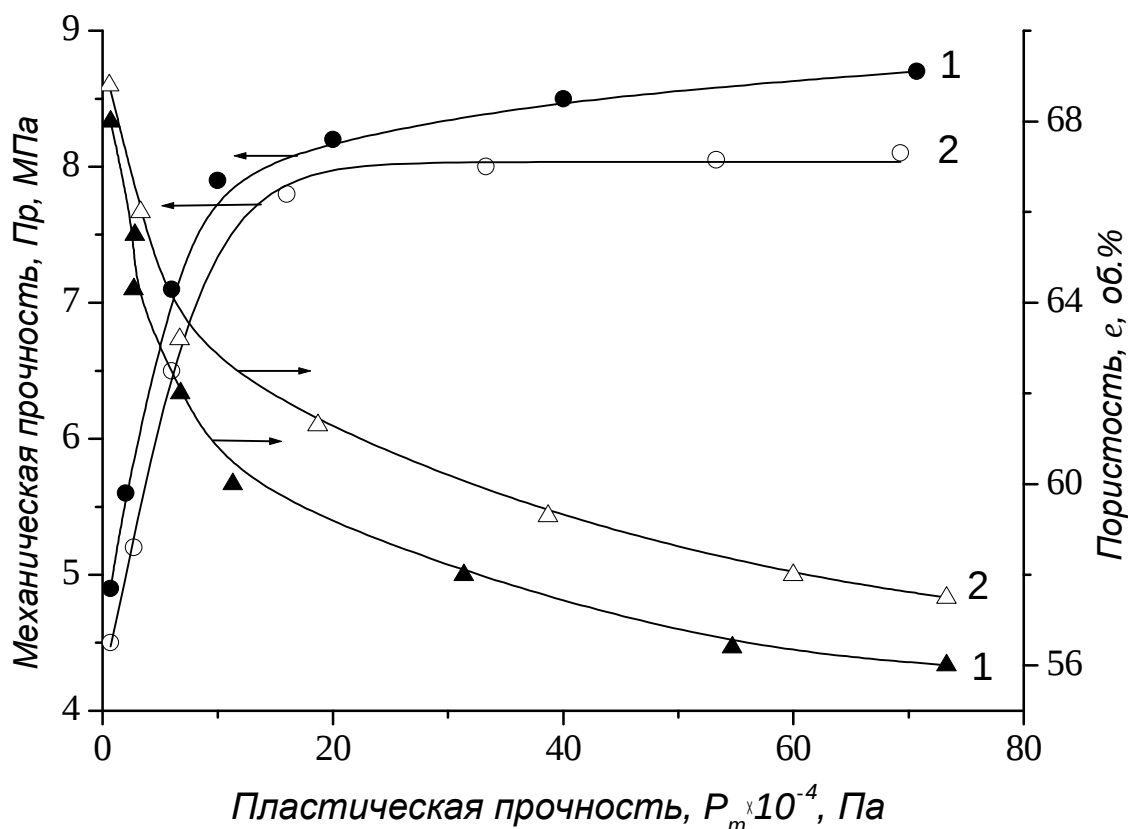


Рис. 17. Зависимости механической прочности и пористости серопоглотителя на основе ZnO от пластической прочности формовочной массы при экструзии. Добавки ПАВ в дисперсионную среду: 1 — карбоксиметилцеллюлоза; 2 — поливиниловый спирт.

В работе [17] были представлены и обужены зависимости механической прочности ряда катализаторных масс от скорости экструзии. Был сделан вывод, что зависимости $Pr=f(v)$ имеют нелинейный и, более того, зачастую экстремальный характер. На рисунке 18 представлены изменения механической прочности и объёма пор сорбента на основе ZnO от критерия Вайсенберга ($We = \Theta v/R$). Представленные данные показывают, что значения механической прочности имеют максимум, а значения объёма пор — минимум. Причём, все экстремумы приходятся на интервал значений We 200...300.

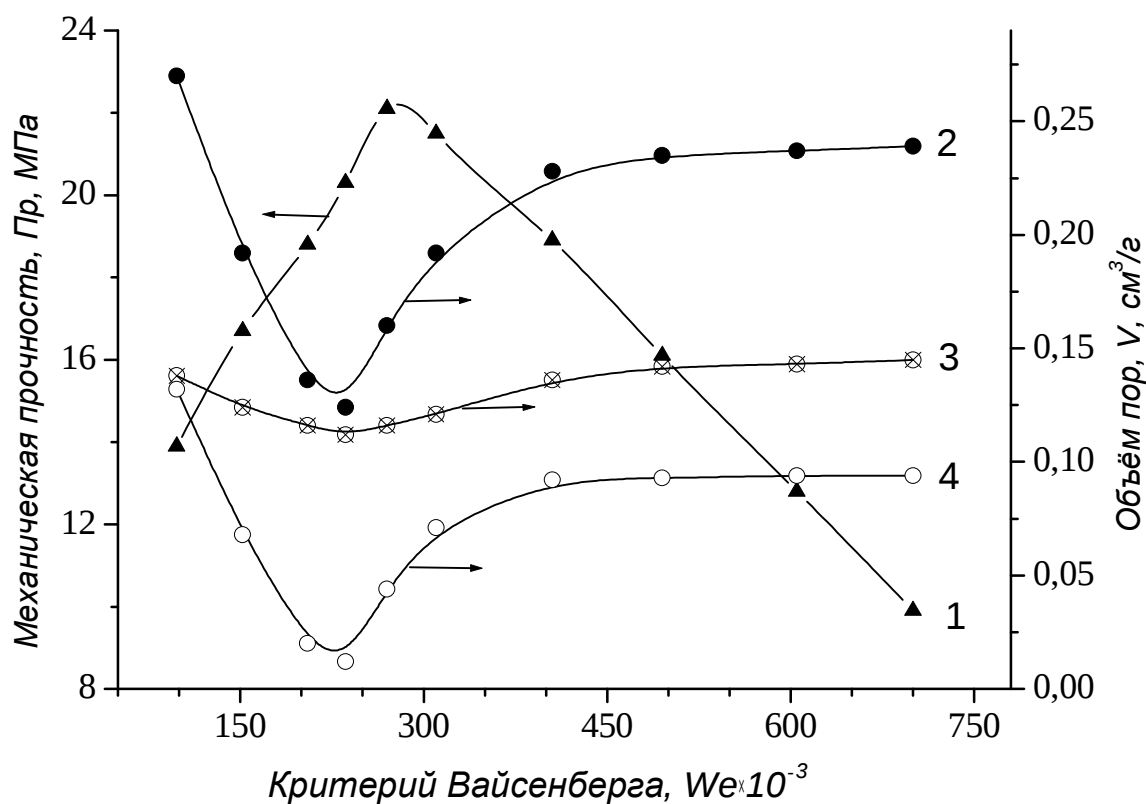


Рис. 18. Зависимости механической прочности и объёма пор от критерия Вайсенберга для образцов поглотителя на основе ZnO.

Антибатный характер рассматриваемых зависимостей вполне закономерен, о чём подробно говорилось выше. Более интересным представляется вопрос появления экстремумов. При расчёте We используется значение периода релаксации Θ , которое является отношением наибольшей пластической вязкости η_1 к предельному напряжению сдвига P_{kl} . То есть параметр Θ характеризует развитие пластических деформаций. При небольших значениях скорости экструзии, а соответственно, и критерия Вайсенберга (до 200) пластические деформации (которые, собственно, и определяют возможность течения как такового) успевают развиваться в полной мере, обеспечивая отсутствие разрывов сплошности. Более высокая скорость экструзии требует повышения напряжения формования. Это естественным образом ведёт к уплотнению массы, что проявляется в уменьшении расстояния между частицами. Этот процесс и даёт увеличение механической прочности при снижении объёма пор сформованных гранул. При более высоких скоростях течения массы через фильеру процесс развития пластических деформаций не успевает завершиться, что в итоге и приводит к появлению дефектов, которые после выхода экструдата из канала фильеры (то есть при напряжении сдвига равном нулю) как бы «замораживаются». Результатом этого является падение механической прочности, но объём пор увеличивается. Таким образом, зная оптимальные значения критерия Вай-

сенберга We для данной формовочной массы можно выбрать оптимальную скорость экструзии при заданной геометрии фильеры.

Ещё одной особенностью зависимостей объёма пор от критерия Вайсенберга является то, что скорость экструзии в гораздо большей степени влияет на изменение объёма открытых пор (рис. 18). Характер изменения объёма открытых пор во многом определяет изменение общей пористости. По всей вероятности, это связано с тем, что скорость течения формовочной массы в центре канала существенно выше, чем в пристеночном слое [17]. Связывая это с процессом развития пластических деформаций, можно предположить, что дефектность структуры в центре гранулы, где скорость течения максимальная, будет выше, чем на периферии. Пористость же периферийных участков определяет открытую пористость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода / Пер. с англ. под ред. В.П. Семенова. – Л.: Химия, 1973. –248 с.
2. Справочник азотчика / Под ред. Е.Я. Мельникова. –М.: Химия, 1986. –512 с.
3. Ганз, С.Н. Очистка промышленных газов. –Днепропетровск: Промінь, 1977. –118 с.
4. Семёнова, Т.А. Очистка технологических газов/ Т.А. Семёнова, И.П. Лейтес, Ю.В. Аксельрод. – М.: Химия, 1968. –392 с.
5. Тарасевич, Ю.И. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – Л.: Наука, 1978. –186 с.
6. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Линсена Б.Г. –М.: Мир, 1973. –653 с.
7. Стайлз, Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. – М.: Химия, 1991. –240 с.
8. Uzugi ,K. Pore structure of zincoxide prepared from the basic zinc carbonate / K. Uzugi , Н. Tamia // J. Chem. Soc. Japan. –1965. –V. 86, No 7. –Р. 699-704.
9. Бруй, О.Н. Исследование распределения сернистых соединений в зерне поглотителя радиоизотопным методом/ О.Н. Бруй, Ю.В. Фурмер, С.П. Сергеев// Труды ГИАП. –1977. –Вып. 43. –С. 3-10.
10. Ильин А.П., Кириллов И.П., Широков Ю.Г. Использование методов физико-химической механики в технологии катализаторов конверсии окиси углерода с водяным паром // Вопросы кинетики и катализа. Иваново: 1978. С. 110-114.
11. Ильин, А.П. Выбор оптимальных условий приготовления формованного катализатора-хемосорбента на основе оксидов цинка и алюминия/ А.П. Ильин, И.П. Кириллов, Ю.Г. Широков// Изв. вузов, сер. Химия и хим. техн-гия. –1979. –Т. 22, вып. 2. –С. 246-248.
12. Широков Ю.Г., Ильин А.П., Кириллов И.П. и др. Влияние механохимической обработки высоконцентрированной суспензии окиси цинка на каче-

- ство формованных серопоглотителей // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52, вып. 6. С. 1228-1233.
13. Ильин А.П., Широков Ю.Г., Смирнов В.А. Адсорбция карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта на оксидах металлов // Изв. вузов, сер. Химия и хим. техн-гия. 1982. Т. 25, вып. 4. С. 452-455.
 14. Липатов, Ю.С. О некоторых закономерностях адсорбции макромолекул из растворов/ Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева // Колоидн. журн. –1965. –Т. 27, № 2. –С. 217-223.
 15. Silberberg, A. The adsorbition of flexible macromolecules. I. The isolated macromolecules at a plane interface // J. Phys. Chem. –1962. –V. 66, № 10. –P.1872-1884.
 16. Silberberg, A. The adsorbition of flexible macromolecules. IV. Effect of solvent-solute interactions, solute interactions, solute concentration and molecular weight // J. Phys. Chem. –1968. –V. 68, № 12. –P. 2835-2851.
 17. Ильин, А.П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов / А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев. –Иваново: ИГХТУ, 2004. –316 с.
 18. Ильин, А.П. Разработка научных основ и технологии формованных катализаторов и сорбентов: Дисс. ... докт. техн. наук: 05.17.01. Иваново, 1995.– 356 с.
 19. Арипов, Э.А. Управление структурообразованием минеральных дисперсий с применением водорастворимых полимеров поверхностноактивных веществ/ Э.А. Арипов, Ф.Л. Глекель, С.С. Хомраев // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. –1989. –Т. 34, вып. 5. –С. 219-225.
 20. Круглицкий, Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых материалов. –Киев: Наукова думка, 1968. –244 с.
 21. Круглицкий, Н.Н. Основы физико-химической механики. 1 часть. –Киев: Вища школа, 1975. –268 с.
 22. Круглицкий, Н.Н. Основы физико-химической механики. 2 часть. –Киев: Вища школа, 1976. –208 с.
 23. Ильин, А.П. Изучение структурно-механических свойств и формуемости серопоглотительных масс на основе оксидов цинка / А.П. Ильин, Ю.Г. Широков, Л.И. Тительман // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн-гия. – 1984. –Т. 27, вып. 1. –С. 78-80.
 24. Иконников, В.Г. Управление механической прочностью гранулированных поглотителей сернистых соединений /В.Г. Иконников, Л.И. Тительман, Ю.Г. Широков, И.П. Кириллов// В сб.: Научные основы приготовления катализаторов. –Новосибирск: Наука, 1983. –С. 130-131.
 25. Смирнов, Н.Н. Кинетика гидратации магния в воде и аммиачно-карбонатных растворах/ Н.Н.Смирнов, А.П.Ильин, Ю.Г.Широков // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн-гия. –1992. –Т. 35, вып. 4. –С. 87-92.
 26. А.с. № 1235522 СССР. Способ приготовления катализатора для гидрирования сероорганических соединений в газах / Широков Ю.Г., Ильин А.П., Румянцев Е.М. и др. 1986. Бюл. №21.

27. Ильин, А.П. Механизм формирования оксидного катализатора очистки газов от сернистых соединений / А.П. Ильин, Ю.Г. Широков, Н.Н. Смирнов // В. сб.: Каталитическая очистка газов. –Тбилиси, 1989. –С. 181-184.
28. Данцинг, Г.А. Каталитическая и хемосорбционная очистка углеводородных газов от сернистых соединений. –М.: НИИТЭХИМ, 1979. – 66 с.
29. Конторович, С.И. Влияние дисперсности и твёрдости частиц на прочность пористых структур, получаемых прессованием / С.И. Конторович, Ж.Г. Маликова, Е.А. Шабанова, Е.Д. Щукин// Физика и химия обработки материалов. –1968. –№ 6. –С. 105-110.
30. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость/ С. Грег, К. Синг.– М.: Мир, 1984. –306 с.
31. Комаров, В.С. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов/ В.С. Комаров, И.Б. Дубницкая.– Минск: Наука и техника, 1981. –336 с.

ФОРМОВОЧНЫЕ МАССЫ ДЛЯ ЭКСТРУЗИИ. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ

В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин, С.М. Грудцин

В работе [1] было показано, что для полного описания свойств формовочных масс необходим достаточно большой набор самых различных параметров (это могут быть значения вязкости в определённых режимах, пластичность, эластичность, период релаксации, индекс течения, критерий формования и т.д.). Эти параметры, как правило, напрямую связаны с другими характеристиками массы. Как показывает опыт работы с самыми разнообразными системами, зачастую важно не абсолютные значения тех или иных величин, а их соотношение с другими параметрами формовочной массы. В качестве примеров здесь можно привести период релаксации, который является отношением наибольшей пластической вязкости и равновесного модуля, соотношение различных видов деформаций, где само название указывает на относительность величин. Таким образом, необходимо определить, во-первых, какие параметры формовочной массы можно выделить в качестве критерия формуемости и, естественно, какие значения этих критериев являются оптимальными для экструзии катализаторов и сорбентов заданной геометрической формы. Априори можно утверждать, что диапазон оптимальных значений будет существенно различаться для получения, например, цилиндрических гранул и блоков сотовой структуры. В последнем случае требования к формовочным массам будут более жёсткие.

Каким требованиям должна отвечать формовочная масса? Здесь можно выделить следующие критерии:

- 1) в массе должны достаточно легко развиваться пластические деформации; другими словами, масса должна в процессе продавливания через фильеру в точности принять заданную форму;

2) после выхода из фильеры экструдат должен сохранить приданную форму без видимых дефектов (например, сминания) и быть пригодным для проведения последующих технологических операций (транспортировка, провяливание и сушка и т.д.);

3) сформованное изделие не должно иметь макродефектов, снижающих его механическую прочность и ухудшающих товарный вид готовых катализаторов и сорбентов;

4) в процессе сушки и прокаливания (последнее часто необходимо для получения необходимой прочности или фазового состава катализаторов и сорбентов) не должны возникать дефекты, такие как искривление экструдата, его растрескивание, которое очень часто возникает при прокаливании в результате фазовых переходов, связанных с изменением объема элементарной ячейки и, соответственно, линейной усадкой (например, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и протекания твёрдофазных реакций (например, дегидратация гидроксидов или алюмосиликатов, синтез новых соединений), что также сопровождается усадкой изделий.

Перечисленные выше требования тесно взаимосвязаны между собой и, в тоже время, являются противоречивыми. Возьмём, к примеру, прочность коагуляционной структуры. Для того, чтобы формовочная масса в процессе экструзии принимала заданную форму величину этого параметра желательно иметь небольшой, поскольку требуется гораздо меньшее внешнее напряжение и, как следствие, меньшие затраты энергии для формовки изделия. В тоже время после выхода из фильеры масса, обладающая недостаточно прочной коагуляционной структурой, легко деформируется под действием собственного веса, что, естественно, не допустимо. Другой аспект проблемы экструзионного формования заключается в том, что при прохождении массы через формовочную машину она подвергается воздействию довольно значительных внешних механических напряжений, создаваемых шнеком или поршнем. Поскольку все формовочные массы являются неньютоновскими жидкостями, то под действием внешних усилий могут резко изменяться реологические свойства, в частности, эффективная вязкость. И здесь вопрос заключается в том, что даже если формовочная масса изначально обладала прочной коагуляционной структурой (которая в процессе экструзии в той или мере разрушается) насколько быстро это первоначальная структура восстанавливается, чтобы обеспечить сохранение полученной формы экструдата на выходе из фильеры.

Эти немногочисленные примеры показывают, насколько сложна и многогранна проблема оптимизации свойств формовочных масс.

В работах [2-4] подробно рассмотрена потенциальная кривая взаимодействия двух частиц дисперсной фазы. Там же отмечено, что на этой кривой имеются два энергетических минимума, в которых фиксируются частицы дисперсной системы. Кроме того, были даны модельные представления о состояниях дисперсионной среды (в частности, воды).

Обратимся к зависимости пластической прочности P_m от содержания твёрдой фазы на примере суспензии на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1).

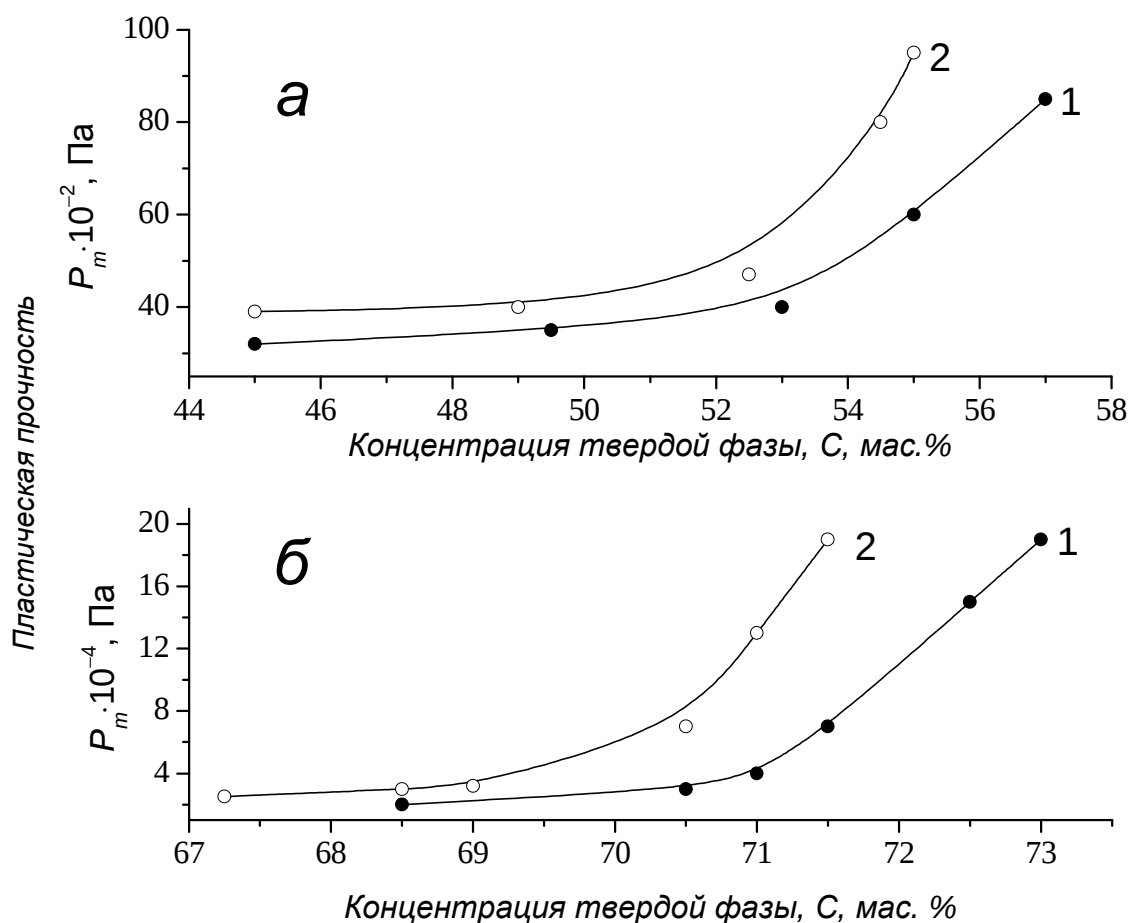


Рис. 1. Зависимость пластической прочности от содержания твёрдой фазы в суспензиях на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 1 — без ПАВ; 2 — содержание поливинилового спирта, мг/г: а — 3, б — 6.

На зависимости $P_m = f(C_{\text{тв.ф}})$ имеются две точки перегиба, соответствующие критическим концентрациям структурообразования. Первая точка (концентрация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \sim 53$ мас.%) отвечает образованию слабых коагуляционных контактов с фиксацией частиц во втором потенциальном минимуме [5]. В этом случае в системе присутствует только кинетически связанная вода (адсорбционная, осмотическая и капиллярная), причём количество этой воды является для данной системы максимальным, и дальнейшее повышение влажности (что равнозначно уменьшению концентрации твёрдой фазы) приведёт к появлению кинетически свободной воды.

Рассмотрим, какое значение имеет эта критическая концентрация для экструзионной технологии. Известно, что при получении формованных катализаторов и сорбентов очень часто используется предварительное диспергирование исходного сырья [6], и при этом применяют как сухое, так и мокрое (чаще всего в водной среде) измельчение. В данном случае нас интересует второе. На рисунке 2 представлено содержание крупной фракции в суспензиях в зависимости

от концентрации твёрдой фазы после диспергирования. На всех кривых наблюдаются минимумы, то есть случай, когда измельчение наиболее эффективно. Для суспензии на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ этот минимум приходится на концентрацию примерно 52 мас.%. Если сравнить эту величину с концентрацией образования малопрочной коагуляционной структуры (рис. 1), то становится ясно, что оптимальная концентрация для проведения процесса мокрого измельчения является концентрация фиксации частиц во втором энергетическом минимуме. Отметим, что эта оптимальная концентрация будет существенно зависеть от природы твёрдой фазы. Так, для суспензии на основе ZnO эта величина составляет ~50 мас.%, а для суспензии на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — приблизительно 38 мас.%. Это, прежде всего, связано с характером взаимодействия в системе твёрдая фаза – жидкость, в частности, с физико-химическими свойствами поверхности частиц твёрдой фазы, которые играют определяющую роль в образовании адсорбционного и осмотического слоёв вокруг частицы. Другой важный фактор, определяющий количество связанной воды, — это величина удельной поверхности дисперсной фазы.

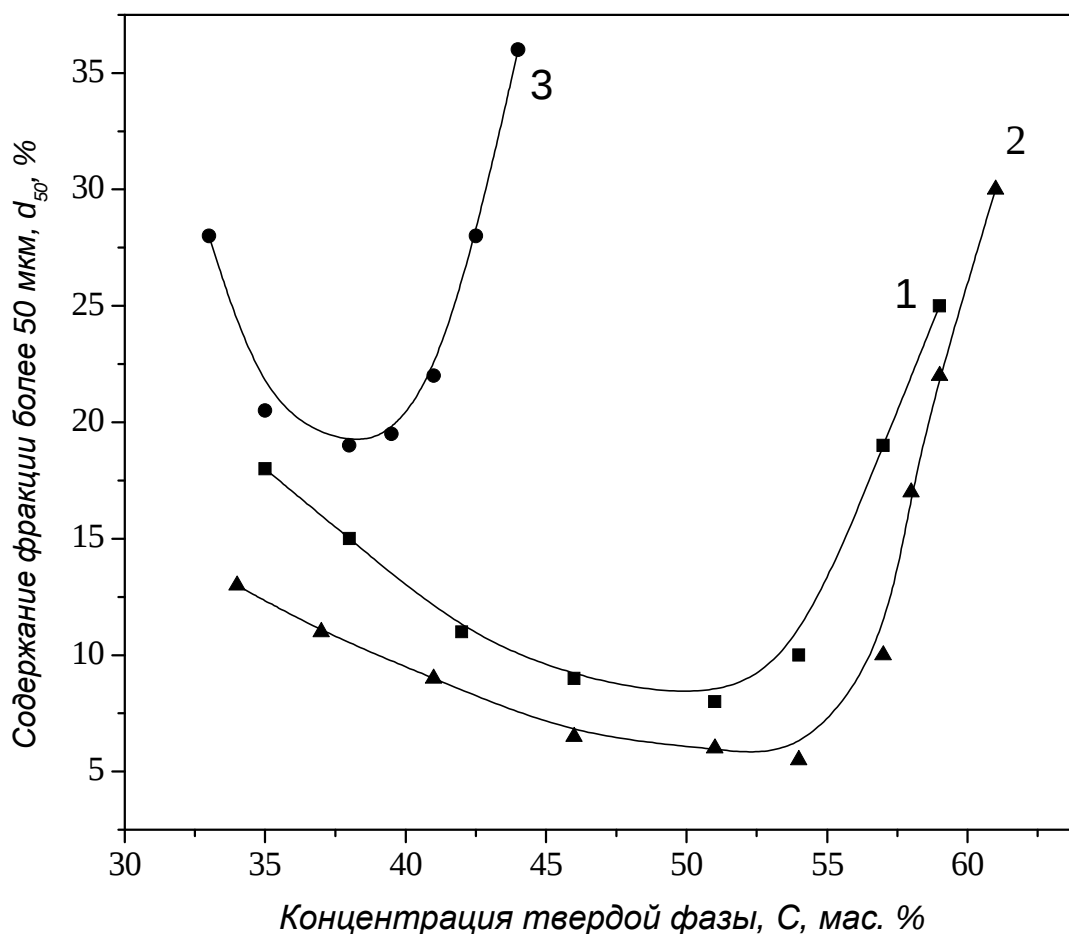


Рис. 2. Зависимость содержания частиц диаметром более 50 мкм от концентрации твёрдой фазы при измельчении в дезинтеграторе с импеллером в 2 %-ом растворе поливинилового спирта. 1 — ZnO ; 2 — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 3 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Другой перегиб на кривых $P_m = f(C_{тв.ф})$ (рис. 1, б) отвечает фиксации частиц твёрдой фазы в первом энергетическом минимуме [5-7], то есть образованию прочной коагуляционной структуры. В этом случае в системе присутствует только адсорбционно связанная вода [8]. На зависимостях пластической прочности от концентрации твёрдой фазы можно условно выделить два прямолинейных участка. Первый более крутой отвечает тому состоянию системы, когда количества воды не достаточно для образования адсорбционного слоя, который бы полностью покрывал всю поверхность частиц. В результате этого возможны непосредственные контакты между частицами твёрдой фазы, что, собственно, и обуславливает довольно высокие значения пластической прочности. Второй пологий участок отвечает тому состоянию суспензии, когда в ней кроме адсорбционной воды появляется осмотическая и капиллярная, а также, возможно, и иммобилизованная. Следовательно, этот перегиб на зависимости пластической прочности от содержания твёрдой фазы отвечает тому состоянию системы, когда все частицы полностью покрыты адсорбционным слоем, и в тоже время отсутствуют другие формы воды [5, 8, 9].

Как показали экспериментальные исследования [7], значение оптимальной формовочной влажности лежит на крутой ветви непосредственно вблизи точки перегиба, то есть когда образуется прочная коагуляционная структура, и частицы твёрдой фазы практически полностью покрыты адсорбционным слоем. Недостаток дисперсионной среды ведёт к хрупкому разрушению экструдата, а её избыток — к излишней текучести и невозможности сохранить форму изделия после выхода из фильеры. Для суспензии на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ это значение составляет примерно 70 мас.%, что соответствует влажности 30 мас.%.

Оптимальная формовочная влажность существенным образом зависит от физико-химических свойств поверхности частиц, а именно, от лиофильности и адсорбционной способности, а также величины удельной поверхности дисперсной фазы. Немаловажное значение играют и химические свойства дисперсионной среды. Этот тезис проиллюстрирован на рисунке 3. Так для носителя катализатора ГИАП-3 (Al_2O_3 – 20 %-ая азотная кислота) оптимальная формовочная влажность составляет 22...23 мас.%, в тоже время для системы Al_2O_3 – водный раствор поливинилового спирта это значение увеличивается до 28...29 мас.%. Для серопоглотителя ГИАП-ПС (ZnO – вода) оптимальная формовочная влажность будет составлять порядка 31...32 мас.%, а для катализатора ИК-1-6 (SiO_2 – H_2SO_4 – V_2O_5) — примерно 37...38 мас.%.

На значение оптимальной формовочной влажности также оказывает влияние тип добавки ПАВ [10, 11]. На рисунке 4 приведены зависимости пластической прочности формовочных масс на основе диоксида титана от влажности. Хорошо видно, что при введении в суспензию различных ПАВ оптимальная формовочная влажность существенно изменяется и для представленных систем лежит в диапазоне 22...29 мас.%. Это связано с тем, что молекулы ПАВ участвуют в образовании коагуляционной структуры, и адсорбционный слой на поверхности частиц твёрдой фазы кроме молекул воды будет содержать молекулы ПАВ. В свою очередь, адсорбированные молекулы ПАВ существенным

образом изменяют физико-химические свойства поверхности частиц, что естественным образом повлечёт за собой количественные изменения в содержании воды в адсорбционном слое.

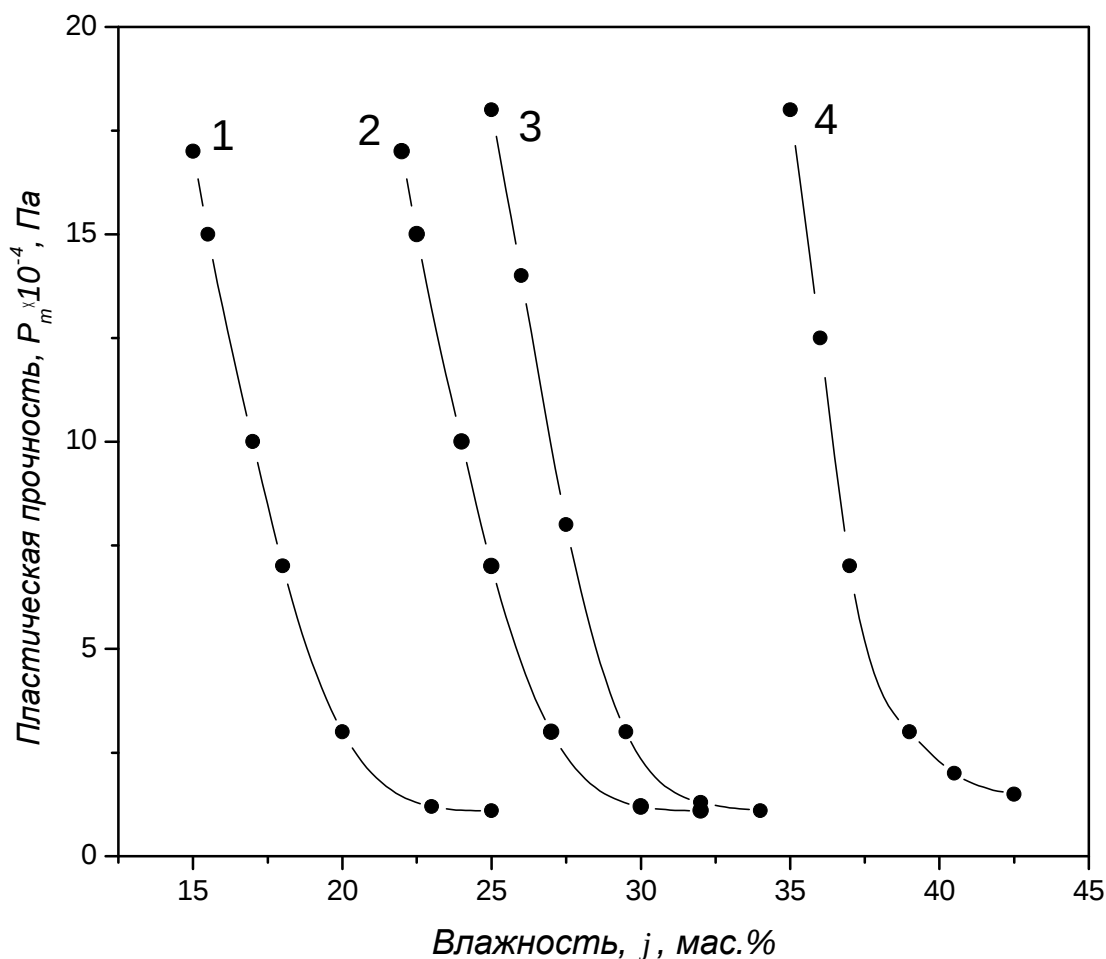


Рис. 3. Зависимость пластической прочности формовочных масс от влажности. 1 — носитель ГИАП-3; 2 — носитель на основе глинозёма с добавкой поливинилового спирта; 3 — серопоглотитель ГИАП-ПС; 4 — катализатор ИК-1-6.

Для контроля процесса формования на экструдерах изделий из высоконаполненных паст необходим показатель, увязывающий давление формования P_ϕ с параметрами, характеризующими свойства формовочных масс. Такой показатель формуемости паст при экструзии предложен в работах В.С. Фадеевой [12-14] и назван коэффициентом формуемости. Этот коэффициент определяется по результатам испытания на штампе постоянного сечения. По значению R_ϕ , определённом для каких-либо конкретных условий, пасты можно условно разделить следующим образом (табл. 1).

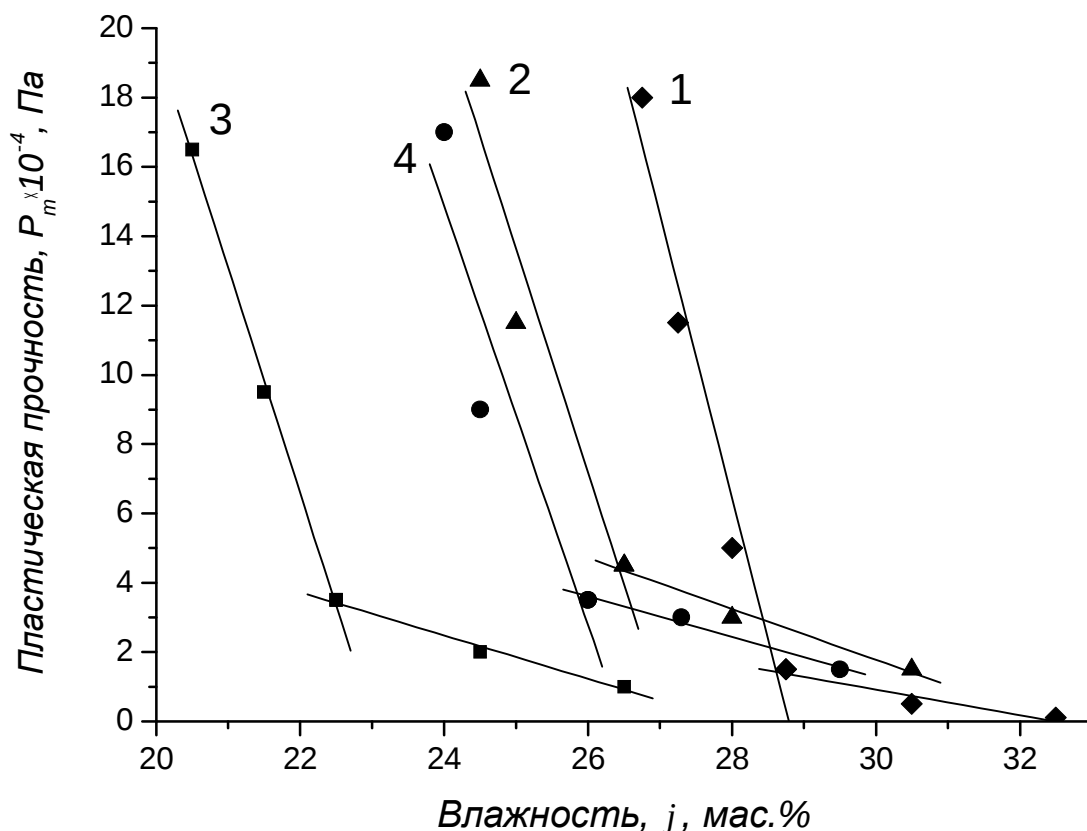


Рис. 4. Зависимость пластической прочности суспензий на основе TiO_2 от влажности. Добавки ПАВ: 1 — поливиниловый спирт; 2 — полиэтиленоксид; 3 — метилцеллюлоза; 4 — карбоксиметилцеллюлоза.

Таблица 1.

Деление формовочных масс по формуемости

Категория паст по формуемости	Значения R_ϕ	Характеристика формуемости пасты в экструдере
Класс Ф	$\pm 0,5$	Хорошая
Класс С	$< \pm 1$	Средняя
Класс П	$> \pm 1$	Плохая

Большие отрицательные значения R_ϕ свидетельствуют о том, что приложенное напряжение для данной пасты недостаточно: низка температура, много инертного наполнителя (отошающей добавки) или мало пластификатора. Напряжение формования можно повысить за счёт скорости питания экструдера, увеличения сопротивления формующего канала, изменения реологических свойств пасты и, в пределах возможного, понижения температуры процесса.

Большие положительные значения R_ϕ показывают, что паста обладает излишней пластичностью для данного напряжения формования: велика темпера-

тура, много пластификатора, мало инертного наполнителя. Следует либо изменить характеристики самой пасты, либо снизить напряжение формования за счёт изменения скорости питания экструдера, уменьшения сопротивления звеньев формирующего канала или введения большего количества отощающей добавки.

Для формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов выше указанный метод определения оптимальных свойств был применён в работах [6, 13-15] на системах на основе оксидов цинка, алюминия, кальция, а также их соединений. Было установлено, что критерий формуемости R_ϕ может быть использован (хотя и ограниченно) для характеристики пригодности к экструзии не только керамических, но и других паст. Достоинство этого метода заключается в том, что сам процесс испытания массы на штампе постоянного сечения занимает достаточно мало времени. Временной фактор при исследовании свойств формовочных масс имеет особенное значение, когда мы имеем дело с системами, которые быстро кристаллизуются в водной среде (гидравлическое твердение). К таким системам относятся, например, катализаторы и сорбенты, в состав которых входят алюминаты кальция (высокоглинозёмистый цемент) или натрия, период индукции (время начала образования кристаллизационных связей) у которых составляет менее одного часа.

Однако, при всех достоинствах метода вдавливания штампа постоянного сечения и расчёта по этим результатам критерия формуемости R_ϕ , как показателя определяющего пригодность массы к экструзии, он не является универсальным и имеет ряд недостатков. Так, нами были получены формовочные массы на основе метатитановой кислоты (H_2TiO_3) и глинозёма (Al_2O_3), которые имели критерий формуемости 2,58 и 1,55, то есть согласно классификации, данной в таблице 1, эти массы по формуемости относятся к категории «плохая». Тем не менее, из указанных масс были сформованы блоки сотовой структуры, не говоря уже о более простых формах (цилиндр, кольцо). Это вполне объяснимо, если более детально проанализировать сам метод определения свойств паст с использованием штампа постоянного сечения.

Серьёзным недостатком этого метода является то, что в расчёт всех параметров не входит такой важный показатель, как скорость развития деформаций (или скорость сдвига). Другими словами, все измерения проводятся в статических условиях, хотя и при внешних нагрузках, качественно соответствующих нагрузкам в экструдере. В работе [1] было показано, что свойства формовочных масс существенным образом зависят от скорости развития деформаций. С другой стороны, в обсуждаемом методе ни коим образом не учитываются релаксационные эффекты, имеющие место в пастах, которые также как и скорость сдвига, связаны с временным фактором. Более того, критерий формуемости является эмпирической величиной. Для его теоретического обоснования не предлагается никакой математической модели. Таким образом, критерий формуемости R_ϕ не может рассматриваться как абсолютный показатель пригодности массы к экструзионному формованию.

Другим критерием пригодности формовочных масс к экструзии служит соотношение различных видов деформаций (быстрых и медленных эластических и пластических деформаций). Следует заметить, что этот показатель является одним из самых популярных у различных авторов, о чём говорит большое количество работ, посвящённых формованию, где используется этот критерий [5, 6, 10, 14, 16-20]. Однако до настоящего времени не существует единого мнения, какое соотношение деформаций оптимально, другими словами, к какому структурно-механическому типу должна принадлежать формовочная масса.

Так, например, в работах [16, 19] для экструзии рекомендуются формовочные массы, принадлежащие к I-му и особенно ко II-му структурно-механическим типам, то есть с преобладанием медленных эластических деформаций. Преимущественное развитие быстрых эластических деформаций (0-ой и III-ий структурно-механические типы) приводит к хрупкому разрушению экструдата, а массы со значительным развитием пластических деформаций (IV-ый и V-ый структурно-механические типы) проявляют (по мнению этих авторов) склонность к пластическому разрушению, в частности, свилеобразованию [19].

В работах [6, 21] для успешной экструзии предпочтение отдаётся формовочным массам с равномерным развитием всех видов деформаций и конкретно какие-либо структурно-механические типы не выделяются.

Попробуем более подробно разобраться в этой проблеме. С этой целью рассмотрим процесс экструзионного формования катализаторных масс, относящихся к различным структурно-механическим типам. Так, паста ZnO , полученная с использованием в качестве связующего водного раствора карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), относится к IV-му структурно-механическому типу с преобладанием пластических деформаций 75,6 %. Паста железохромового катализатора принадлежит к 0-му структурно-механическому типу и характеризуется преобладанием быстрых эластических деформаций 65,4 %. Система $Al_2O_3-HNO_3$, в свою очередь, относится к I-му структурно-механическому типу с преимущественным развитием медленных эластических деформаций 73,8 % [22].

Исследованиями установлено, что течение различных катализаторных масс сопровождается появлением двух видов дефектов, связанных с прохождением пасты через канал фильеры и проявляющихся непосредственно в зоне выхода жгута. Обнаружено, что системы с превалированием упруго-эластических свойств ($Fe_2O_3 - H_2CrO_4$, $Al_2O_3 - HNO_3$) при экструзионном формовании имеют на поверхности гранул сначала шероховатости, а при более высоких значениях скорости сдвига различные неоднородности и трещины. По этой причине механическая прочность гранул при достижении скорости формования более 10...12 мм/с начинает уменьшаться (рис. 5).

Системы с преимущественным развитием пластических свойств в процессе экструзии склонны к периодическому нарушению сплошности потока, его нерегулярности. Указанные явления для пасты оксида цинка обнаружены нами в интервале скоростей выхода жгута 10...18 мм/с. При этом механическая прочность гранул уменьшается с 6 до 2 МПа.

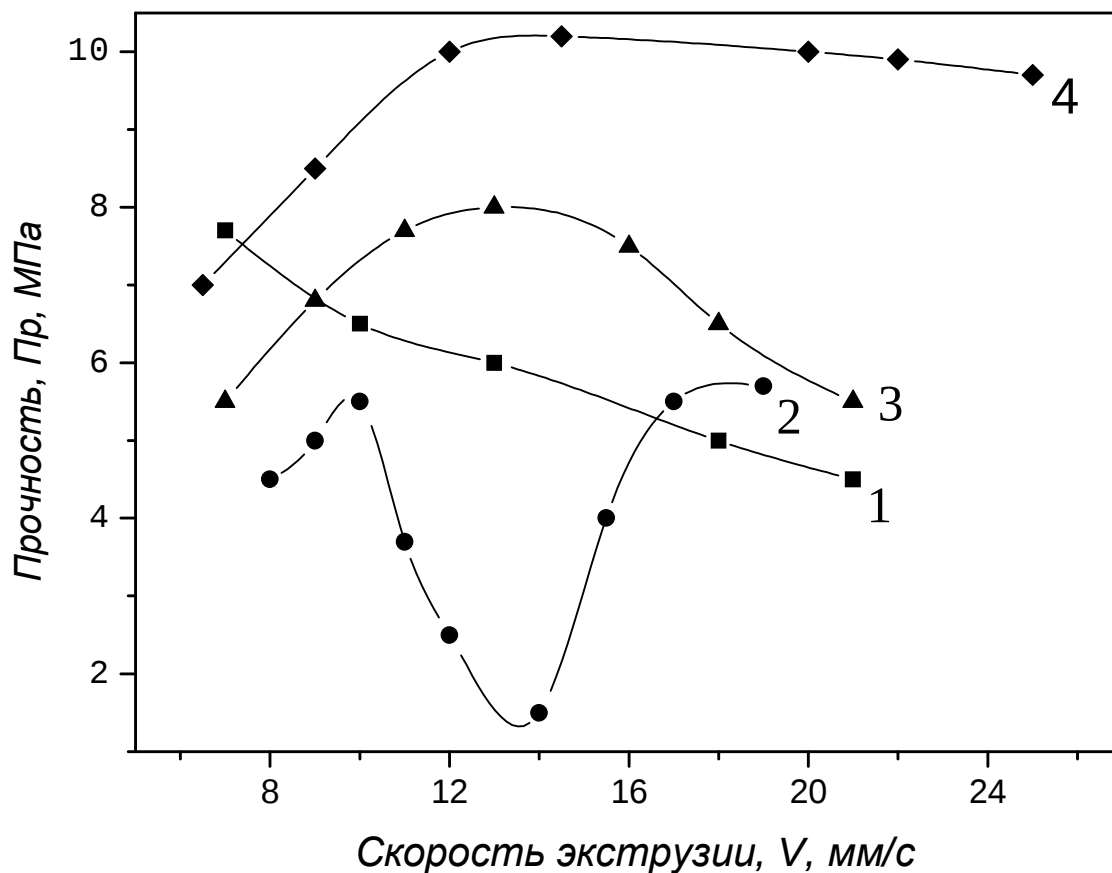


Рис. 5. Зависимость механической прочности гранул на раздавливание по торцу от скорости выхода жгута при формовании. 1 — система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3$ (преобладание эластических деформаций); 2 — система $\text{ZnO}(\text{ОКЦ}) - \text{ПАВ}$ (преобладание пластических деформаций); 3 — система $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4$ (преобладание упругих деформаций); 4 — система $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{ПАВ}$ (равномерное развитие деформаций).

Для устранения обнаруженных негативных процессов необходимо стремиться к равномерному развитию в катализаторных массах всех видов деформаций. Так, если рассмотренную нами ранее систему $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4$ подвергнуть диспергированию в присутствии небольших добавок карбоксиметилцеллюлозы, то это обеспечит достаточно равномерное развитие всех видов деформаций. У экструдатов, полученных таким образом, при различных скоростях формования отсутствуют дефекты, и по этой причине механическая прочность гранул остается постоянной.

Причины расхождения во мнениях разных авторов относительно выбора оптимального соотношения деформаций мы видим в следующем. Во-первых, это ограниченный круг исследованных систем. Во-вторых, что, пожалуй, является самым главным, какую форму изделия необходимо получить. Очевидно, что для экструзии катализаторов и сорбентов в виде цилиндров или в виде бло-

ков сотовой структуры требования к формовочным массам будут существенным образом отличаться. Поскольку во втором случае экструдат обладает достаточно сложной геометрической формой, то и требования к формовочным свойствам масс будут, соответственно жёстче.

Как показывает опыт работы, наиболее легко блоки сотовой структуры формуются из керамических масс, в частности, из ультрафарфоровой. Поэтому данную массу можно рассматривать как эталон и считать, что её свойства являются оптимальными для формования блоков сотовой структуры. Измерение структурно-механических свойств этой массы показало, что в ней наблюдается преимущественное развитие пластических деформаций, и она принадлежит IV-ому структурно-механическому типу (рис. 6).

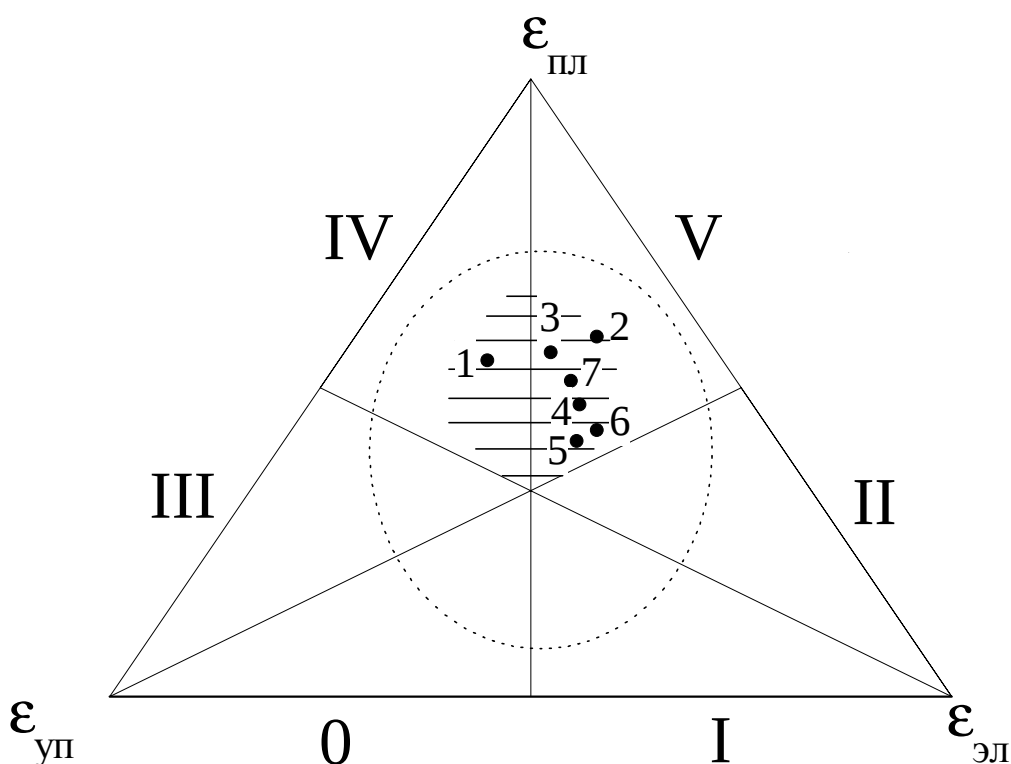


Рис. 6. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах. 1 — ультрафарфор; 2 — Al_2O_3 – парафин; 3 — Al_2O_3 – ПБС; 4 — TiO_2 – ПБС; 5 — TiO_2 – глина – ПЭО; 6 — TiO_2 – глина – ПБС; 7 — графит – КМЦ.

В работе [23] также отмечается, что для формования блоков сотовой структуры наиболее приемлемыми являются массы, принадлежащие IV-ому или V-ому структурно-механическим типам. Вместе с тем, массы с преобладанием медленных обратимых и быстрых обратимых деформаций авторы [24] не относят к массам, из которых возможно формование блоков. Наш опыт работы с различными массами также показывает, что для формования сотовых блоков наиболее подходящими являются массы с преимущественным развитием пластических деформаций 40...70 % и принадлежащие IV-ому или V-ому струк-

турно-механическим типам. Все вышесказанное позволило нам определить область соотношения деформаций, к которой должна принадлежать масса для формования блоков сотовой структуры. На рисунке 6 эта область выделена штриховкой.

Хорошо видно, что в выделенную область попадают все представленные образцы. Однако, для экструзии блоков сотовой структуры пригодна далеко не каждая масса. Так, сотовый блок удастся получить лишь из ультрафарфоровой массы, массы на основе Al_2O_3 с использованием парафина и массы на основе смеси TiO_2 и глины, где в качестве пластификатора использовался полиэтиленоксид. Следовательно, определённое соотношение деформаций является необходимым, но недостаточным условием для характеристики пригодности массы для формования.

Для экструзии цилиндрических гранул область оптимального развития деформаций будет гораздо шире и, кроме указанной штриховкой на рисунке 6, распространится на все структурно-механические типы (на рис. 6 она обозначена пунктиром), но, в тоже время, должна лежать вблизи центра диаграммы (который и отвечает условию $\varepsilon_{yn} = \varepsilon_{эл} = \varepsilon_{nl}$). Если же необходимо сформовать катализатор или сорбент более сложной, чем цилиндр, формы, то и область оптимального соотношения деформаций, естественно, будет меньше. Уменьшение этой области произойдёт главным образом за счёт структурно-механических типов с преобладанием быстрых эластических деформаций, то есть 0-го и I-го.

Другими критериями, по которым можно оценить прочность коагуляционной структуры, являются полная мощность, затрачиваемая на течение, N и мощность, затрачиваемая на разрушение коагуляционной структуры, ΔN . Эти параметры определяются из полных реологических кривых формовочных масс. Роль значений N и ΔN в процессе экструзии следующая.

Во-первых, эти параметры определяют прочность сырого сформованного изделия после выхода массы из фильеры. Особое значение это имеет для экструдатов с тонкими стенками, в частности, для блоков сотовой структуры, у которых толщина стенки может составлять 0,1...2 мм. Если, скажем, для цилиндрических гранул или колец с толщиной стенки порядка 4...5 мм недостаточная прочность сырых изделий приведет лишь к незначительному сминанию (что существенно не скажется на эксплуатационных характеристиках катализаторов и сорбентов), то для тонкостенных экструдатов это приводит к столь сильному деформированию под действием собственной массы сразу же после их выхода из фильеры, что говорить об успехе формования уже не приходится.

Во-вторых, сравнительно высокие значения N и ΔN необходимы для формовочной массы непосредственно в процессе экструзии. И вот почему. Фильера имеет довольно большое гидравлическое сопротивление, причём, чем сложнее форма экструдата, тем выше сопротивление фильеры. Для преодоления этого сопротивления к формовочной массе необходимо приложить некое внешнее давление, которое в экструдерах создаётся шнеком или поршнем. Известно, что для формовочных масс, которые относятся к неньютоновским жидкостям, с по-

вышением напряжения сдвига вязкость может уменьшаться на несколько порядков. Если же формовочная масса обладает недостаточно прочной коагуляционной структурой, то в процессе экструзии при прохождении её через каналы фильеры может наблюдаться сильное разжижение, то есть переход течения в режим с энергично разрушающейся структурой. После выхода из формовочной машины масса не успевает тиксотропно восстановить свои исходные свойства. Более же прочная коагуляционная структура позволяет работать при более интенсивных внешних воздействиях.

Проиллюстрируем это примером. На рисунке 7 представлены кривые течения формовочных масс на основе Al_2O_3 , имеющих одинаковый состав, но приготовленные различными способами, в результате чего прочность коагуляционной структуры ΔN различается в 2 раза. Процесс экструзионного формования идёт в режиме с практически не разрушенной структурой (более пологий к оси абсцисс участок кривой). Из данных рисунка видно, что этот режим течения у массы с большим значением ΔN значительно шире. Так, для первого образца этот участок составляет примерно 20 кПа, а для второго ~ 40 кПа. Следовательно, при экструзии ко второй массе можно приложить более высокие напряжения сдвига без риска полностью разрушить её коагуляционную структуру.

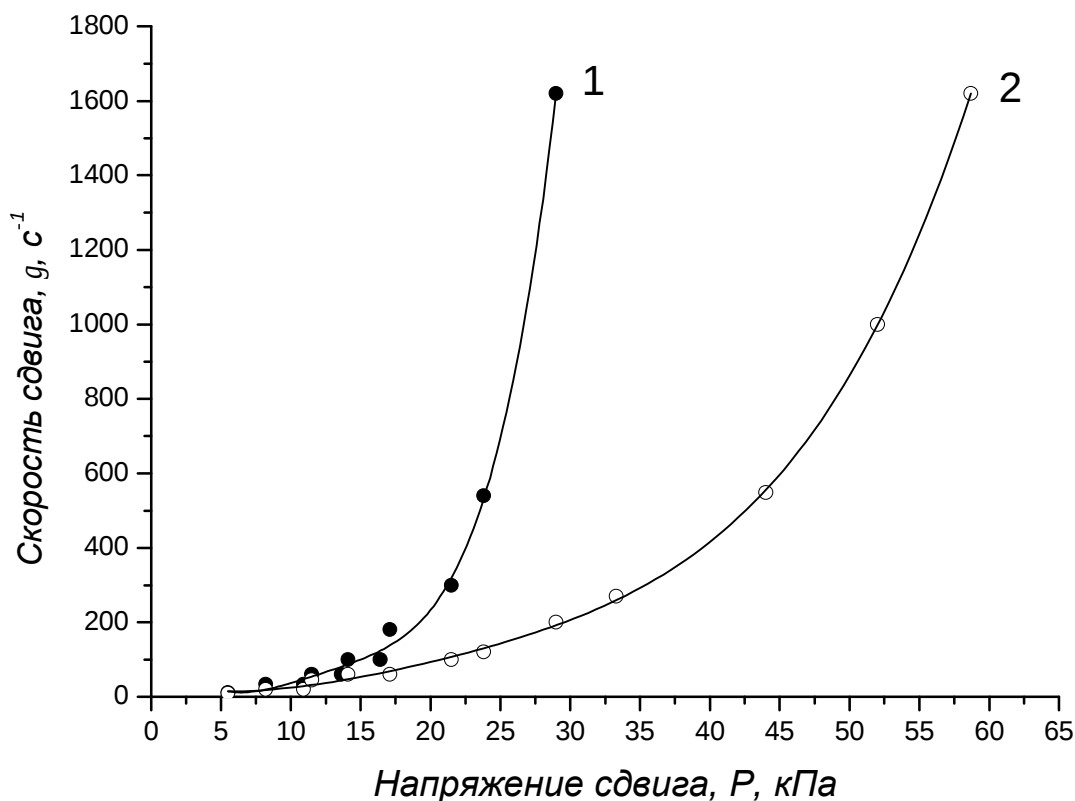


Рис. 7. Реологические кривые формовочных на основе Al_2O_3 – парафин. 1 — измельчённый Al_2O_3 ($\Delta N = 12,8 \text{ МВт/м}^3$); 2 — Al_2O_3 измельчённый совместно с парафином ($\Delta N = 24,9 \text{ МВт/м}^3$)

Прочная коагуляционная структура естественным образом повлечёт за собой увеличение энергозатрат на проведение процесса, поскольку система будет обладать очень высокой вязкостью. И здесь надо чётко отдавать себе отчёт в том, какая конечная цель преследуется. Если стоит задача транспортировки суспензии, то, конечно, желательно иметь коагуляционную структуру с минимально возможной прочностью. Для технологии катализаторов и сорбентов главенствующая задача — получить изделие заданной формы. В этом случае можно пожертвовать экономией энергии, пусть даже в этом случае возрастет стоимость катализатора или сорбента.

Выше, при обсуждении вопроса об оптимальном соотношении деформаций, нами была выделена область в IV-ом и V-ом структурно-механических типах, к которой должны принадлежать формовочные массы для получения блоков сотовой структуры (рис. 6). Все представленные на этом рисунке образцы попадают в эту область. Однако сформовать блоки возможно далеко не из всех паст. Так, масса на основе графита со связующим карбоксиметилцеллюлозой имеет значения полной мощности на течение N и мощности на разрушение коагуляционной структуры ΔN 4,6 и 2,0 МВт/м³ соответственно (табл. 2). При экструзии из этой массы блоков сотовой структуры в процессе прохождения через каналы фильеры под действием внешнего сдвигающего напряжения она переходит в режим течения с практически разрушенной структурой и, в буквальном смысле слова, вытекает из фильеры.

Формовочные массы на основе Al_2O_3 и TiO_2 со связующим поливиниловым спиртом, также имеют недостаточно высокие значения N и ΔN , что приводит в процессе экструзии блоков сотовой структуры к подобным явлениям, как и у массы на основе графита, но выражены они в меньшей степени. Необходимо заметить, что при экструзии цилиндрических гранул и колец из упомянутых паст изделия получают удовлетворительного качества. Это говорит о том, что требования к прочности коагуляционной структуры также будут зависеть от того, изделие какой формы необходимо получить.

Из представленных в таблице 2 систем блочные носители катализаторов были получены из ультрафарфора (образец 1) и глинозёма с парафином (образец 2). В работе [18] для экструзии блоков сотовой структуры значения полной мощности, затрачиваемой на течение, и мощности, затрачиваемой на разрушение коагуляционной структуры были определены нами на уровне не ниже 20 и 15 МВт/м³ соответственно. Для экструзии же более простых форм эти минимальные значения будут существенно (в несколько раз) ниже. Определяться же будут в первую очередь гидравлическим сопротивлением фильеры. Как правило, чем сложнее форма экструдата, тем выше сопротивление фильеры.

Рассмотрим влияние на процесс экструзии таких структурно-механических характеристик, как пластичность, эластичность и период релаксации. Для этого вновь обратимся к таблице 2.

Таблица 2.

Реологические и структурно-механические свойства формовочных масс

Но мер об- раз ца	Образец	Реологические свойства				Структурно-механические свой- ства			Струк- турно- меха- ни- ческий тип
		Полная мощ- ность, затра- чиваемая на течение, N , МВт/м^3	Мощность, за- трачиваемая на разрушение коагуляцион- ной структу- ры, ΔN , МВт/м^3	Констан- та конси- стен-ции, η_0 , $\text{Па}\cdot\text{с}^{1+n}$	Индекс тече- ния, n	Пластич- ность, $Pc \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	Эла- стич- ность, λ	Период релакса- ции, $\Theta, \text{с}$	
1	Ультрафарфор	37	46	130	0,26	1,0	0,2	900	4
2	Al_2O_3 , парафин	41	25	125	0,29	0,6	0,8	700	5
3	Al_2O_3 , ПВС	14	10	110	0,35	2,0	0,5	500	5
4	TiO_2 , ПВС	8	4	16	0,63	3,3	0,6	1050	5
5	TiO_2 , глина, ПЭО	24	16	31	0,38	1,0	0,6	1350	5
6	TiO_2 , глина, ПВС	48	18	53	0,42	3,2	0,6	1400	5
7	Графит, КМЦ	4,6	2,0	20,2	0,46	4,3	0,4	2000	5

Как явствует из представленных данных, значения пластичности изменяются от $0,6 \cdot 10^{-6}$ до $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, что уже противоречит данным работы [19]. Кроме того, как будет показано ниже, значение $Пс$ может достигать и величины $(10...11) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, и при этом из формовочной массы можно получить блоки сотовой структуры. Таким образом, статическая пластичность не может служить критерием для пригодности формовочной массы к экструзии. В этом лишний раз убеждает и физический смысл пластичности: скорость развития пластических деформаций. Для получения же качественного экструдата не суть важно, как быстро во времени развиваются пластические деформации. Главное, на наш взгляд, доля пластических деформаций, а скорость их развития будет отражаться лишь на производительности экструдера

Другая структурно-механическая характеристика: эластичность, — для приведённых в таблице 2 образцов также изменяется довольно в широком диапазоне 0,2...0,8. Если обратиться к физическому смыслу этой величины (доля медленной упругости в суммарной упругости, без учёта пластических свойств системы), то становится понятным, что и эта величина также не может выступать в качестве критерия пригодности формовочной к экструзии. Лишним подтверждением этого является тот факт, что к экструзии блоков сотовой структуры пригодны как массы с низким значением эластичности (образец 1), так и высоким (образец 2), которые принадлежат IV-ому и V-ому структурно-механическим типам соответственно (рис. 6). IV-ый структурно-механический тип характеризуется преимущественным развитием быстрых эластических деформаций по сравнению с медленными эластическими, а V-ый — наоборот. То есть, соотношение только быстрых и медленных эластических деформаций не может определять пригодность массы к формованию.

Хотя пластичность и эластичность не могут служить критериями пригодности формовочной массы к экструзии, тем не менее, эти характеристики довольно широко используются, поскольку они позволяют охарактеризовать развитие деформационного процесса в зависимости от способа приготовления формовочной массы.

Среди структурно-механических характеристик следует особо выделить период релаксации. Такой интерес к этому параметру вполне объясним. Так, в математических моделях течения период релаксации явным образом входит в некоторые из них. И это вполне закономерно, поскольку релаксационные явления в процессе формования таких систем, какими являются формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов, играют очень важную роль [1].

На значимость процессов релаксации при течении высококонцентрированных дисперсных систем указывается многими авторами. Так, Н.Б. Урьев в работе [25] процесс высвобождения упругой энергии связывает с образованием разрывов сплошности в процессе течения. Другими словами, чем больше период релаксации, тем меньше вероятность образования разрывов сплошности в процессе течения. В то же время одно из условий хрупкого разрушения — время внешнего воздействия должно быть меньше периода релаксации [8].

А. Зябицкий указывает [26], что при экструзии необходимо, чтобы в канале фильеры течение было установившимся. Для этого период релаксации должен быть меньше времени прохождения массой канала фильеры, то есть необходимо выполнение одного из условий: либо небольшой период релаксации, либо длинный формующий канал фильеры. И здесь необходимо отметить, что увеличение длины формующего канала приведёт к росту гидравлического сопротивления фильеры. Это повлечёт за собой увеличение внешней нагрузки, прикладываемой к формовочной массе, что может привести к переходу из режима течения с практически не разрушенной структурой в режим с интенсивно разрушающейся структурой. При этом, как было отмечено выше, резко (на несколько порядков) понижается вязкость формовочной массы, а исходные свойства после выхода её из каналов фильеры могут не успеть восстановиться, что приведёт к деформированию экструдата.

Расчёты, проведённые в работе [27] показали, что с ростом критерия Вайсенберга We , который прямо пропорционален периоду релаксации, уменьшается гидравлическое сопротивление. Отсюда следует, что при прочих равных условиях на поддержание течения масс с большими периодами релаксации требуются меньшие затраты энергии. Однако, сделанные в работе [25] выводы, свидетельствуют о том, что при больших значениях периода релаксации наблюдается образование нерегулярных дефектов при выходе экструдата из канала. А поскольку цель экструзии — получение бездефектных изделий, то массы с небольшими периодами релаксации более предпочтительны. Особенно это касается формовочных масс, из которых получают блочные носители и катализаторы с тонкой стенкой.

При исследовании свойств ряда формовочных масс нами обнаружена корреляция между периодами релаксации и прочностью коагуляционной структуры, которая оценивалась по величине ΔN (табл. 3). С уменьшением значения периода релаксации прочность коагуляционной структуры возрастает. Следует обратить внимание, что данный тезис верен для высококонцентрированных суспензий, имеющих близкую по составу твёрдую фазу. Если обратиться к рисунку 8, то видно, что рост прочности коагуляционной структуры происходит в основном за счет увеличения диапазона напряжений сдвига, отвечающих участку реологической кривой, где при течении суспензий коагуляционная структура практически не разрушается, и существенно влияние упруго-эластических деформаций. Отсюда можно сделать следующие выводы. Небольшое значение Θ ведёт к быстрой релаксации упруго-эластических деформаций, результатом которой является диссипация подводимой внешней энергии с переходом этих видов деформаций в пластические. Следовательно, для разрушения коагуляционной структуры высококонцентрированных дисперсных систем с малыми периодами релаксации требуются подвод большего количества внешней энергии и более высокие напряжения сдвига.

Таким образом, из представленных литературных и экспериментальных данных видно, что влияние релаксационных эффектов на течение высококонцентрированных суспензий весьма не однозначно. В частности, это касается

вопроса, какое значение периода релаксации считать оптимальным. На наш взгляд, решение этой проблемы будет определяться целью, которую необходимо достигнуть при проведении того или иного процесса. Безусловно, если стоит задача транспортировки дисперсной системы, то желательно иметь систему с коагуляционной структурой, которая бы легко разрушалась. В этом случае предпочтительны системы с высокими периодами релаксации и хорошей текучестью.

Таблица 3.

Свойства формовочных масс (номера образцов соответствуют рис. 8)

№ обр	Система	Период релаксации, Θ , с	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , МВт/м^3
1	TiO_2 (без измельчения), ПЭО, вода	46000	0,9
2	TiO_2 (измельченный), ПЭО, вода	1900	3,8
3	Al_2O_3 (измельченный), парафин, HNO_3	2800	12,8
4	Al_2O_3 , парафин (совместное измельчение), HNO_3	700	24,9
5	TiO_2 (без измельчения), ПВС, вода	3100	1,2
6	TiO_2 (измельченный), ПВС, вода	1050	3,8
7	Al_2O_3 (измельченный), ПВС, вода	3000	4,4
8	Al_2O_3 , ПВС (совместное измельчение), вода	500	10,3

В процессе экструзии, напротив, необходимо сохранить коагуляционную структуру формовочных масс. Особенно остро этот вопрос стоит при формовании блоков сотовой структуры, поскольку фильера для их получения, как уже неоднократно отмечалось, имеет высокое гидравлическое сопротивление, и, как следствие, при экструзии в этих фильерах развиваются высокие напряжения сдвига. Наблюдения показали, что при экструзии масс с высокими периодами релаксации и малопрочной коагуляционной структурой экструдат, выходя из фильеры, приданную ему форму не сохраняет. Причиной этого является переход массы в режим течения, сопровождающийся разрушением коагуляционной структуры и понижением эффективной вязкости.

Иная картина при экструзии блоков из масс, обладающих прочной коагуляционной структурой и небольшими периодами релаксации. При прохождении этих масс через канал фильеры под действием возникающих напряжений сдвига их структура не разрушается, и блоки хорошо сохраняют форму [18].

Итак, формовочная масса для экструзии катализаторов и сорбентов должна обладать сравнительно небольшим периодом релаксации. Однако, при определении оптимального значения Θ так же, как и ранее, вопрос состоит в том, изделие какой формы необходимо получить. Так, гранулы цилиндрической формы достаточно легко формуются из массы для приготовления носителя катализатора ГИАП-3 (глинозём, затворённый 20 %-ной азотной кислотой [28]), у которой период релаксации составляет порядка 24000 с. Из этой же массы экструдировались и гранулы более сложной формы, например, цилиндры с несколькими отверстиями. Для формовочных масс, предназначенных для экструзии блоков сотовой структуры период релаксации должен быть существенно меньше. Как показывают экспериментальные данные [10, 14, 18, 20, 29, 30], экструзия сотовых блоков возможна из формовочных масс, имеющих значение периода релаксации не более 2000 с.

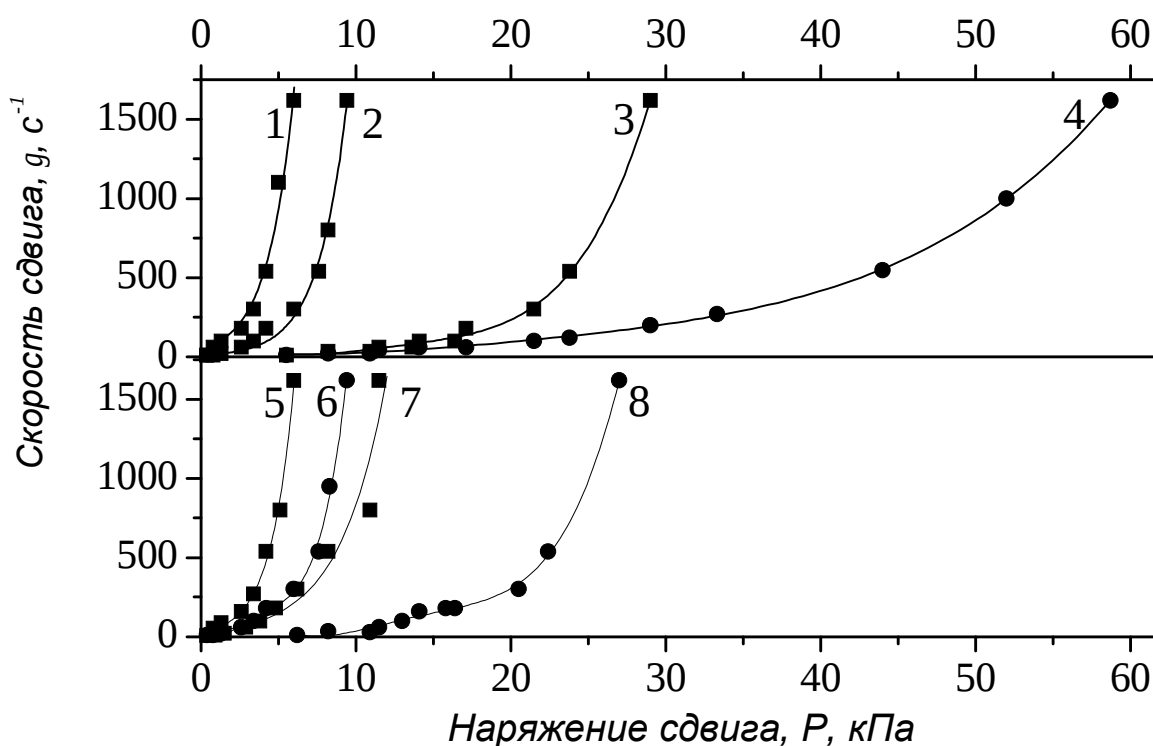


Рис. 8. Реологические кривые формовочных масс. Состав твердой фазы: 1, 2, 5, 6 — TiO_2 ; 3, 4, 6, 8 — Al_2O_3 . Добавки ПАВ: 1, 2 — ПЭО; 3, 4 — парафин; 5-8 — ПВС. Способ обработки твердой фазы: 1, 5 — без измельчения; 2, 3, 6, 7 — измельченная; 4, 8 — измельчение совместно с ПАВ. Дисперсионная среда: 1, 2, 5-8 — вода; 3, 4 — азотная кислота.

Одним из параметров, оказывающих наиболее сильное влияние на процесс течения, является индекс течения n [14, 18].

На рисунке 9 показано распределение скорости течения по каналу в зависимости от значения индекса течения. Проанализируем течение массы в экструдере при формировании блоков сотовой структуры. Для простоты рассмотрим поршневой формователь, так как течение в нём не осложняется сколько-нибудь существенным осевым и радиальным перемешиванием в потоке, которое наблюдается в шнековых экструдерах. Питающая часть фильеры представляет собой систему отдельных каналов, расположенных на различном расстоянии от центра потока.

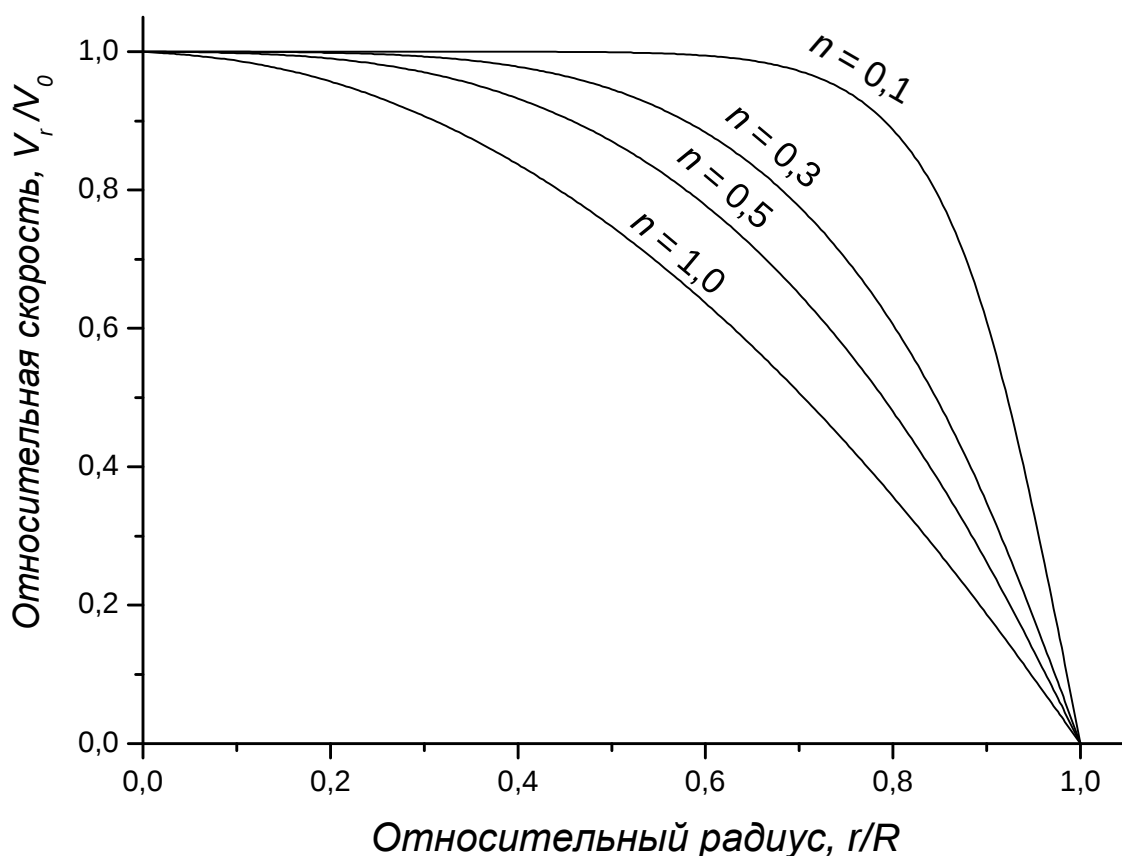


Рис. 9. Распределение скоростей течения в цилиндрическом канале в зависимости от индекса течения n .

Таким образом, скорость течения в конкретном канале, находящимся на расстоянии r от центра будет определяться скоростью V_r , которую имеет масса на рассматриваемом участке. Естественно предположить, что это скажется и на распределении скоростей в формирующих каналах фильеры. Следовательно, низкие значения индекса течения более выгодны при формировании блоков сотовой структуры, поскольку скорости течения массы в центре фильеры и на её периферии будут отличаться на меньшую величину (рис. 9). На наш взгляд, наиболее приемлемым значением индекса течения является n не более 0,3. При фор-

мовании же сотовых блоков из масс, имеющих значительно большие индексы течения, например, из массы на основе TiO_2 и глины с добавкой поливинилового спирта ($n = 0,42$) (табл. 2), наблюдается, в частности, эффект «распускающегося цветка», который вероятнее всего, вызван именно большой разностью скоростей потока в центре и на периферии фильеры.

Все вышеупомянутые требования и рекомендации относятся к процессу формирования блоков сотовой структуры. Для гранул, имеющих более простую форму, эти требования, естественно, будут менее жёсткими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин, А.П, Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов/ А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев. –Иваново: ИГХТУ, 2004. –316 с.
2. Котельников, Г.А. Формование катализаторов/ Г.А. Котельников, В.А. Патанов // В сб. Научные основы производства катализаторов. –Новосибирск: Наука, 1982. –37-60 с.
3. Davies, J. The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions/ J.Davies, J. G. P. Binner// J. European Ceramic Society.–2000. –Vol. 20, 10. –P. 1539-1553.
4. Пивинский, Ю.Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Коллоидно-химический аспект технологии // Огнеупоры. –1994. –№ 1. –С. 4-12.
5. Прокофьев, В.Ю. Структурообразование и управление свойствами формовочных масс для экструзии/ В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин // Изв. вузов, сер. Химия и хим. техн-гия. –2001. –Т. 44, вып. 2. –С. 72-77.
6. Ильин, А.П. Разработка научных основ и технологии формованных катализаторов и сорбентов: Дисс. ... докт. техн. наук: 05.17.01. Иваново, 1995. –356 с.
7. Ильин, А.П. Определение оптимальной влажности катализаторных масс на стадии формования / А.П. Ильин, Ю.Г. Широков, Л.И. Тительман// В сб. Вопросы кинетики и катализа (Закономерности формирования гетерогенных катализаторов). –Иваново, 1983. –С. 51-54.
8. Круглицкий, Н.Н. Основы физико-химической механики. Ч. 1. Киев: Вища школа, 1975. –268 с.
9. Ванчурин, В.И. Формование блочного катализатора сотовой структуры из активной шихты для окисления аммиака/ В.И. Ванчурин, В.С. Бесков // Хим. пром. –2000.– № 3. –С. 21-26.
10. Прокофьев, В.Ю. Управление реологическими свойствами высококонцентрированных суспензий на основе диоксида титана/ В.Ю.Прокофьев, Э.Н. Юрченко, А.П. Ильин, Ю.Г. Широков// Журн. прикл. химии. –1995. –Т. 68, вып. 5. –С. 781-784.
11. Liu, F.-J. Determining critical ceramic powder volume concentration from viscosity measurements/ F.-J. Liu, K.-S. Chou // Ceramics International. –2000. –Vol. 26, 2. –P. 159-164.

12. Фадеева, В.С. Формирование структуры пластичных паст строительных материалов при машинной переработке. М.: Госстройиздат, 1972. –224 с.
13. Ильин, А.П. Выбор оптимальных условий приготовления формованного катализатора-хемосорбента на основе оксидов цинка и алюминия/ А.П.Ильин, И.П. Кириллов, Ю.Г. Широков// Изв. вузов, сер. Химия и хим. техн-гия. –1979. –Т. 22, вып. 2. –С. 246-248.
14. Прокофьев, В.Ю. Разработка технологии формованных и блочных катализаторов из глинозёма: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Иваново, 1994.– 176 с.
15. Ильин, А.П. Изучение структурно-механических свойств и формуемости серопоглотительных масс на основе оксидов цинка/ А.П. Ильин, Ю.Г. Широков, Л.И. Тительман // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн-гия. – 1984. –Т. 27, вып. 1. –С. 78-80.
16. Дзисько, В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. –260 с.
17. Ильин, А.П. Использование методов физико-химической механики в технологии катализаторов конверсии окиси углерода с водяным паром/ А.П.Ильин, И.П. Кириллов, Ю.Г. Широков // Вопросы кинетики и катализа. –Иваново: 1978. –С. 110-114.
18. Прокофьев, В.Ю. Выбор оптимальных свойств формовочных масс для экструзии блочных носителей и катализаторов сотовой структуры/ В.Ю.Прокофьев, А.П. Ильин, Ю.Г. Широков, Э.Н. Юрченко// Журн. прикл. химии. –1995. –Т. 68, вып. 4. –С. 613-618.
19. Круглицкий, Н.Н. Основы физико-химической механики. Ч. 2. Киев: Вища школа, 1976. –208 с.
20. Юрченко, Э.Н. Регулирование структурно-механических и реологических свойств формовочных масс на основе диоксида титана/ Э.Н. Юрченко, В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин, Ю.Г.Широков // Журн. прикл. химии. – 1995. –Т. 68, вып. 4. –С. 607-612.
21. Trofimov, A.N. Mechanochemical synthesis of binders in technology of alumina products for high – temperatures process / A.N. Trofimov, A.P. Ylyin, Y.G. Shirokov// Известия СО АН СССР. –1991. –№5. –С.150-155.
22. Ильин, А.П. Управление структурно-механическими свойствами формовочных масс при получении экструдированных носителей и катализаторов/ А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев// Катализ в промышленности. –2002. – № 6. –С. 45-51.
23. Шим, В.В. Блочные носители сотовой структуры на основе технического углерода/ В.В. Шим, В.И. Пилипенко, А.Н. Решетникова, В.К. Дуплякин // В сб.: Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. – Новосибирск: ИК РАН, 1992. –С. 16-22.
24. Пилипенко, В.И. Применение реологических методов для разработки составов формовочных масс и получение блочных катализаторов денитрофикации дымовых газов / В.И. Пилипенко, Г.Б. Баранник, А.Н. Решетни-

- кова // В сб.: Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Материалы II Совещания. Новосибирск: ИК РАН, 1992. –С. 61-66.
25. Урьев, Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. –256 с.
 26. Зябицкий, А. Теоретические основы формования волокон. М.: Химия, 1979. –504 с.
 27. White, J.F. Extrusion Properties of Non-clay Oxides / J.F. White, A.L. Clavel // Amer. Ceram. Soc. Bull. –1963. –Vol. 42, № 11. –Р. 698-702.
 28. Технология катализаторов / Под ред. И.П. Мухлёнова. Л.: Химия, 1989. – 272 с.
 29. Прокофьев, В.Ю. Влияние релаксационных эффектов на процесс экструзии носителей и катализаторов/ В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин, Ю.Г. Широков Ю.Г. // Журн. прикл. химии. –1996. –Т. 69, вып. 10. –С. 1685-1690.
 30. Прокофьев, В.Ю. Исследование ранних стадий приготовления блочных носителей катализаторов на основе TiO_2 , модифицированных оксидом алюминия / В.Ю.Прокофьев, А.П. Ильин, А.В. Кунин // Журн. прикл. химии. –1996. –Т. 69, вып. 7. С. –1118-1123.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЯ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

А.Д.Семенов, Н.Н. Смирнов, И.Г. Пухов, С.П. Кочетков, А.П. Ильин

Анализ литературы [1] показывает, что ежегодно происходит увеличение роста потребления и производства фосфорной кислоты, полученной экстракционными методами. Однако экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) содержит высокую концентрацию примесных компонентов, состав и количество, которых представлен в таблице 1.

Среди известных методов очистки фосфорной кислоты можно отметить следующие: удаление примесей в газовую фазу при концентрировании горячими газообразными теплоносителями; сорбционные; экстракционные; кристаллизационные и криогенные; осаждение примесей в виде малорастворимых солей; осаждение примесей при нейтрализации ЭФК; очистка ЭФК от твердых и взвешенных веществ [2]. В настоящее время получение очищенной ЭФК включает стадии концентрирования, обессульфачивания, осветления, очистки органическими экстрагентами, очистки от соединений фтора при контакте кислоты с газообразным горячим теплоносителем в присутствии адсорбента [3].

Одной из проблем получения очищенных марок кислот из ЭФК на стадии отдувки газообразным теплоносителем является то, что соединения фтора не полностью выделяются в газовую фазу, а частично остаются в кислоте. Это обусловлено взаимодействием фтористоводородной кислоты с кремниевой кислотой и полуметаллическими оксидами металлов Al и Fe.

Таблица 1.

Сравнительная характеристика составов экстракционной (ЭФК) и термической (ТФК) фосфорной кислоты

Показатель	ЭФК полугидратная (осветленная)		ТФК по ГОСТ 10678-74. Марка А (пищевая), мас. %
	Неупаренная, мас. %	Упаренная, мас. %	
H_3PO_4	50-52	72-74	н. м. 73
P_2O_5	36-38	52-54	≈53
SO_4	1,3-1,8	1,7-2,2	н. б. 0,03
F	1,3-1,4	0,3-0,5	н. б. 0,001
Fe_2O_3	0,4-0,6	0,5-0,7	н. б. 0,07
Al_2O_3	0,3-0,7	0,4-1,0	-
SiO_2	0,68	0,053	-
Pb	0,00021	0,00026	н. б. 0,0005
As	0,00024	0,00025	н. б. 0,0001

Существует несколько способов очистки экстракционной фосфорной кислоты от соединений фтора, кремния, железа, алюминия. Одним из наиболее перспективных методов очистки фосфорной кислоты является отдувка газообразным теплоносителем в присутствии адсорбента. В качестве сорбента используют соединения с высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой, низкой степенью набухания, которые являются устойчивыми в пределах pH=2-10. К таким адсорбентам относится активированный уголь.[4]

Основные характеристики сорбента - это число, размер пор и количество активных центров поверхности. Анализ экспериментальных данных показывает, что избирательная способность адсорбента зависит от кислотно-основных характеристик его поверхности. Под термином кислотно-основные характеристики обычно подразумевается общая поверхностная концентрация кислотно-основных групп, к которым относятся карбоксильные, гидроксильные группы лактонового типа, хиноновые, фенольные, гидроксильные и карбонильные и их константы диссоциации.[4-6]

Существует несколько способов получения активных углей. Их можно разделить на химические, механические и механохимические. В основе химической активации лежат, в основном, процессы замещения уже имеющихся поверхностно активных групп угля, либо взаимодействие активирующих веществ с примесными компонентами. Однако при химической активации поверхность сорбента уменьшается или остается не изменной, что снижает степень ее исполь-

зования. Механическое активирование угля приводит к разрушению его структуры, при этом увеличивается поверхность сорбента, повышается количество дефектов и степень использования его поверхности. Химическая структура практически не изменяется, тем самым снижается эффективность избирательной сорбции получаемых образцов.

При механохимическом синтезе происходит совмещение процессов, протекающих при механической и химической активации, что способствует образованию сорбента, обладающего более развитой удельной поверхностью.

Одной из проблем является синтез активного угля, который обладал бы избирательной способностью к сорбции соединений фтора, кремния и полуметаллов Fe, Al в процессе очистки ЭФК.

Получение активных углей осуществляли в лабораторных условиях путем обработки активированного угля марки БАУ. Активный уголь марки БАУ имеет поры различного размера: микропоры (10-20 Å), поры переходного размера (50-500 Å) и макропоры (>1000 Å). Удельная поверхность микропор до 1000, пор переходного размера – до 100 м²/г и макропор – около 1 м²/г. [7]. Характеристика угля марки БАУ представлена в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристика активного угля марки БАУ

Сырье	Способ активирования	Насыпная плотность, г/см ³	Влажность, мас. %	Зольность, мас. %	Зернение, мм	моль/Г _{адс}
Березовый или букочный уголь	Водяным паром	0,35	≤10	≤8	1,0-5,0	2,498 * 10 ⁻⁴

Активацию угля химическим методом осуществляли кипячением в слабых растворах фосфорной кислоты, гидроксида натрия. Затем уголь сушили при температуре 100 °С и прокаливали в инертной среде в течении 45 мин при 400-500 °С. Полученные образцы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции угля на индикатор и снова сушили при температуре 100 °С.

Механохимическую активацию (МА) образцов проводили в роликокольцевой вибромельнице VM-4 (ЧССР) в токе кислорода, частота колебаний 930 мин⁻¹. Дальнейшее модифицирование угля осуществлялось прокаливанием в инертной среде при температуре 400-500 °С в течение 45 мин.

Механическую активацию угля осуществляли в шаровой вибромельнице. При активировании угля, с увеличением энергонапряженности измельчающего устройства наблюдается увеличение степени аморфизации. Рост количества аморфной фазы сопровождается изменением параметров тонкой кристаллической структуры измельчаемого материала ростом величины микродеформаций и уменьшением размера ОКР. Таким образом, чем выше энергонапряженность мельницы, тем больше эффект механохимической активации обрабатываемого материала. Характеристика измельчающих устройств представлена в таблице 3.

Таблица 3.

Сравнительные характеристики измельчающего оборудования

Тип мельницы	Энергонапряженность, кВт/кг	Удельная поверхность, м ² /г	Подведенная энергия, МДж/кг	Оптимальное время измельчения, мин.	Энергетическая эффективность, %
Шаровая	0.017	32	0.9	1200	47
Ролико-кольцевая виб-рационная	5.4	47	5.3	20	12
Планетарная	1350	53	97	1-2	0.13

Однако, с позиции энергетической эффективности, увеличение энергонапряженности измельчаемого оборудования целесообразно лишь в определенных пределах. Так, при переходе от шаровой к вибромельнице энергонапряженность возрастает на 2 порядка, при этом энергетическая эффективность уменьшается в 4 раза при существенном изменении параметров активируемой смеси. Дальнейшее увеличение энергонапряженности на 2 порядка при переходе к планетарной мельнице вызывает уменьшение энергетической эффективности на 2 порядка при практически одинаковых достигаемых параметрах механоактивации. Таким образом, с увеличением энергонапряженности измельчающего устройства значение энергетической эффективности падает, и хотя параметры механической активации растут, все большая часть подводимой энергии диссипирует.

Исследование образцов после механохимического синтеза (МХС) показывает изменение содержания кислорода, водорода (табл.4). Установлено, что с течением времени синтеза содержание этих элементов увеличивается, это обусловлено образованием дефектов в углеродной структуре и протеканием реакции с кислородом.

Представленные данные по удельной поверхности полученных образцов показывают (табл.5), что наибольшей удельной поверхностью обладает сорбент, активированный в вибромельнице в течение 30 мин. Изменение удельной поверхности углей, полученных в процессе механохимического синтеза, вызвано процессами агрегирования. При помолу угля не обнаруживается уменьшение удельной поверхности полученных образцов от времени измельчения, т.е. агрегирование угля не происходит. Это связано с недостаточным измельчением частиц сорбента и низкой энергией прикладываемой в процессе механохимического синтеза.

Таблица 4.

Результаты элементного анализа адсорбентов

Адсорбент	Содержание мас., %					Примеси
	Элемент					
	С	Н	N	S	О	
1	2	3	4	5	6	7
Уголь марки БАУ	88,073	0,385	0,000	0,000	4,367	7,175
уголь БАУ модифицированный:						
фосфорной кислотой	75,018	2,689	0,000	0,000	9,205	13,088
гидроксидом натрия	78,503	1,112	0,000	0,000	8,321	12,056
Сульфоуголь марки КУ-11	51,530	3,066	1,117	5,119	21,998	17,17
БАУ активированный в шаровой вибро-мельнице	88,073	0,385	0,000	0,000	4,867	6,675
БАУ активированный механохимически:						
5 мин.	88,073	0,385	0,000	0,000	4,367	7,175
15 мин.	88,073	1,066	0,000	0,000	5,998	4,863
30 мин.	88,073	1,096	0,000	0,000	7,814	3,017
45 мин.	88,073	1,316	0,000	0,000	8,325	2,286

Таблица 5.

Удельная поверхность получаемых сорбентов

Сорбент	Удельная поверхность $S_{уд.}$, м ² /г
БАУ не активированный	1077,68
БАУ активированный механохимически в течение:	
5 мин	1030,85
15 мин	1084,30
30 мин	1866,04
45 мин	1035,92
Молотый уголь БАУ в течение:	
5 мин	995,85
15 мин	1034,3
30 мин	1326,04
45 мин	1435,92

Изменение удельной поверхности от времени синтеза полученных сорбентов представлено на рис. 1.

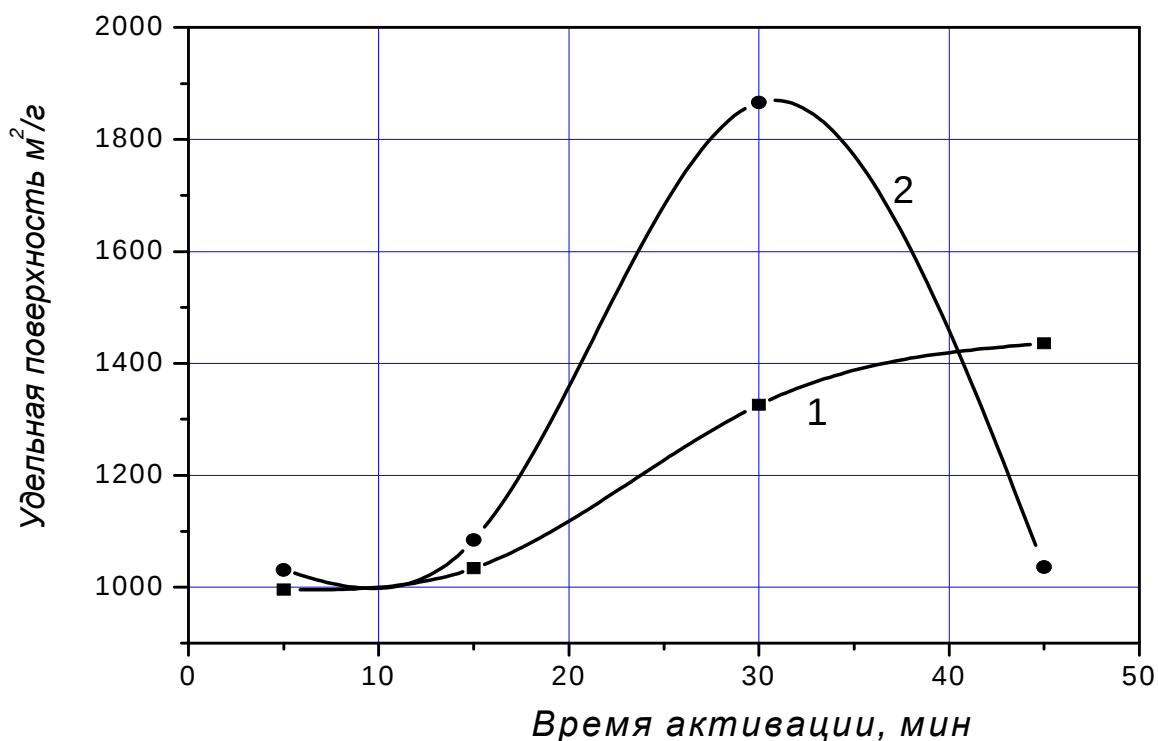


Рис. 1. Изменение удельной поверхности по времени

1 – изменение удельной поверхности в процессе механического синтеза;

2 – изменение удельной поверхности в процессе механохимического синтеза.

Данные по изменению удельной поверхности показывают, что при механохимической активации кривая 2 (рис. 1) проходит через максимум, который достигается через 30 мин после начала активации. Дальнейшее уменьшение поверхности вызвано укрупнением частичек сорбента, агрегирование – уменьшение количества пор и их размера. При механической активации (кривая 1) наблюдается увеличение удельной поверхности образца сорбента. Однако при времени активации 30-45 мин изменение удельной поверхности незначительное, что определяется характеристиками мельницы.

Седиментационный анализ сорбентов, полученных при механической активации (рис. 2.), показывает, что в процессе активации угля происходит разрушение его структуры и агрегирование частичек. Это видно по изменению высоты и ширины пиков. При активации угля в течение 5 мин наблюдается присутствие частиц с размером 20 мкм, с увеличением времени активации приводит к росту частиц до 100-150 мкм.

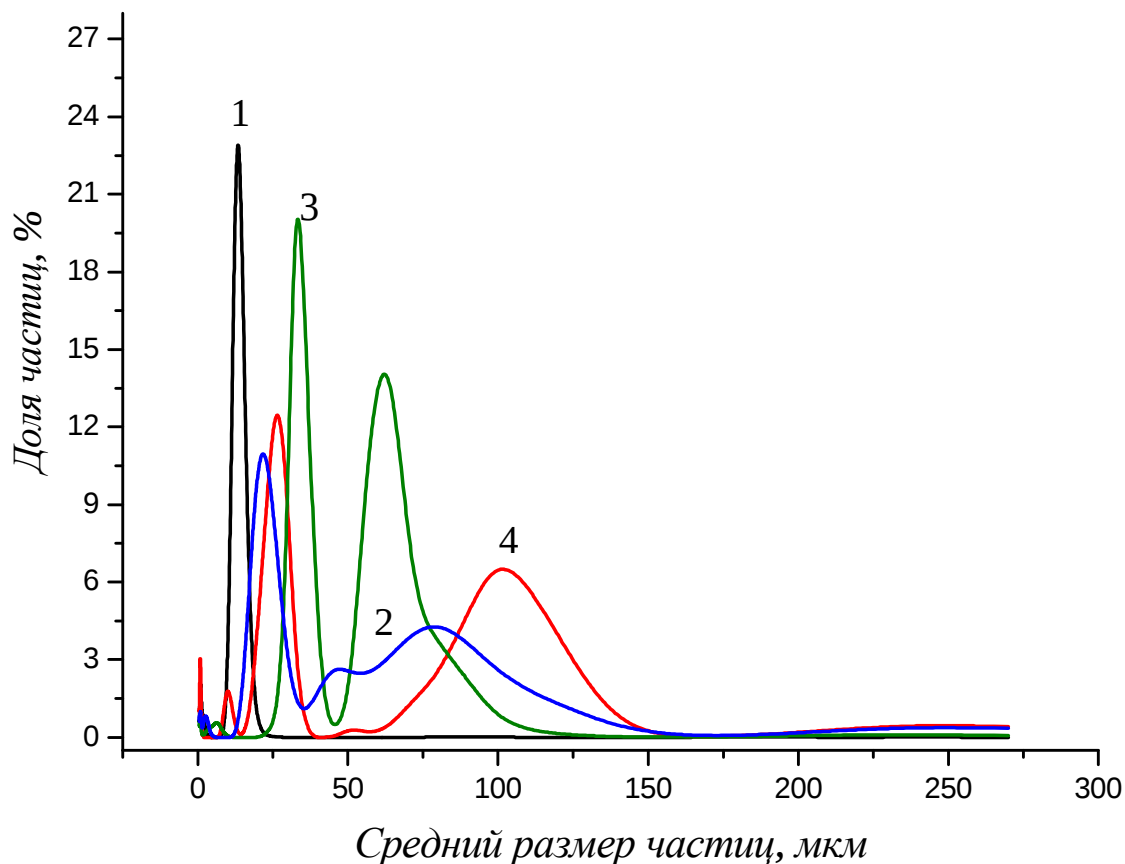


Рис. 2. Седиментационный анализ сорбентов полученных в процессе МХС. Время синтеза, мин.: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 30, 4 – 45.

Исследование эффективности очистки ЭФК с использованием полученных сорбентов проводили в лабораторных условиях при соотношении уголь/кислота = 1:15,5 – для сорбентов, полученных химическим синтезом, и 1:100 – для образцов, полученных механическим и механохимическим синтезом ($t=80-100^{\circ}\text{C}$; $\tau=2,0-2,5$ часа), совмещая процессы упаривания ЭФК и отдувки фтористых соединений горячим воздухом при интенсивном перемешивании в реакторе, в который одновременно помещен адсорбент. Использование адсорбции, совмещенной с отдувкой, позволило снизить вязкость кислоты, и, следовательно, увеличить скорость массообменных процессов и фильтрации через слой адсорбента.

Анализ зависимости степени удаления общего фтора из ЭФК (рис. 3 и 4) показывает, что при использовании различных адсорбентов показывает, что наибольшей эффективностью обладает сорбент, полученный механической активацией в течение 30 мин. На всех исследуемых адсорбентах достигнута высокая степень по удалению фтористых соединений из ЭФК (90-98%), однако не всех образцах эффективно протекает сорбция ионов трехвалентных металлов Al

и Fe. Об этом свидетельствуют данные атомно-адсорбционного анализа кислот после отгонки.

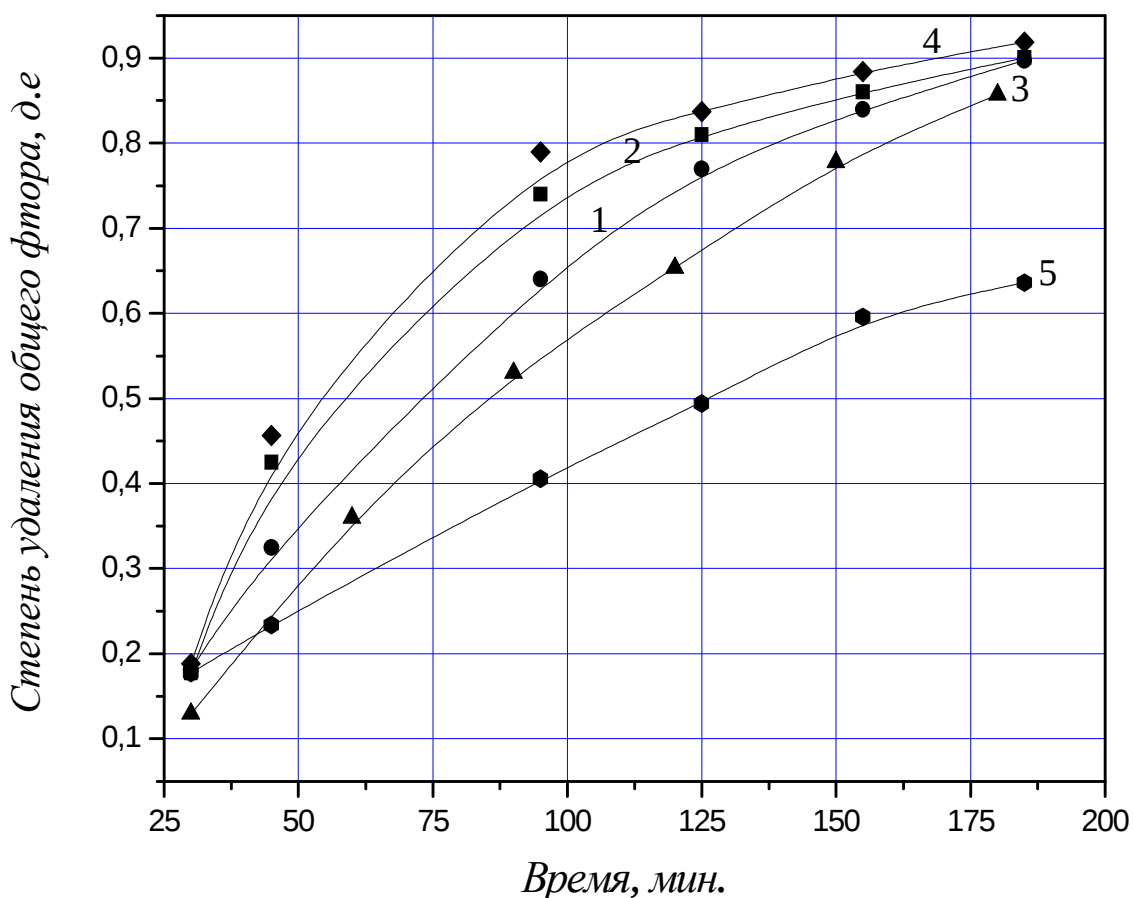


Рис 3. Степень выделения общего фтора из упариваемой кислоты: 1 – уголь БАУ; 2 – уголь БАУ модифицированный H_3PO_4 ; 3 – уголь БАУ модифицированный NaOH; 4 – сульфоуголь марки КУ – 11; 5 – без угля.

Данные атомно-адсорбционного анализа показывают, что степень удаления соединений фтора в присутствии угля БАУ модифицированного NaOH (99,62 %) выше, чем у немодифицированного (84,81 %). Это связано с тем, что уголь БАУ, модифицированный щелочью, сильно воздействует на соединения кремния, выпадающие в осадок в процессе очистки ЭФК. Наличие активных OH-групп способствует быстрому выпадению кремнегеля, уменьшению его растворимости и ускорению процессов его сорбции на поверхности угля. Наряду с OH-группами, ускорению процессов кристаллизации мелкодисперсного, гелеобразного осадка SiO_2 способствует также и увеличение содержания свободных катионов алюминия Al^{3+} . Такое эффективное воздействие щелочи в сочетании с Al^{3+} на соединения кремния показано Айлером в его работе [4]. Практическое использование этого явления заключается в возможности переводить кремнезем в нерастворимую форму. Следует отметить, что ионы F^- и OH^- оказывают каталитическое действие, способствуя растворению кремнегеля [4].

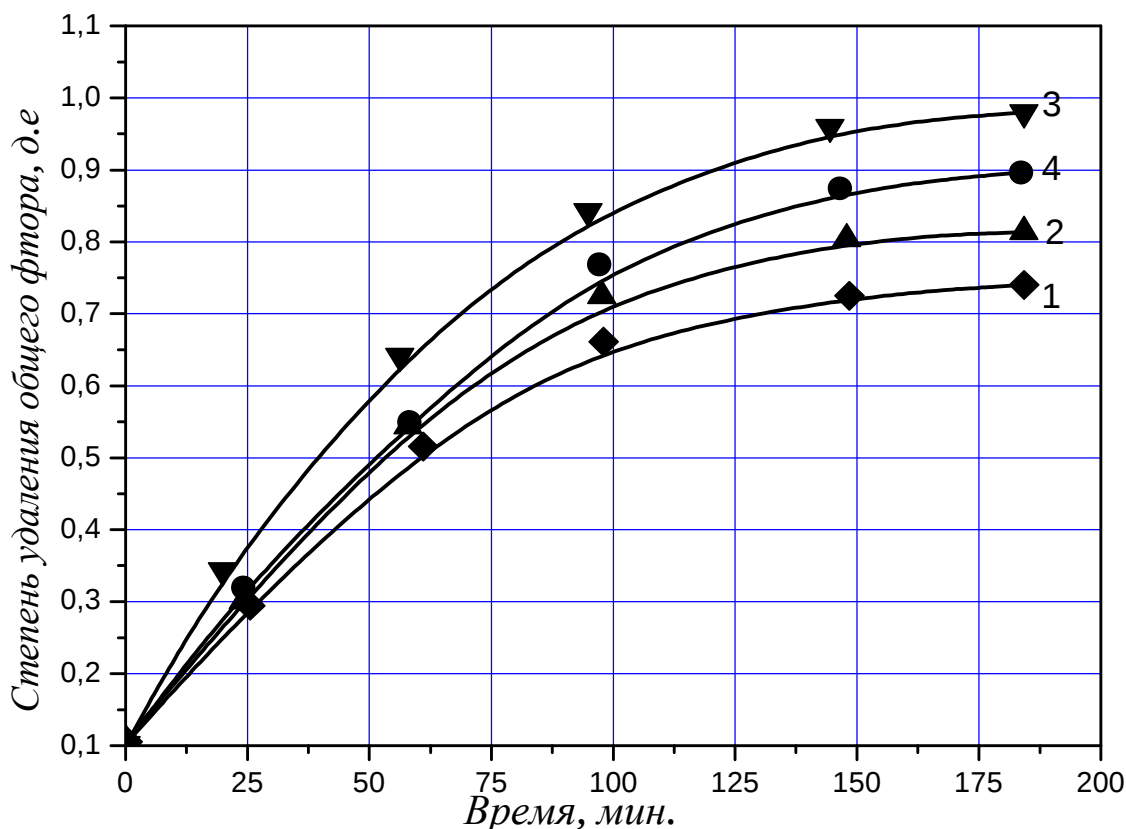


Рис. 4. Степень выделения общего фтора из упариваемой кислоты при механической активации угля БАУ
Время активации, мин.: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45.

При упаривании ЭФК одновременно с процессом дегидратации протекают процессы концентрирования (повышения содержания P_2O_5) и дефторирования. Вязкость упаренной кислоты резко увеличивается. Полученный продукт представляет собой густую массу. По мере увеличения концентрации фосфорной кислоты возрастает давление пара растворенной в ней H_2SiF_6 и значительная ее часть удаляется в виде смеси SiF_4 и HF . С увеличением концентрации фосфорной кислоты уменьшается растворимость содержащихся в ней примесей. Это приводит к выпадению осадков. С увеличением в ней свободной H_2SO_4 уменьшается осаждение солей кальция (вследствие снижения их содержания в исходной кислоте) и усиливается выделение солей железа и алюминия. Также в процессе упаривания ЭФК происходит выделение малорастворимого мелкодисперсного, гелеобразного осадка SiO_2 . [2, 8, 9]

Данные о составе кислот после очистки представлены в таблицах 6 и 7.

Установлено, что проведение адсорбционной очистки при отгонке соединений фтора горячим теплоносителем при температуре 85-95 °С позволяет достичь более глубоких остаточных концентраций не только по фтору, но и по

другим примесям. Удаление фтористых соединений осуществляется за счет сорбции фторсодержащих комплексов и испарения HF и SiF₄.

Таблица 6

Атомно-адсорбционный анализ очищенных кислот

	ЭФК исходная, в т.ч.:	ЭФК+БАУ исх.	ЭФК+БАУ (обр.Н ₃ РO ₄)	ЭФК+БАУ (обр.НаОН)	ЭФК+ сульфоуголь КУ-11
	До отгонки мас. %	после отгонки, мас. %			
H ₃ PO ₄	52	72	72	72	72
P ₂ O ₅	34	51,3	50,6	49,8	50,9
SO ₃	1,5	1,94	1,94	1,94	1,94
F	1,33	0,18137	0,17547	0,25200	0,14340
Fe ₂ O ₃	0,55	0,45	0,202	0,35	0,123
Al ₂ O ₃	0,63	0,53	0,263	0,43	0,286
SiO ₂	0,68	0,1032	0,07	0,002	0,09
Pb	0,00026	0,00026	0,00026	0,00026	0,00026
As	0,00025	0,00025	0,00025	0,00025	0,00025

Таблица 7

Атомно-адсорбционный анализ очищенных кислот на адсорбентах полученных механической и механохимической активацией

	ЭФК исходная, в т.ч.:	Механическая активация	МХА-15 мин	МХА-30 мин	МХА-45 мин
	до отгонки, мас. %	после отгонки, мас. %			
H ₃ PO ₄ ,	52	72	72	72	72
P ₂ O ₅	34	51,3	50,6	49,8	50,9
SO ₃	1,5	1,94	1,94	1,94	1,94
F	1,33	0,196	0,124	0,052	0,046
Fe ₂ O ₃	0,55	0,324	0,276	0,235	0,214
Al ₂ O ₃	0,63	0,451	0,364	0,234	0,226
SiO ₂	0,68	0,02	0,003	—	—
Pb	0,00026	0,00026	0,00023	0,00021	0,00020
As	0,00025	0,00025	0,00022	0,00021	0,00023

В работе показано влияние способа активации на свойства угля. Установлено, что при механохимической активации происходит увеличение удельной поверхности полученного образца, изменение структуры. Показано, что образцы сорбента, полученного механохимической активацией, обладают наибольшей эффективностью при очистке ЭФК от соединений кремния, фтора и полу-

торных оксидов металлов железа и алюминия. Наибольшую эффективность при очистке ЭФК проявляет сорбент после 30 мин активации в вибрмельнице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин, Б.В. Современное состояние и перспектива развития производства очищенной фосфорной кислоты в России / Б.В. Левин, А.В. Гриневич, В.И. Мошкова // М.: Тр. НИУиФа, 85 лет. – 2004. – С. 119–129.
2. Копылев, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты./ Б.А. Копылев// 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1981. – 224 с.
3. Смирнов, Н.Н. Исследование абсорбционно–химического взаимодействия при очистке экстракционной фосфорной кислоты на угольных сорбентах/ Н.Н. Смирнов, С.П. Кочетков, С.В. Хромов, А.П. Ильн // Хим. Тех.– 2003.– С 14–17.
4. Айлер, Р. Химия кремнезема / Р. Айлер// Пер. с англ.– М.: Мир, 1982.– 416с.
5. Тарковская, И.А. Свойства и применение окисленных углей./ И.А. Тарковская, С.С. Ставицкая// Росс. Хим. Журнал. – 1995. – №6. – С. 44-51.
6. Братская, С. Ю. Использование метода функций плотности при интерпретации результатов потенциометрического титрования смесей слабых кислот и оснований./ С. Ю. Братская, А. П. Голиков// Журнал Аналитической химии, – 1998 – Том 53. – №3. – С. 265 – 271.
7. Лурье, А.А. Сорбенты и хроматографические носители (справочник)./ А.А. Лурье// М.: Химия, 1972. – 320 с.
8. Кононов, А.В. Основы технологии комплексных удобрений/ А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдикимова// М.: Химия, 1988. – 320 с.
9. Васильева, О.В. Исследования процесса выделения фтористых соединений в газовую фазу при упарке экстракционной фосфорной кислоты. / О.В. Васильева, С.Я.Шпунт, В.Г. Беспалова, З.А. Ляхович // В сб. статей Минеральные удобрения и серная кислота. – М.: Тр. НИУиФа, 1976 – Вып. 228. – С. 134 – 138

СОДЕРЖАНИЕ

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОФЕССОРА	4
И.П.КИРИЛЛОВА	5
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
В.В.Костров, Л.Н.Морозов	
Разработка катализаторов для процессов паровой конверсии монооксида углерода и синтеза метанола.....	7
И.П.Кириллов, А.М.Алексеев, Ю.Г.Широков	
Разработка и внедрение в промышленность бессернистого железохромового катализатора СТК-ЖС.....	17
Т.В. Тарасова	
Разработка безотходной технологии производства гидроксокарбоната меди.....	25
Л.Н. Морозов, В.В. Костров	
Формирование оксидных медьсодержащих катализаторов в восстановительных реакционных средах.....	32
Н.Н. Смирнов, Ю.Г. Широков, А.П. Ильин, С.П. Кочетков	
Механохимический синтез медьсодержащих катализаторов.....	43
Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин	
Влияние интенсивных механических воздействий на окисление меди в аммиачнокарбонатных растворах.....	64
А.П. Ильин, А.В. Кунин, А.А. Ильин, Н.Е. Гордина, Ю.Г. Широков	
Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака.....	79
А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев, Н.Е Гордина	
Экструдированные сорбенты на основе оксида цинка.....	97
В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин, С.М. Грудцин	
Формовочные массы для экструзии. Основные требования.....	122
А.Д.Семенов, Н.Н. Смирнов, И.Г. Пухов, С.П. Кочетков, А.П. Ильин	
Влияние способа модифицирования угля на степень очистки экстракционной фосфорной кислоты.....	144
СОДЕРЖАНИЕ.....	155

Научное издание

Монография
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
Творческое наследие и дальнейшее развитие работ
профессора И.П. Кириллова

Авторский коллектив: Алексеев А.М., Гордина Н.Е., Грудцын С.М., Ильин А.А., Ильин А.П., Кириллов И.П., Костров В.В., Кочетков С.П., Кунин А.В., Морозов Л.Н., Прокофьев В.Ю., Пухов И.Г., Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Тарасова Т.В., Широков Ю.Г.

Подготовка материалов к печати и дизайн *Н.Е.Гордина*
Ответственные за выпуск *А.П.Ильин, Н.Е.Гордина*

Подписано в печать 10.06.2008 .Формат бумаги 60х84 1/16
Бумага писчая. Усл.печ.л. 9,07. Уч.-изд. л. 10,06
Тираж 100 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-
технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУВО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7