

токсичності газів, що відходять від автотранспорту / М.В. Галенко, В.М. Вязовик, Г.С. Столяренко // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки).  
– 2008. – С. 97 – 99.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 66.097.3

**Б.К. ГАРМАШ, М.И. ВОРОЖБИЯН**, докт. техн. наук,  
**Л.А. КАТКОВНИКОВА**, канд. техн. наук,  
УкрГАЗТ, г. Харьков, Украина  
**А.Я. ЛОБОЙКО**, докт. техн. наук,  
**Е.А. МИХАЙЛОВА**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

### **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОАГУЛИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ СУСПЕНЗИИ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗО-ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА**

В даній статті розглянуті методи приготування залізо-хромового каталізатору середньотемпературної конверсії оксиду вуглецю водяною парою, та досліджено вплив коагулюючих домішок на стадії осадження багатокомпонентної системи розчинів сульфатів заліза, хрому та міді карбонатом натрію.

The preparation methods of iron-chrome catalyst of high temperature conversion of carbon monoxide by water steam were examined and influence of coagulation additives in precipitation of many components system of ferric, chrome, copper sulfate solutions by sodium carbonate was researched in this article.

Конверсия оксида углерода (II) водяным паром является одним из наиболее распространенных методов получения водорода в промышленных условиях. Проведение данного процесса организовано в две стадии и возмож-

но только в присутствии катализаторов. На первой – среднетемпературной стадии используют контакты, состоящие из оксидов железа и хрома.

Железохромовые катализаторы получили широкое применение в данном процессе, так как они обладают хорошими эксплуатационными качествами и достаточно длительным сроком работы, являются сравнительно дешевыми.

Практически, с момента своего первого использования в промышленных условиях, состав железохромовых катализаторов остался неизменным: 90 – 93 масс. % оксидов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и 7 – 10 масс. % оксидов хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Активным компонентом катализатора является магнетит (тетраоксид железа)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а свежеприготовленный катализатор содержит кристаллический оксид железа ромбоэдрической структуры  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , для превращения его в магнетит катализатор перед началом работы должен быть восстановлен. Оксид хрома не оказывает влияния на активность катализатора, но служит стабилизирующим промотором активного компонента. Он препятствует росту кристаллов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в процессе эксплуатации катализатора, что позволяет значительно увеличить срок его службы.

Железохромовые катализаторы должны обладать рядом следующих свойств: высокой активностью, развитой удельной поверхностью, устойчивостью к действию ядов и высоких температур. Активность катализатора определяется технологическими параметрами проведения процесса конверсии, а также зависит от его химического и фазового состава, который обусловлен способом и условиями приготовления. Кроме состава, важным показателем для высокой активности катализатора является его адсорбционная способность, которая тесно связана с состоянием поверхности катализатора. Задача получения активного катализатора будет заключаться в том, чтобы физическая структура общей поверхности химически активных веществ, составляющих катализатор, обладала бы как высокой дисперсностью, так и пористостью, что будет означать увеличение внутренней поверхности, а, следовательно, увеличение адсорбционных свойств катализатора.

Для железохромового катализатора эта задача может быть решена путем получения соединений железа или их смесей с хромовыми, которые обладали бы наиболее тонкой пористой структурой и имели бы наиболее низкую температуру разложения в процессе прокаливания, что позволило бы получить наиболее дисперсную и активную структуру оксида железа. К таким соединениям, обладающим вышеуказанными свойствами, относятся смеси из карбонатов или тонкодисперсных оксидов железа с хромовым ангидридом [1].

Паровая конверсия СО протекает во внутридиффузионной области.

Следовательно, в ходе приготовления катализатора необходимо получить оптимальную структуру пор катализатора, которая позволила бы уменьшить внутридиффузионное торможение и увеличить степень использования внутренней поверхности. Поэтому, на состояние поверхности катализатора будет влиять не только дисперсность получаемого катализатора, но и форма зерен, внутренняя рабочая поверхность которых зависит от условий процесса формования катализатора.

Основным сырьем для производства среднетемпературного катализатора является железный купорос  $\text{FeSO}_4$ , который получают как побочный продукт гальванических процессов в металлургии.

Представляет интерес в настоящее время, использовать в качестве альтернативного сырья железный купорос, получаемый в качестве отхода производства титановых белил.

В ходе проведения исследований по разработке железо-хромового катализатора с использованием в качестве сырья железного купороса отхода производства титановых белил подбирался наиболее конкурентный способ и оптимальные параметры процесса приготовления.

Рассматривали различные способы приготовления, использовались в качестве осадителей карбонат аммония, аммиачная вода, карбонат натрия.

После физико-химического анализа полученной катализаторной массы, результаты приведены в табл. 1, предпочтение отдали способу приготовления катализатора путем совместного соосаждения сульфатов железа, меди и хрома карбонатом натрия, так как получаемые в результате осаждения осадки имели хорошо развитую структуру [2].

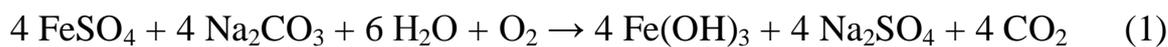
Таблица 1

Результаты физико-химических исследований образцов катализатора

Реагент осаждения	$S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{г}$	Общий объем пор	
		$\text{мм}^3/\text{г}$	%
$\text{NH}_4\text{OH}$	53,1	266,36	53,0
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	75,5	335,37	42,5
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	54	446,23	68,2

Технология совместного осаждения позволяет получить каталитическую систему, с более полным взаимодействием компонентов, чем при смешении.

Следовательно, катализатор может обладать повышенной активностью.



Условия осаждения влияют на дисперсность, химический и фазовый состав катализаторной массы. Основными факторами условий осаждения являются pH суспензии, температура растворов, концентрация растворов, порядок и скорость их смешивания.

В процессе приготовления среднетемпературного катализатора изначально готовят раствор сульфатов железа, хрома и меди и раствор карбоната натрия, после чего проводят смешение данных компонентов. Полученная суспензия отстаивается, образовавшиеся гидроксиды соответствующих металлов выпадают в осадок, а маточный раствор декантируется. Отстаивание суспензии происходит достаточно долго и зависит от размеров и аморфности частиц.

Из технической литературы [3] известно, что при старении многокомпонентных систем между компонентами суспензии может происходить взаимодействие с образованием соединений постоянного и переменного состава. Наиболее активное хемотрение идет в первоначальный период существования системы «осадок – маточный раствор», когда существуют первичные частицы осадка с несовершенной структурой, с наличием множественных дефектов. Во время следующего этапа физического старения осадки улучшают свои свойства за счет роста частиц, совершенствования их структуры, снижения избыточной свободной энергии.

Для увеличения скорости осаждения суспензии был проведен эксперимент по изучению влияния коагулирующих добавок. В качестве коагулянтов использовались различные растворы с приведенными веществами:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , этиловый спирт. При этом исследовалось влияние концентрации указанных веществ в коагулирующих растворах на время осаждения твердой фазы суспензии. Выбор коагулянтов был основан на анализе технической литературы, где имеются сведения об использовании соединений алюминия и магния в качестве текстурных промоторов, стабилизирующих структуру железохромового катализатора в условиях конверсии оксида углерода (II) [4].

Эксперимент проводили следующим образом, в процессе наработки опытных образцов катализатора отбирали определенный объем суспензии и добавляли к нему раствор коагулянта, таким образом, чтобы обеспечить их полное смешение.

Затем наблюдали за скоростью расслаивания суспензии и фиксировали остаточный объем твердой фазы, а также время, за которое происходило полное расслоение, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты эксперимента по изучению влияния коагулирующих добавок на процесс осаждения суспензии сульфатов железа, меди и хрома

№, п/п	Наименование коагулянта	Количество коагулянта, моль/дм <sup>3</sup> · 10 <sup>-3</sup>	Количество суспензии, мл	Количество отстоявшегося осадка, мл	Время полного расслоения, мин
1	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,05	100	67	25
		0,1	100	55	17
		0,2	100	53	17
		0,3	100	53	16
		0,4	100	52	16
2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,05	100	63	22
		0,1	100	48	15
		0,2	100	48	15
		0,3	100	49	15
		0,4	100	48	15
3	MgSO <sub>4</sub>	0,05	100	61	43
		0,1	100	60	43
		0,2	100	59	42
		0,3	100	59	42
		0,4	100	59	42
4	MgCl <sub>2</sub>	0,05	100	64	40
		0,1	100	62	40
		0,2	100	61	40
		0,3	100	52	40
		0,4	100	51	39
5	AlCl <sub>3</sub>	0,05	100	63	23
		0,1	100	50	17
		0,2	100	49	16
		0,3	100	49	16
		0,4	100	49	16
6	Без коагулянта	0	100	77	87

В ходе проведения эксперимента отмечено, что при созревании (старении), когда осадок оставляют стоять определенное время с маточным раствором и вводится коагулянт, перекристаллизация, при которой мелкие аморфные частицы растворяются, а более крупные кристаллические частицы растут, происходит значительно быстрее.

Это позволяет, превратить студенистый осадок в легко фильтруемый кристаллический.

Наиболее положительный результат был получен с использованием  $Al_2(SO_4)_3$ . Экспериментально было установлено количество коагулянта обеспечивающие оптимальное время осаждения.

Таким образом можно сказать, что использование коагулянтов в процессе приготовления железохромового катализатора, является перспективным направлением, разработка которого позволит сократить время и энергетические затраты в процессе его производства.

**Список литературы:** 1. Демиденко И.М. Катализаторы и процессы с их применением в азотной промышленности / [И.М. Демиденко, Н.А. Янковский, В.А. Степанов и др.]; под ред. Н.А. Янковского. – Горловка: КП «Горловская типография», 1998. – 198 с. 2. Гармаш Б.К. Разработка катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода / [Б.К. Гармаш, М.И. Ворожбян, А.В. Шапка и др.]: збірник матеріалів IV Української науково-технічної конференції [‘‘Сучасні проблеми технології неорганічних речовин’’], (Дніпродзержинськ 14 – 16 жовтня 2008 р.) / Міністерство освіти і науки України, Дніпродзержинський державний технічний університет. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 170 – 171. 3. Мухленов И.П. Технология катализаторов / [И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко]; под ред. И.П. Мухленова. – Л.: Химия, 1979. – 328 с. 4. Пат. 2275963 Российская федерация, МПК С2 В01J37/03, В01J23/745, В01J23/26. Способ приготовления железохромового катализатора / [З.В. Комова, Ф.В. Калинин, Н.С. Коробка и др.]; заявитель и патентообладатель ООО «Алвиго-М». – № 2004110959/04; заявл. 13.04.04; опубл. 10.10.05.

*Поступила в редколлегию 22.03.10*