

В.А. ЯКОВИШИН, аспирант;

А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, НТУ “ХПИ”

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ НИТРАТОВ МЕДИ И ХРОМА В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

В статті встановлені основні стадії розкладання суміші кристаллогідратів нітратів міді та хрому в інтервалі температур 0 – 1000 °С. Виявлено, що розкладання солей супроводжується утворенням проміжних продуктів – гідроксисолей міді та хрому та хромату міді. Кінцевим продуктом є хроміт міді.

In paper the basic stages of decomposition of crystalline hydrates copper and chrome nitrates mixture in the interval of temperatures 0 – 1000 °C are determined. It is discovered that decomposition of salts is accompanied formation of intermediate products – copper and chrome oxy compounds and copper chromate. The finished product is a copper chromite.

Основной проблемой транспорта и энергетики в настоящее время являются выбросы вредных веществ при сгорании топлива. Использование каталитического горения позволяет уменьшить количество вредных выбросов и при этом снизить расход топлива.

В процессах горения хорошо зарекомендовали себя катализаторы на основе оксидов переходных металлов (Cu, Cr, Co, Ni, Mn). Они проявляют высокую активность в процессах окисления, имеют большую термостабильность и механическую прочность. Нами предложена схема получения каталитического покрытия на поверхности поршня, включающая гальвано-плазменную обработку доньшка поршня, его пропитку в растворе нитратов соответствующих металлов, сушку и прокалку [1].

Для выбора параметров технологии нанесенного катализатора были проведены исследования процесса термического разложения кристаллогидратов нитратов меди и хрома на поверхности оксида алюминия.

Носитель получали обработкой поверхности металлического алюминия методом микродугового оксидирования в щелочном электролите при напряжении 800 – 1200 В и плотности тока 80 – 150 А/дм².

Рентгенофазовый анализ и проведенная количественная оценка соотношения оксидов алюминия показала, что основными её компонентами явля-

ются α - Al_2O_3 (50 %) и γ - Al_2O_3 (20 %) (рис. 1). Остальное – смесь оксидов алюминия (β - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , ϑ - Al_2O_3 и др.).

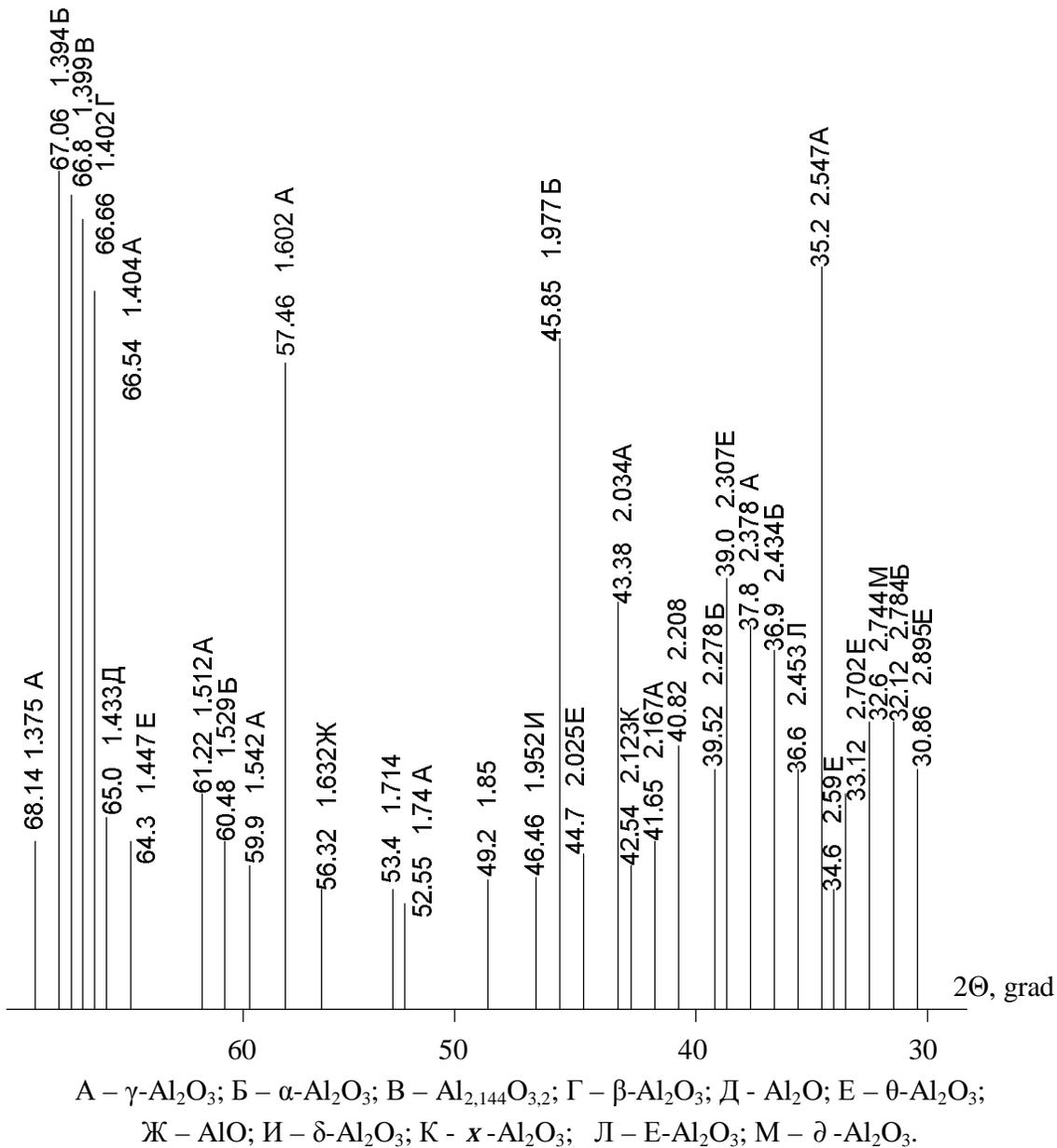
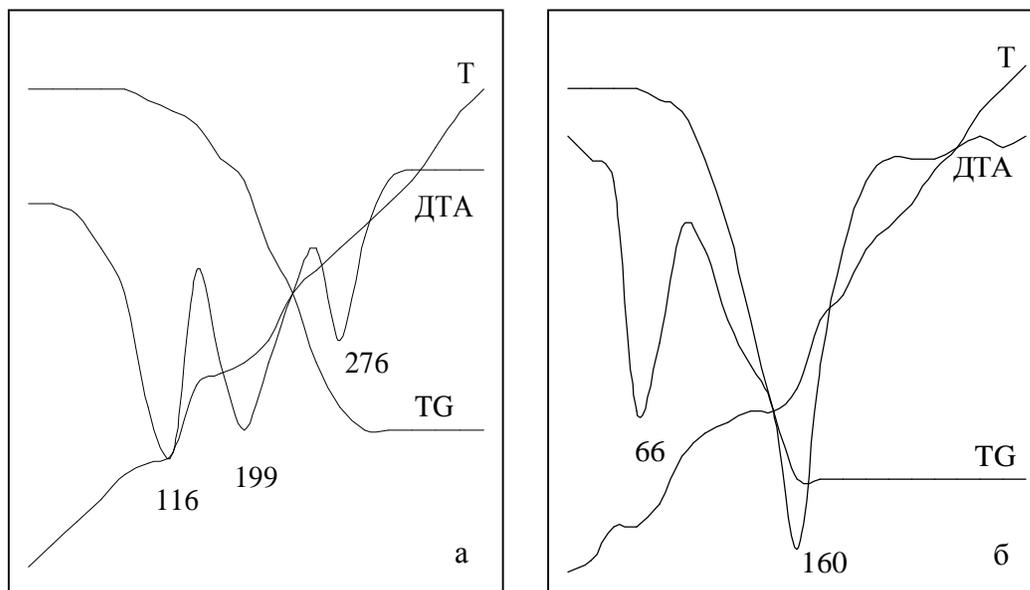


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа поверхности носителя

Полученный носитель пропитывали смесью водных растворов нитратных солей хрома и меди с последующей сушкой и прокаливанием. Для определения параметров технологии катализаторов были проведены термогравиметрические исследование смеси кристаллогидратов нитратных солей.

Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик. Нагрев проводился до 1000 °С, со скоростью 10 град/мин.

На рисунке 2 приведены термограммы разложения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Эндотермический эффект разложения гидрата нитрата меди при 171 – 199 °С объясняется термическим гидролизом гидрата нитрата с образованием основной соли состава $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Конечными продуктами разложения (последний эндоэффект) основной соли меди являются CuO , NO_2 и H_2O .



а – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; б – $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Рис. 2. Термограммы разложения солей меди и хрома

При нагревании кристаллогидрата нитрата хрома процесс термолиза начинается при температуре 130 °С.

В интервале 130 – 160 °С происходит частичная потеря кристаллизационной воды и термический гидролиз соли.

Продукт гидролиза при 150 °С соответствует основности 21 % и примерный состав его можно выразить формулой: $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Выше 160 °С процесс термолиза сопровождается частичным окислением хрома (III) до хрома (VI). полученная твердая фаза при 310 °С отвечает химическому составу $\text{CrO}_{2,53}$, который представляет смесь би- и монохромата хрома.

При 350 °С происходит разложение хроматов хрома с образованием аморфной окиси хрома, переход которой в кристаллическое состояние со-

проводится экзотермическим эффектом при 390 °С.

Исследования совместного термического разложения смеси кристаллогидратов нитратов меди и хрома проводили в интервале температур от 0 до 1000 °С, соотношение солей меди и хрома в пересчёте на оксиды составляло 1 : 1 (рис. 3).

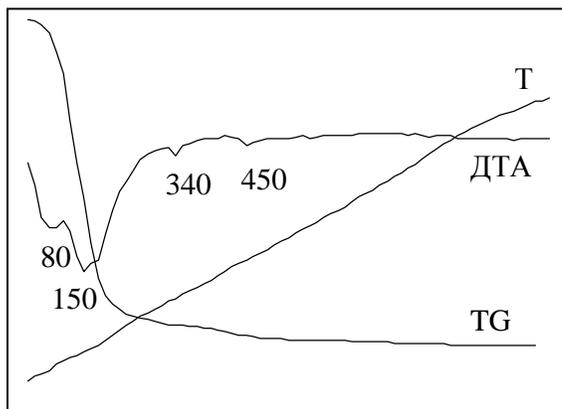


Рис. 3. Термограмма разложения смеси кристаллогидратов нитратов меди и хрома

Первый эндотермический эффект при 80 °С указывает на потерю кристаллизационной воды, масса образца при этом не изменяется. Эндозффект при 150 °С объясняется образованием гидросинитратов меди и хрома ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Сравнивая рисунки 2 и 3, можно увидеть, что сначала разложение смеси кристаллогидратов нитратов меди и хрома проходит так же, как и разложение этих солей отдельности.

Выше 130 °С соли меди и хрома вместе, или отдельно образуют гидросинитраты. Разложение оксихроматов меди и хрома проходит через стадию образования хромата CuCrO_4 . Этой стадии соответствует эндотермический эффект при 340 °С.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 4) подтверждают этот вывод.

Процесс термического разложения смеси солей меди и хрома выше температуры 300 °С проходит по следующей схеме – полученный хромат меди разлагается до хромита меди.

Последний пик на термограмме указывает на эндозффект при переходе хромата меди в хромит ($\text{CuCrO}_4 \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$).

Рентгенограмма состава полученного прокалкой при температурах выше 450 °С подтверждает этот переход (рис. 5.).

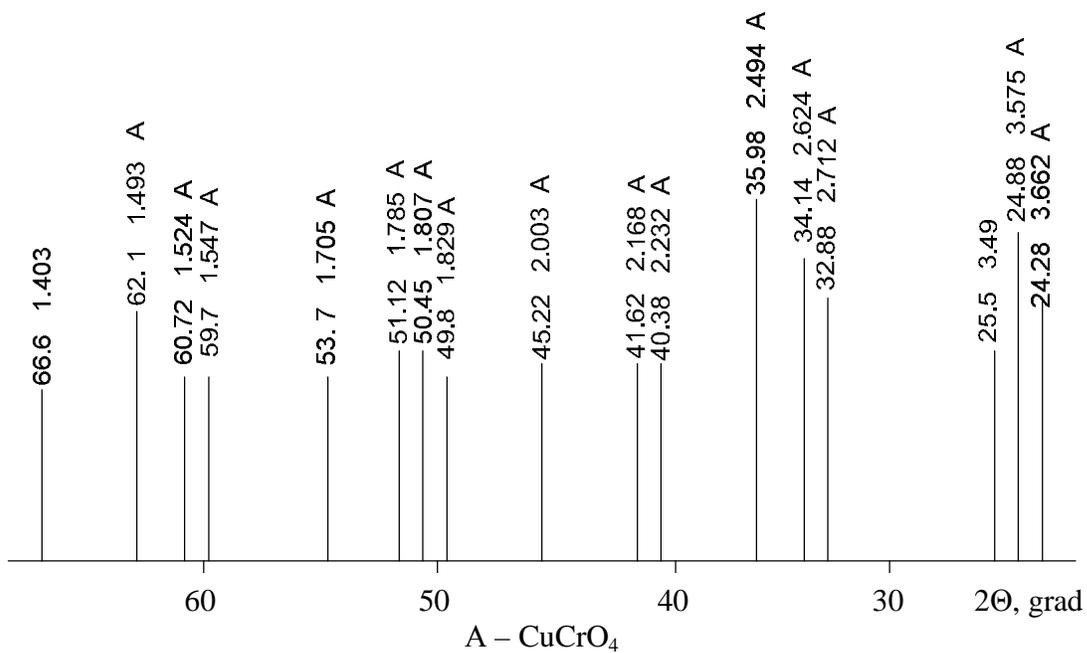


Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа смеси солей при 340 °С

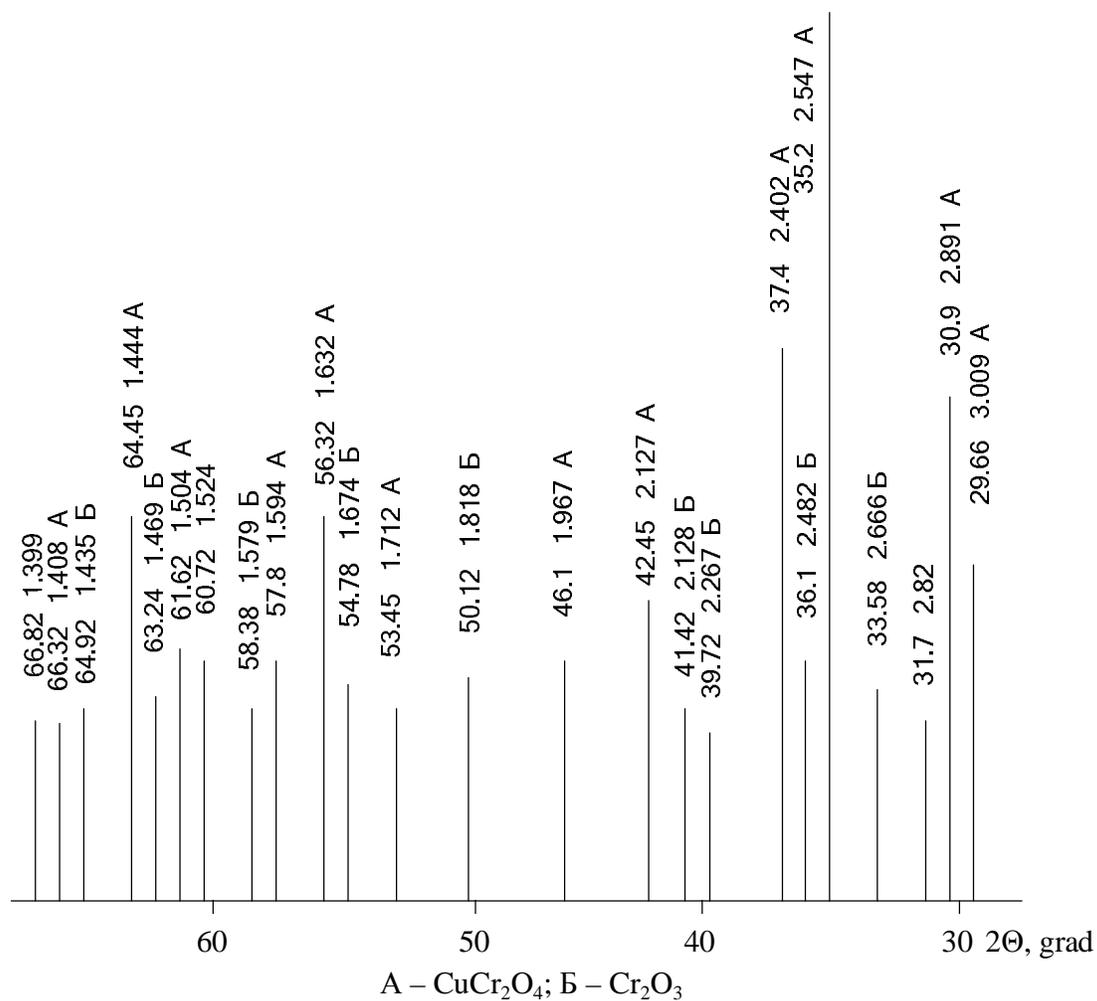


Рис. 5. Данные рентгенофазового анализа смеси солей выше 450 °С

Таким образом, на основе дериватографического и рентгенофазного анализов можно рекомендовать следующие параметры получения каталитического покрытия: сушку целесообразно проводить в интервале температур 80 – 120 °С (этому интервалу соответствует удаление кристаллизационной влаги); прокалку – в интервале 300 – 350 °С (образование CuCrO_4 проходящее через стадию образования смешанных оксисолей). Последняя стадия получения катализатора будет происходить внутри камеры сгорания двигателя при температурах выше 450 °С с образованием активной фазы CuCr_2O_4 .

Список литературы: 1. Яковичин В.А. Технологія каталізатора процесів глибокого окиснення вуглеводнів. / В.А. Яковичин, А.С. Савенков // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. – (Тематичний випуск „Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”). – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 74 – 75.

Поступила в редколлегию 16.10.09

УДК 621.377.7

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, **Е.В. СЕМКИНА**, **Т.В. ОРЕХОВА**,
И.А. ТОКАРЕВА, НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРРЕНАТ-ИОНА

В статті розглядається процес відновлення пер ренат-іону в розчинах сульфатної кислоти. Встановлено, що виділення ренію супроводжується значною кількістю водню. На швидкість осадження металу впливають такі фактори, як густина струму, концентрація перренат-іонів, температура та ін. Сульфат амонію, що вводиться до електроліту, являється донором водню, який приймає участь у катодній реакції. Додавання $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приводить до підвищення виходу за струмом ренію.

The process of reduction to perrenat-ion in solutions of sulphuric acid is examined in the article. It is set that the selection of rhenium is accompanied by the far of hydrogen. On speed of besieging of metal render influencing such factors, as density of current, concentration of perrenat-ion, temperature. Sulfate to the ammonium, which is entered to the electrolyte, it is the donor of hydrogen which takes part in the cathode reaction. The addition $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ results in the increase of output after the current of rhenium.