

Абрамов Михаил Андреевич

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ
КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ И
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

05.17.01 – технология неорганических веществ

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО "Ярославский государственный технический университет" (г. Ярославль) на кафедре «Аналитическая химия и контроль качества продукции»

Научный руководитель:	доктор технических наук, доцент Степанов Евгений Геннадьевич
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Неорганические материалы» Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Зломанов Владимир Павлович доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология неорганических веществ» Ивановского государственного химико-технологического университета Смирнов Николай Николаевич
Ведущая организация:	ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР", г. Новомосковск, Тульская область

Защита состоится «__» мая 2012г. в «10» часов, на заседании совета по защите кандидатских диссертаций, по защите докторских диссертаций Д 212.063.02 при ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, ауд. Г-205.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет" по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Письменные отзывы на автореферат диссертации просим направлять по адресу 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, диссертационный совет Д 212.063.02
Факс (4932) 325433 e-mail: dissovet@isuct.ru

Автореферат разослан «__» апреля 2012 г.

Ученый секретарь совета



Е.П.Гришина

Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы. В современных условиях в промышленности все большее значение приобретают вопросы ресурсосбережения, экологии, что обуславливает необходимость разработки гибких, малоотходных, экономичных технологий, предусматривающих использование альтернативных исходных компонентов. Так, например, производство тонких порошков и пигментов является многостадийным, энергоемким и экологически небезопасным. Их используют в качестве сырьевых компонентов для синтеза функциональной керамики и катализаторов, наполнителей в полимерных композициях, при приготовлении литейных форм, специальных бетонов и других материалов. Одним из перспективных путей решения указанных проблем является использование методов механохимии и современного эффективного измельчительного оборудования. Задачей теории измельчения является установление взаимосвязи между дисперсностью порошка, физико-химическими и механическими характеристиками его частиц, затратами энергии и параметрами измельчительного механизма. Важно предвидеть технологический результат диспергирования отличающихся по своим свойствам материалов. Одними из наиболее перспективных измельчителей ударного действия, как для промышленности, так и лабораторной практики, являются дезинтеграторы. Однако, работы, посвященные специфике эффекта механохимической активации (МХА) при обработке веществ в дезинтеграторах немногочисленны.

Цель работы: установить закономерности механохимической обработки и ее влияние на дисперсность, реальную структуру и реакционную способность оксидных порошков - исходных компонентов для синтеза железооксидных катализаторов дегидрирования, композиционных и других твердофазных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение каталитических и структурно-механических характеристик железооксидных катализаторов дегидрирования, изготовленных на основе гематита различной химической предыстории.
2. Выяснение характера и количественная оценка эффектов, возникающих на поверхности и в объеме зерен неорганических высокодисперсных порошков из материалов различной твердости, прошедших обработку в дезинтеграторе.
3. Определение влияния активационной обработки в дезинтеграторе порошков гематита различной химической предыстории на последующий термический синтез, фазовый состав и свойства образующегося продукта – катализатора.
4. Исследование кинетических закономерностей процесса диспергирования и выбор типа сепарационной системы и режимов работы дезинтеграторной установки при получении порошков высокой тонины с заданными физико-химическими свойствами.
5. Совершенствование технологических схем производства свежих, переработки дезактивированных катализаторов с учетом возможностей дезинтеграторной технологии.

6. Исследование физико-химических и структурно-механических характеристик композиционных материалов на основе тонких порошков, приготовленных методом механического диспергирования.

Научная новизна работы. Установлены закономерности механохимической активации в дезинтеграторе гематита и кремнезема различной предыстории. Показано, что химическая предыстория гематита - основного сырьевого компонента железооксидных катализаторов дегидрирования - оказывает существенное влияние на их эксплуатационные характеристики: активность, селективность, механическую прочность и др.

Установлено, что скорость образования каталитически активных в реакции дегидрирования ферритных фаз можно повысить как путем применения высокочистого гематита, так и ударно-импульсной обработкой в дезинтеграторе технических марок гематита, причем удельная энергия обработки последнего зависит от химической предыстории гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Количественная оценка доли механической энергии, расходуемой на пластическую деформацию в процессе механоактивационной обработки гематита и кремнезема выявила схожесть динамики накопления структурных дефектов при малых удельных энергиях механохимической активации (менее 50 кДж/кг).

Впервые на основе анализа кинетических закономерностей процесса измельчения в дезинтеграторной установке обоснован выбор режимов диспергирования и типа сепарационной системы для получения порошков высокой тонины.

Апробирован механохимический способ модификации поверхности частиц оксидных порошков, основанный на использовании кратковременных, сильновозбужденных состояний в твердом теле и окружающей среде.

Практическая значимость работы. Выполнен комплекс исследований, направленный на разработку физико-химических основ приготовления с помощью методов механохимии железооксидных катализаторов дегидрирования и композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Выявлены закономерности влияния режимов измельчения в дезинтеграторе на физико-химические свойства тонких порошков гематита и кремнезема.

Выработаны рекомендации по оптимизации предварительной механоактивационной обработки в дезинтеграторе гематита (основного сырьевого компонента катализатора дегидрирования этилбензола в стирол) с учетом его химической предыстории.

Получены и испытаны в ОАО НИИ «Ярсинтез», г. Ярославль, эффективные твердофазные реагенты для синтеза катализаторов и функциональной керамики. Получены и испытаны на ООО «Строительные материалы», г. Ярославль, высокодисперсные неорганические наполнители на основе кремнезема для композиционных материалов.

Разработаны и утверждены технические условия на синий пигмент (ТУ 2364-001-02069421-2010) и гидрофобный порошок (ТУ 2177-001-02069421-2010), полученные из дезактивированных катализаторов.

Предложена универсальная технологическая схема переработки дезактивированных катализаторов в тонкие порошки и пигменты.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международной конференции по механохимии «FBMT-2009» (Новосибирск, 2009 г.), на 62-й научно-технической конференции «Молодежь. Наука. Инновации – 2009» (Ярославль, 2009 г.), на всероссийской молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2009), на XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010» (Иваново-Суздаль, 2010), на VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании.» (Иваново, 2010) и на Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «ГТД нанотехнологии – 2010» (Рыбинск, 2010).

Личный вклад автора заключается в постановке совместно с научным руководителем целей и задач, проведении эксперимента, обработке литературных и экспериментальных данных, написании в соавторстве научных статей.

Достоверность результатов основывается на применении современных методов исследования, воспроизводимости данных в пределах заданной точности анализа и отсутствием противоречий с современными представлениями по технологии неорганических веществ и механохимической активации.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 9 статьях, в том числе 4 – в ведущих рецензируемых журналах, а также в тезисах 9 докладов на конференциях различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав и списка цитируемой литературы из 168 наименований. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок, 24 таблицы и 3 приложения.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приводится литературный обзор. Рассмотрены современные представления о процессах, происходящих при механохимической активации. Обоснован выбор дезинтегратора в качестве аппарата для диспергирования. Описано влияние механохимического воздействия на оксиды железа и кремния. Изучены особенности производства железооксидных катализаторов, а также проблемы утилизации дезактивированных катализаторов.

Во второй главе представлены методики проведения эксперимента, методики подготовки образцов и характеристики исходных компонентов.

Структурно-механические, физико-химические свойства и фазовый состав изучали методами электронной микроскопии, ИК- и ЭПР- спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА) и седиментационного анализа. Удельную поверхность определяли методом БЭТ для гематита и методом воздухопроницаемости для кремнезема.

Точность определения энергии активации ± 2 кДж/моль, скорости процесса ферритообразования $\pm 0,005$ мг/мин, удельной поверхности $\pm 10\%$.

В третьей главе рассмотрено влияние механохимической активации в дезинтеграторе на физико-химические свойства гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) различной химической предыстории.

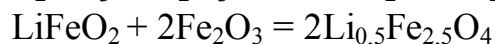
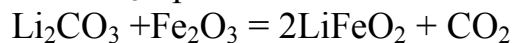
Кристаллическая решетка гематита не отличается высокой прочностью, поэтому при механообработке возможно образование различных дефектов структуры. Гематит является исходным сырьем для синтеза разнообразных твердофазных материалов, например, ферритов и катализаторов. Железооксидные катализаторы применяются в промышленности для дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. По химическому и фазовому составам их можно отнести к наиболее сложным в нефтехимии. Основными каталитически активными фазами являются ферриты щелочных металлов. В качестве промоторов используются соединения молибдена и других переходных металлов. Производят катализаторы методом формования пластичных масс с последующей сушкой и прокаливанием.

В таблице 1 представлены каталитические и структурно-механические свойства модельных железооксидных систем на основе гематита различной химической предыстории. Одной из причин наблюдаемых различий могут быть отличия фазового состава продуктов ферритообразования, обусловленные отличиями в реакционной способности использованных образцов гематита.

Известно, что твердофазная реакция в модельной системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, наиболее чувствительна к предыстории гематита. Данная реакция начинается при температуре $< 800\text{ K}$, когда скорость процессов отжига и перераспределения дефектов в структуре оксида железа невелика.

Таблица 1 Влияние предшественника $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на свойства железо-калий-молибденового катализатора дегидрирования (X- конверсия, γ - селективность, P_0 – механическая прочность, $S_{\text{уд.}}$ – удельная поверхность катализатора)							
Предшест- венник $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Примесные ионы и их содержание		X, %	γ , %	P_0 , кг/см ²	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	
	ион	количество, % масс.				свежий	отработанный
Сульфат	SO_4^{2-}	1,7	66,2	94,8	30	2,6	2,0
Хлорид	Cl^-	1,0	58,2	91,3	20	1,1	1,1
Карбонат	Na^+	1,4	64,0	93,0	23	2,3	1,5
Алкоголят	-		65,8	95,2	37	2,4	2,1

Взаимодействие Fe_2O_3 с Li_2CO_3 протекает в две последовательные стадии:



При этом возможно образование ортоферритов лития $\alpha - \text{LiFeO}_2$ и $\gamma\text{-LiFeO}_2$, а также шпинели $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. $\gamma\text{-LiFeO}_2$ – низкотемпературная упорядоченная форма, имеющая тетрагональную структуру халькопирита, $\alpha - \text{LiFeO}_2$ – высокотемпературная разупорядоченная форма, имеющая кубическую структуру. Из дериватограмм установлено, что взаимодействие карбоната лития с гематитом начинается значительно раньше (на 200°), чем разложение карбоната лития, т.е. является типичной твердофазной реакцией.

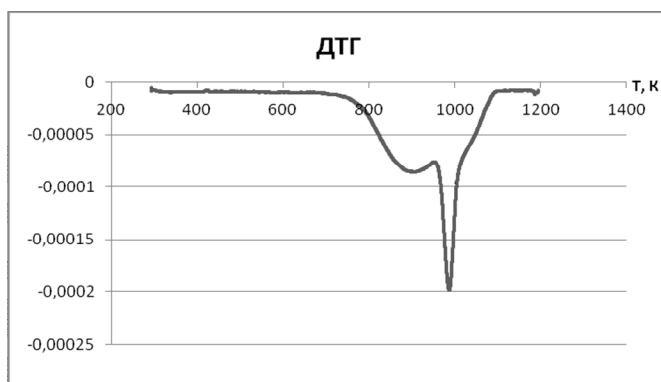


Рисунок 1. ДТГ кривая твердофазного взаимодействия МХА Fe_2O_3 с Li_2CO_3

Представляло интерес изучить влияние примесных ионов на реакционную способность оксида железа в указанной реакции до и после механообработки гематита в дезинтеграторе. Для расчета кажущейся энергии активации процесса образования феррита лития, был использован дифференциальный метод Фримена-Кэррола, основанный на решении уравнения:

$$\Delta \ln \frac{da}{dT} = -\frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + n \Delta \ln(1-a) \quad (1)$$

Необходимо отметить, что так как, ДТГ-кривые имеют характерные перегибы, отражающие, по-видимому, двустадийность процесса ферритообразования, определение энергии активации имеет смысл только для начальной стадии реакции, то есть с использованием начального участка ДТГ-кривой, не имеющего перегиба. Вычисленные значения кажущейся энергии активации и средней скорости реакции образования феррита лития с оксидами железа, имеющими различную химическую предысторию, представлены в таблице 2.

Таблица 2 Зависимость кажущейся энергии активации (E_a) и средней скорости реакции ($v_{\text{ср}}$) гематита с карбонатом лития от предыстории гематита		
Предшественник $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	E_a , кДж/моль	$v_{\text{ср}}$, мг/мин
Сульфат	115	0,422
Хлорид	118	0,678
Карбонат	111	0,704
Алкоголят	73	0,668

Из представленных данных видно, что для образцов гематита, содержащих примеси, кажущаяся энергия активации твердофазного процесса выше. Таким образом, снижение концентрации примесей заметно повышает активность гематита в твердофазном взаимодействии.

Было оценено влияние механохимической обработки гематита на его реакционную способность в реакции с карбонатом лития. В таблице 3 представлены кинетические параметры этой реакции для «алкоголятного» гематита, из которых видно, что «алкоголятный» гематит чувствителен к МХА: энергия

Таблица 3. Кинетические параметры реакции «алкоголятного» гематита с карбонатом лития.				
Энергия обработки гематита, кДж/кг	0	17	34	51
Температурный интервал, К	685-1190	695-1165	685-1153	685-1105
Энергия активации, кДж/моль	73	67	47	38
Средняя скорость процесса, мг/мин	0,668	0,624	0,688	0,890

активации заметно снижается, сужается температурный интервал взаимодействия. Для образцов гематита других предысторий после МХА также отмечено сужение температурного интервала твердофазного взаимодействия с Li_2CO_3 , однако E_a меняется в меньшей сте-

пени.

Неоднозначность полученных данных по изучению влияния МХА на реакционную способность Fe_2O_3 в твердофазной реакции с Li_2CO_3 может быть обусловлена следующими причинами: 1) Изменением дисперсного состава и удельной поверхности при измельчении. 2) Различным влиянием примесных ионов на реакционную способность поверхности гематита. 3) Существенными отличиями параметров ТКС оксидов железа до и после МХА.

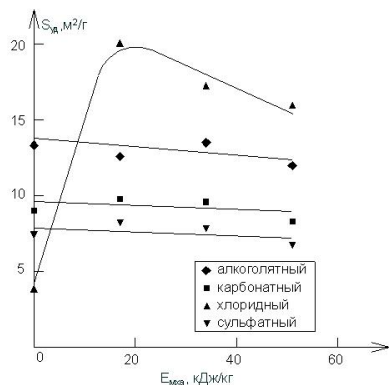


Рисунок 2. Зависимость удельной поверхности гематита от энергии механохимической активации.

Предшественник $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$E_{\text{мхх}}, \text{кДж/кг} / M_{\text{кр.}}$			
	0	17	34	51
Карбонат	1,44	1,31	1,53	1,36
Хлорид	2,71	1,96	2,28	2,39
Сульфат	2,23	1,32	2,34	1,82
Алкоголят	1,92	2,04	2,15	2,20

Таблица 4. Влияние удельной энергии механохимической активации (МХА) на модуль крупности гематита различной предыстории.

На рисунке 2 и в таблице 4 представлены результаты изучения влияния удельной энергии МХА на размер частиц и удельную поверхность гематита. Из представленных данных видно, что при увеличении энергии МХА происходит агрегация частиц алкоголятного гематита. МХА гематита других предысторий сопровождается уменьшением крупности частиц. Это можно объяснить наличием примесных ионов, являющихся дефектами структуры, по которым и

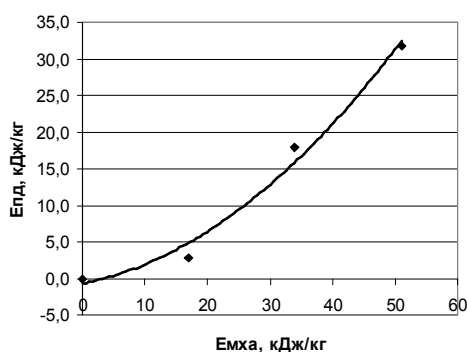


Рисунок 3. Зависимость энергии пластической деформации от общей подведенной механической энергии.

происходит разрушение частиц гематита. При увеличении энергии МХА свыше 34 кДж/кг наблюдается агрегация мелких частиц. При этом заметное изменение величины удельной поверхности наблюдается только у гематита хлоридной предыстории. По-видимому, у изученных образцов гематита энергия МХА в основном расходуется не на измельчение, а на образование и накопление дефектов как поверхностного слоя, так и кристаллической решетки.

Для проверки данного предположения был произведен расчет доли механической энергии, пошедшей на пластическую деформацию. Была использована предложенная Ходаковым модель, которая предполагает, что подводимая энергия расходуется на упругую деформацию ($E_{\text{у.д.}}$), пластическую деформацию ($E_{\text{п.д.}}$), нагрев вещества ($E_{\text{т}}$), образование новой поверхности ($E_{\text{с}}$) и сообщение начальной скорости движения осколкам $E_{\text{к}}$.

$$E = E_{\text{у.д.}} + E_{\text{п.д.}} + E_{\text{т}} + E_{\text{с}} + E_{\text{к}} \quad (2)$$

Оценка $E_{\text{п.д.}}$ была произведена для гематита хлоридной предыстории, удельная поверхность которого заметно меняется при МХА. Результаты расчетов, представленные на рисунке 3, показывают, что увеличение подводимой

энергии вызывает экспоненциальный рост затрат энергии на пластическую деформацию, что согласуется с литературными данными. На рисунке 4 представлены экспериментальные данные по определению концентрации кислотных и основных центров порошков гематита. Видно, что образцы гематита алкогольной и карбонатной предыстории мало чувствительны к МХА – изменение концентрации кислотных и основных центров линейно и незначительно. Наиболее существенные изменения наблюдаются у хлоридного гематита при энергии МХА 17 кДж/кг, что обусловлено, по-видимому, значительным ростом (более чем в 5 раз) удельной поверхности. Для всех предысторий при энергии МХА 51 кДж/кг концентрация основных центров составляет порядка 1 мкмоль/м². Т.о., механохимическая активация позволяет в определенных пределах нивелировать различия в химических свойствах частиц гематита, полученных термолизом солей, гидроксидов и других легкоразлагаемых соединений железа, что представляет несомненный интерес для промышленной практики.

Предложенный Ходаковым метод оценки затрат энергии на пластическую деформацию твердого тела при МХА применим лишь для объектов, заметно меняющих удельную поверхность при обработке в мельницах. Поэтому при изучении изменений реальной структуры гематита при МХА в дезинтеграторе был использован метод рентгенографического анализа. Результаты расчета размеров блоков областей когерентного рассеяния (ОКР) (D_{300} , нм), величины среднеквадратичных микроискажений ($\sqrt{\langle e^2 \rangle_{300}}$) представлены в таблице 5. Дисперсность ОКР гематита, рассчитанная по уширению дифракционных линий на рентгенограммах, заметно увеличивается уже при подведении минимальной энергии (17 кДж/кг). Однако гематит «карбонатной» предыстории практически не меняет размер блоков ОКР. Малые размеры блоков мозаики объясняют низкую чувствительность данного образца к активационной обработке: по-

видимому, размер блоков ОКР порядка 30–40 нм близок к предельному в изученных условиях.

Т.к. установить четкую корреляцию между реакционной способностью и изученными свойствами не удалось, было подробно изучено фазовый состав продуктов твердофазной реакции гематита с карбонатом лития. Как отмечалось ранее, реакция образования LiFeO_2 в неизотермических условиях протекает в две стадии. На первой стадии ($T_{\text{эксп}} < T_{\gamma \leftrightarrow \alpha}$) наблюдается образование термодинамически

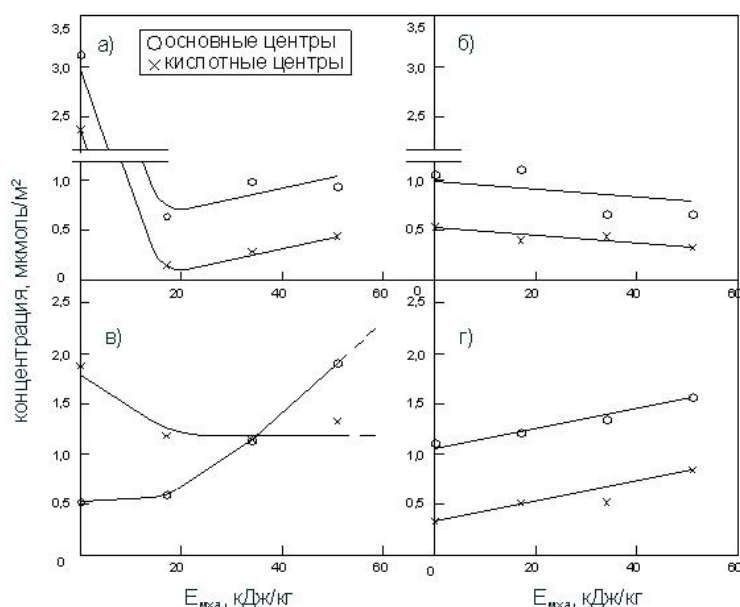


Рисунок 4. Концентрация кислотно-основных центров гематита различной предыстории: а)хлоридный; б)алкоголятный; в)сульфатный; г)карбонатный.

нестабильной фазы $\alpha\text{-LiFeO}_2$ в значительных количествах. Данное явление, вероятно, обусловлено изменениями тонкой кристаллической структуры гематита при повышении температуры. В реальном распределении блоков когерентного рассеяния гематита, по-видимому, всегда присутствуют блоки, размер которых ниже некоторой критической величины, обеспечивающей возможность синтеза

наряду с равновесной $\gamma\text{-LiFeO}_2$ и метастабильной фазы $\alpha\text{-LiFeO}_2$.

В результате МХА $D_{\text{окр}}$ обрабатываемого материала обычно уменьшается, при этом, по-видимому, несколько возрастает и доля частиц с $D_{\text{окр}} < D_{\text{крит}}$. Повышение дефектности оксида железа в процессе МХА, выражаемое величиной микроискажений, по-видимому, также способ-

Таблица 5 Параметры тонкой кристаллической структуры механически активированного гематита различной предыстории

Предыстория		$E_{\text{мха}}, \text{кДж/кг}$			
		0	17	34	51
алкоголят	$D_{300}, \text{нм}$	90	73	65	55
сульфат	$D_{300}, \text{нм}$	85	66	63	60
	$\sqrt{\langle e^2 \rangle_{300}} \cdot 10^4$	8,0	8,5	8,0	8,0
хлорид	$D_{300}, \text{нм}$	100	50	-	40
	$\sqrt{\langle e^2 \rangle_{300}} \cdot 10^4$	6,0	7,0	-	10,0
карбонат	$D_{300}, \text{нм}$	35	33	32	30
	$\sqrt{\langle e^2 \rangle_{300}} \cdot 10^4$	15,6	13,4	9,8	5,6

ствует не только росту его активности при взаимодействии с карбонатом лития в низкотемпературной области, но и образованию метастабильного ортоферрита лития. Экспериментальные данные подтверждают высказанное предположение, причем в некоторых образцах на основе активированного ге-

матита преобладает фаза $\alpha\text{-LiFeO}_2$.

Полученные данные позволили определить условия МХА гематита, чтобы сделать его пригодным для производства катализаторов с улучшенными свойствами. В таблице 6 пред-

Таблица 6 Свойства железооксидных катализаторов в реакции дегидрирования этилбензола ($T = 870 \text{ K}$, $W = 1 \text{ ч}^{-1}$, $\lambda = 1:2$ по массе)

Предшественник $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$X, \%$	$\gamma, \%$	$P_0, \text{кг/см}^2$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	
				свежий	отработанный
Карбонат	67,5	92,8	45	2,5	2,3
Алкоколят	69,0	93,8	65	2,6	2,2

ставлены результаты изучения свойств железо-калий-молибденовых катализаторов дегидрирования, приготовленных механохимическим методом. Гематит карбонатной предыстории до МХА в дезинтеграторе был предварительно прокален для укрупнения блоков ОКР до 100-120 нм.

Таким образом, на основании приведенных экспериментальных данных и результатов изучения кинетики процессов ферритообразования можно утверждать, что дезинтеграторная активация гематита существенно облегчает взаимодействие компонентов катализатора на стадии прокалики. За счет улучшения реологических свойств компонентов катализаторных паст достигается более высокая степень гомогенизации, а повышение реакцион-

ной способности обеспечивает увеличение степени превращения в ферриты соединений щелочных металлов. Заметно улучшаются каталитические свойства, механическая прочность и термостабильность контактов (таблица 6).

В четвертой главе изучено влияние механоактивации на свойства кремнезема различной предыстории – материала более твердого, чем гематит. В Были взяты образцы кремнезема Липовецкого (Ярославская область) и Хромцовского (Ивановская область) месторождений.

Было установлено, что для получения порошков кремнезема высокой то-

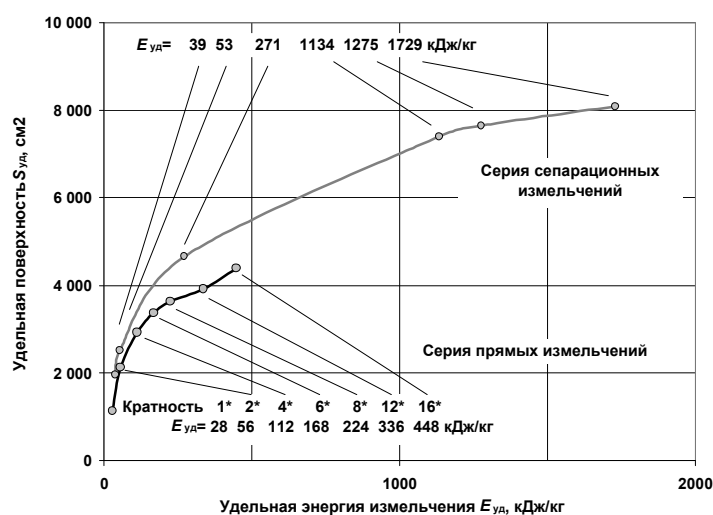


Рисунок 5 Изменение удельной поверхности частиц кремнезема от энергии измельчения в разном режиме.

Результаты исследования, представленные на рисунке 5, показывают, что совмещение процессов измельчения и сепарации позволило значительно снизить энергозатраты при получении тонких порошков. Причем центрифугальная сепарация позволила получать узкие фракции порошка кремнезема с преимущественным размером частиц менее 10 мкм.

В начальной области измельчения – при невысоких энергиях – процесс диспергирования может быть представлен в виде зависимостей, показанных на рисунке 6. Остаток на сите математически моделируется зависимостью

$$R_d = R_{d0} \cdot e^{-\alpha_d E} \quad (3),$$

где E – удельная энергия обработки, α_d – множитель

Таким образом, при подведенной энергии 50-60 кДж/кг большинство частиц имеют размер менее 40 мкм, а значит эта энергия минимальна для получения высокодисперсного кремнезема. Данные по изменению удельной поверхности частиц кремнезема при МХА, представленные на рисунке 5, позволили определить по уравнению (2) долю энергии, пошедшей на пластическую деформацию. Из графика на рисунке 7 видно, что при невысоких подводимых энергиях МХА доля пластической деформации составляет порядка 30-37%. При высоких энергиях МХА доля пластической деформации достигает своего наибольшего значения и составляет 40-45 %.

Высокая доля энергии, идущей на пластическую деформацию должна создавать заметные дефекты структуры кремнезема. Изучение механизма МХА

нины достаточна скорость соударения с пальцами роторов 140-160 м/с, что согласуется с литературными данными. Следует отметить, что в опытах не наблюдалось заметного увеличения удельной поверхности кремнезема

Для получения высокодисперсного порошка были применены методы как многократного прямого измельчения, так и сепарационный режимы – с воздушной и центрифугальной сепарацией.

кремнезема в дезинтеграторе методами ИК- и ЭПР- спектроскопии позволяет утверждать, что при образовании ювенильной поверхности происходит деформация связи O-Si-O, а также деформация и разрыв связей Si-OH, т.е. образуется более реакционно-способная поверхность. В механически активированных образцах наблюдается наличие свободных радикалов.

Данные неводного титрования кислотных центров на поверхности порошков кремнезема показали совпадение количества точек эквивалентности у аморфного и активированного с энергией 102 кДж/кг образцов. В рентгенов-

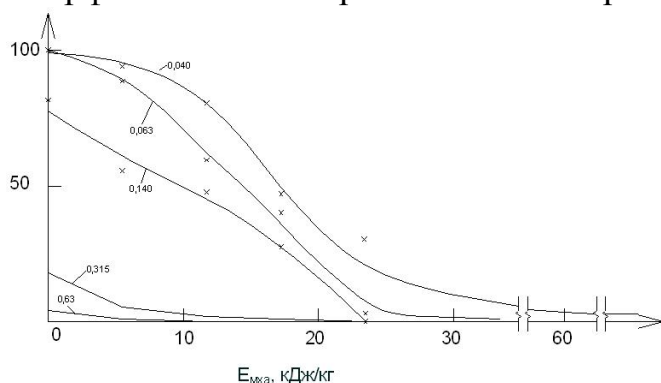


Рисунок 6. Остаток кремнезема на сите с отверстием 0,63-0,040 мм.

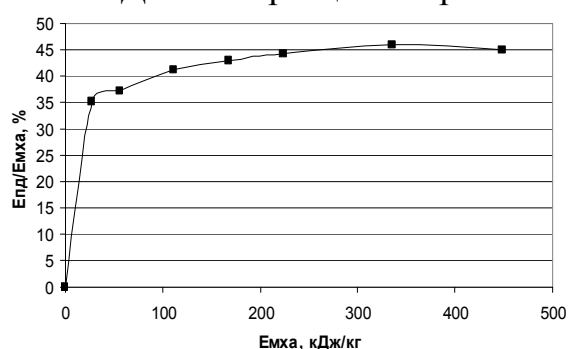


Рисунок 7. Зависимость изменения доли пластической деформации от энергии обработки кремнезема.

ских спектрах наблюдается уширение пиков у активированного образца, что также говорит об аморфизации частиц кремнезема. Эти результаты подтверждают повышенную дефектность частиц механически активированного кристаллического кремнезема. Следует отметить, что полученные экспериментальные данные не позволили выявить заметных различий свойств кремнезема разных предысторий после МХА в изученных условиях.

Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показали, что разрушение происходит по дефектам структуры зерна (межблочным границам), а, следовательно, полученный дисперсный кремнезем обладает большей структурной прочностью.

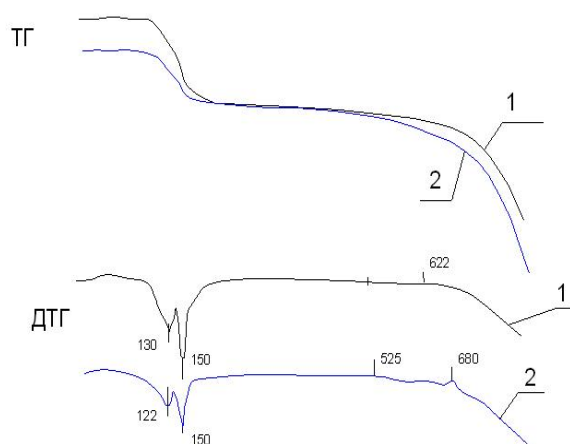
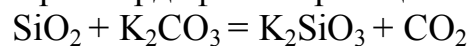


Рисунок 8. Дериwатограммы твердофазной реакции кремнезема с карбонатом калия 1 – исходного, 2 – после МХА с Е=32 кДж/кг

Влияние механохимической активации на реакционную способность кремнезема оценивалось на примере твердофазной реакции:



Анализ кривых ДТА, представленных на рисунке 8, реакций исходного и МХА образцов кремнезема с карбонатом калия позволил отметить снижение температуры начала взаимодействия с участием активированных образцов, что прямо указывает на их повышенную реакционную способность.

Расчет кажущейся энергии активации реакции SiO_2 с K_2CO_3 показал, что МХА SiO_2 приводит к ее снижению более чем в 2 раза, что, по-видимому, обусловлено как «обновлением», так и частичной аморфизацией поверхности кремнезема.

Были исследованы физико-химические свойства композитов на основе полученных порошков. Экспериментальные данные показывают положительное влияние добавки тонкомолотого кремнезема на прочностные свойства искусственного камня и износостойкость эпоксидного композита. Полученные результаты исследований влияния механохимической активации на свойства оксидов железа (III) и кремния и материалов на их основе обобщены в таблице 7.

Таблица 7 Физико-химические свойства кремнезема и гематита после МХА.		
Оксид		
Влияние механохимической активации на свойства вещества	Fe_2O_3	SiO_2
	Заметное влияние предыстории образца	Малое влияние предыстории образца
	Разрушение по местам локализации примесных дефектов	Разрушение по границам зерен
	Эффекты МХА проявляются при невысоких значениях $E_{\text{мха}} \sim 15-17$ кДж/кг	Эффекты МХА проявляются при $E_{\text{мха}}$ больше 50-60 кДж/кг
	Чувствительность образца к МХА зависит от размера блоков ОКР	Увеличение прочности частиц SiO_2 и материалов на его основе за счет разрушения зерен по дефектным участкам и образования бездефектных зерен
	Увеличение микроискажений кристаллической решетки, дисперсности ОКР, концентрации дефектов	
	Образование ювенильной поверхности	Удаление гидроксильного покрова при небольших энергиях МХА и частичная аморфизация поверхностного слоя при $E_{\text{мха}}$ выше 50-60 кДж/кг
	Увеличение прочности ферритных фаз за счет интенсификации процессов массопереноса	

Установлены пороговые значения удельной энергии механообработки, при которых начинают проявляться эффекты активации: для гематита $\sim 15-17$ кДж/кг, для кремнезема $\sim 50-60$ кДж/кг. Механизм механоактивации и влияния предыстории образца также заметно отличается.

В пятой главе рассмотрены процессы получения высокодисперсных порошков из вторичного техногенного сырья – отработанных катализаторов нефтехимического синтеза - пригодных для использования в качестве цветных пигментов и наполнителей. Основными объектами исследования были выбраны отработанные катализаторы ряда крупнотоннажных процессов нефтехимического синтеза: железооксидный катализатор дегидрирования К-28, алюмокобальтмолибденовый катализатор (АКМ) гидроочистки АРТ СК-500, алюмосиликатный микросферический катализатор гидрокрекинга РСГ-2.

Отработанные железооксидные и алюмокобальтмолибденовый катализаторы не стабильны по фракционному составу и представляют собой смесь целых, полуразрушенных и спекшихся гранул, порошкообразной фракции. Цвет пигментов, приготовленных из разных партий отработанных катализаторов, не стабилен, так как условия охлаждения катализаторов перед их выгрузкой из реакторов на промышленных предприятиях различны. Железооксидные дезакти-

винованные катализаторы при переработке их в пигменты требуют обязательной отмывки от водорастворимых компонентов.

На примере катализатора АКМ было показано, что если при прямом однократном измельчении частиц размером 63-100 мкм остается порядка 45%, то при применении воздушной сепарации количество таких частиц уменьшается до 1%. Поэтому в экспериментах по приготовлению высокодисперсных порошков из отработанных катализаторов в основном применялся дезинтегратор, оснащенный воздушной сепарационной системой.



Рисунок 9. Технологическая схема получения пигментов и наполнителей из отработанных катализаторов

рожденных» состояний, которые долгое время могут оставаться метастабильными, так и кратковременных, сильновозбужденных состояний. Примеры технологического применения последнего эффекта – т.н. «динамического активирования» в мельницах ударного действия немногочисленны.

В работе были изучены следующие процессы совместного измельчения и механомодификации поверхности порошков: 1) совместное измельчение кремнезема с натриевой солью бустирана (полупродукт органического синтеза); 2) совместное измельчение кремнезема и гематита; 3) одновременное измельчение и механомодификация поверхности отработанного катализатора крекинга.

В экспериментах по одновременному измельчению и механомодификации

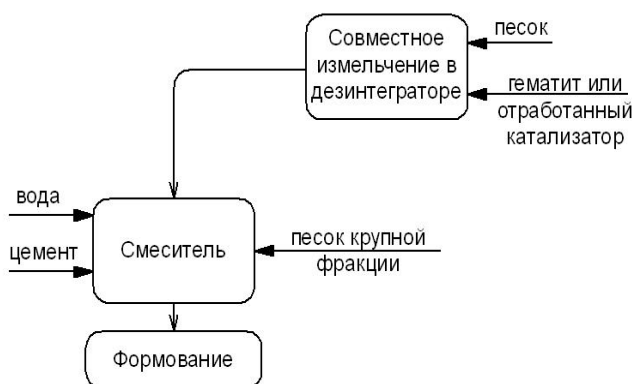


Рисунок 10. Технологическая схема получения окрашенного высокодисперсного кремнезема

На рисунке 9 представлена разработанная нами универсальная технологическая схема получения с использованием методов механохимии пигментов и наполнителей из отработанных катализаторов (К-28, АКМ, алюмосиликатного), предусматривающая комплексное использование как твердых, так и жидких компонентов.

Известно, что МХА сопровождается возникновением в твердом теле как «замо-

рожденных» состояний, которые долгое время могут оставаться метастабильными, так и кратковременных, сильновозбужденных состояний. Примеры технологического применения последнего эффекта – т.н. «динамического активирования» в мельницах ударного действия немногочисленны.

В работе были изучены следующие процессы совместного измельчения и механомодификации поверхности порошков: 1) совместное измельчение кремнезема с натриевой солью бустирана (полупродукт органического синтеза); 2) совместное измельчение кремнезема и гематита; 3) одновременное измельчение и механомодификация поверхности отработанного катализатора крекинга.

В экспериментах по одновременному измельчению и механомодификации отработанного катализатора крекинга в качестве гидрофобизирующих добавок использовались высшие спирты, кремнийорганические соединения, которые дозировались в требуемом количестве в измельчительную камеру дезинтегратора, оснащенного воздушным сепаратором. Проводились также эксперименты по механомодификационному получению окрашенного высокодис-

персного кремнезема. Окрашенный кремнезем широко используется в производстве искусственного камня. Обычно пигмент вводят в требуемом количестве в виде водной дисперсии на стадии смешения всех компонентов будущего материала. Совместное «сухое» измельчение в дезинтеграторе кремнезема и гематита, схема которого представлена на рисунке 10, позволило получить равномерно окрашенный материал, причем мелкие частицы оксида железа оказались достаточно прочно закреплены на более крупных кристаллах кремнезема.

Высокодисперсные порошки на основе кремнезема и дезактивированных катализаторов были успешно испытаны в различных композиционных материалах: в мелкозернистом бетоне, эпоксидных и лакокрасочных составах.

Основные результаты работы.

1. Показано, что химическая предыстория гематита существенно влияет не только на его физико-химические свойства гематита, но и на процессы ферритообразования, а также на свойства конечных продуктов – железооксидных катализаторов. Так, наличие примесных ионов (SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+) повышает энергию активации процесса твердофазного взаимодействия гематита с карбонатом лития (с 73 до 118 кДж/моль).
2. С помощью методов инфракрасной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа и других физико-химических методов исследования показано, что при механохимической активации в дезинтеграторе кремнезема происходит разрыв химических связей, образование ювенильной поверхности; при активации гематита происходит накопление термодинамически нестабильных протяженных дефектов, проявляются кратковременные эффекты динамического активирования. Обнаружено, что характер и интенсивность наблюдаемых эффектов механохимической активации зависят от предыстории обрабатываемого материала.
3. Установлено, что механохимическая активация позволяет минимизировать влияние примесных ионов (SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+) на химические свойства поверхности получаемых порошков гематита. С увеличением энергии механообработки уменьшается количество равновесной γ - $LiFeO_2$ – фазы, тормозящей процесс ферритообразования. Получены модельные катализаторы на основании механоактивированного α - Fe_2O_3 с улучшенными характеристиками (например, для «карбонатного» гематита механическая прочность возрастает с 23 до 45 кг/см²).
4. Показано, что система воздушной сепарации (щелевой сепаратор) позволяют получать порошки высокой тонины (с преимущественным размером частиц 30-40 мкм), а центрифугальная система сепарации – узкие фракции порошков (с размером частиц 10 мкм), по тонкости помола не уступающие промышленным образцам аморфного кремнезема, измельченного в струйной мельнице. Произведена оценка энергозатрат на получение тонких порошков кремнезема. Показано, что при одинаковых энергетических затратах сепарационное измельчение позволяет получить частицы в 1,5 раза мельче.
5. Изучены процессы совместного измельчения и механомодификации порошков в дезинтеграторе. Установлено, что использование эффекта динамического активирования позволяет получать тонкие порошки с заданными свойствами. Предложена универсальная технологическая схема переработки дезактивиро-

ванных катализаторов в тонкие порошки и пигменты. Разработаны и утверждены технические условия на синий пигмент (ТУ 2364-001-02069421-2010) и гидрофобный порошок (ТУ 2177-001-02069421-2010), полученные из дезактивированных катализаторов.

6. Показано, что приготовленные механохимическим методом из природного и вторичного техногенного сырья тонкие порошки позволяют повысить структурно-механические характеристики композиционных материалов: прочность искусственных камней возрастает на 15-20%, а износостойкость эпоксидных композиций более чем в 4 раза.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Абрамов М.А., Степанов Е.Г., Яблонский О.П. Влияние механохимической активации на физико-химические свойства кварцевого песка и структурно-механические характеристики вяжущих композиций на его основе. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.-2009.- т.52 - №8. – с.75-77.
2. Абрамов М.А., Васильев С.В., Качалов Д.В., Степанов Е.Г. Взаимодействие карбоната лития с механически активированным гематитом в неизотермических условиях. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.-2011.- т.54 - №4. – с.66-68.
3. Степанов Е.Г., Голяндин Д., Абрамов М.А. Зависимость среднего размера частиц кварцевого порошка для керамических форм от удельной энергии измельчения в дезинтеграторе и вида применяемой сепарационной системы. // Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии имени П. А. Соловьева.-2011.-№1.- с.193-198.
4. Степанов Е.Г., Абрамов М.А., Шатульский А.А. Приготовление высокодисперсных порошков для композиционных материалов и литейных форм методами дезинтеграционной технологии. // Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии имени П. А. Соловьева - 2011.-№1.- с.49-58.
5. М.А. Abramov, E.G.Stepanov The investigation of physicochemical properties of the desintegration quartz sand as a component of fine aggregate concrete. FBMT-2009.- Novosibirsk.- p.188
6. E.G.Stepanov, M.A. Abramov Mechanochemycal method receipt of hydrophobic highdispersed powder from the waste material of petrochemical production. FBMT-2009.- Novosibirsk.- p.227.
7. Степанов Е.Г., Качалов Д.В., Абрамов М.А. Реальная структура гематита и его взаимодействие с карбонатом лития. Тезисы докладов VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» - Иваново.- 2010.- с.157.