

несколько лет был использован в промышленности.

Ряд патентов направлен на усовершенствование существующих схем горизонтальных реакторов, которые уже используются на химических предприятиях.

Так в патенте Соединенных Штатов 4696799 предложен горизонтальный конвертер с использованием теплообменников между катализаторными полками, что способствует поддержанию оптимальной температуры в реакторе. Для предотвращения перегрева внешнего корпуса колонны конвертер снабжен газовыми каналами вдоль слоев катализатора.

В Патенте 6132687 Соединенных Штатов (рисунок 3) рассматривается возможность изменения стандартного горизонтального конвертера аммиака на конвертер с тремя слоями катализатора, чтобы обеспечить увеличенную степень конверсии и производительность реактора. В таком реакторе используется трехслойный катализатор, в котором первый и второй слои заполнены комбинированным магнетитом с размером частиц 1.5 – 3 мм, а третий слой заполнен высокоактивным катализатором, включающим металл на основе рутения, что позволяет повысить эффективность конверсии.

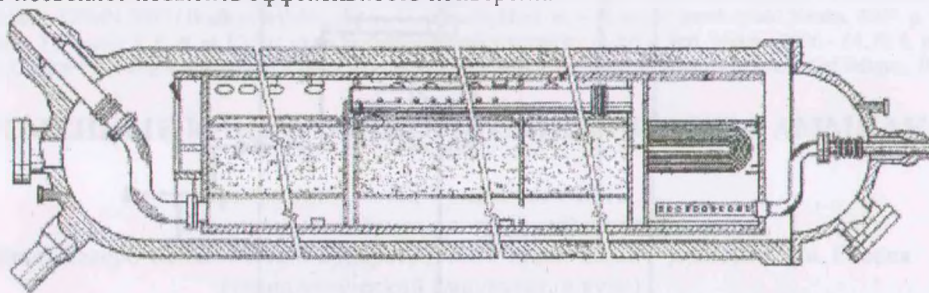


Рисунок 3 Горизонтальный конвертер аммиака

В предлагаемом реакторе внешняя оболочка имеет сменную головку, чтобы внутренняя корзина могла быть отсоединена для загрузки катализатора. Слои катализаторов укладываются параллельно как один слой. Параллельное расположение, дает увеличение эквивалентного объема катализатора магнетита [3].

Таким образом, горизонтальный реактор синтеза аммиака с рутениевым катализатором является предпочтительным при строительстве новых установок, так как поддержание оптимальной температуры способствует наибольшей скорости процесса, слой высокоактивного катализатора позволяет получить высокие конверсионные показатели и, кроме того, горизонтальное расположение конвертора облегчает монтаж, замену катализатора, ремонт изнутри данной колонны.

Использованные источники

1. Демиденко И.М., Янковский Н.А., Степанов В.А., Мельников Б.И., Никитина Э.Ф., Кравченко Б.В. Аммиак. Вопросы технологии// Концерн Стирол. Донецк, 2001. - с. 497
2. Сиоли Г., Л. Бианчи, Филиппи Е., Зарди Ф. Новые промышленные реакторы для получения производных синтез-газа-аммиака и мочевины, метанола и формальдегида// Химическая промышленность, 1997.- № 5- С. 63-75
3. Сайт <http://www.fiopatentsonline.com/>

ЦВЕТНЫЕ ГЛАЗУРИ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Радченко С.Л., Радченко Ю.С., Орехова С.Е.

Белорусский государственный технологический университет, Беларусь

Наиболее широко цветные глазури представлены пигментированными покрытиями, в которых окраска достигается за счет введения красящих оксидов или жаростойких пигментов [1]. Однако более предпочтительными являются глазури, сплавленные с красящими оксидами, так как получаемое в данном случае покрытие имеет более интенсивный блеск, характеризуется повышенной яркостью и чистотой цветового тона [2].

Для получения окрашенных глазурей, пигментов, стекло применяют оксиды различных d-элементов, в том числе и V_2O_5 . В соединениях с кислородом (оксидах) ванадий проявляет степени окисления от +2 до +5, причем все оксиды интенсивно окрашены: V_2O_5 – оранжевый; VO_2 – темно-синий; V_2O_3 – черный; VO – серый. Соединения ванадия более сложного химического состава имеют окраску от зеленого до фиолетового цветов, а пигменты и глазури – от зеленого до синего [3].

Известно [2,4,5] применение соединений ванадия для получения глазурей с высокой декоративностью. Во-первых, это спектр цветных покрытий, окраска которых достигается за счет введения жаростойких ванадийсодержащих пигментов. Во-вторых, это группа кристаллических глазурей, которые характеризуются развитием на поверхности покрытия крупных кристаллов.

Целью данной работы является изучение возможности использования отработанных ванадиевых катализаторов при получении фриттованных цветных глазурей, предназначенных для декорирования керамических изделий.

В Республике Беларусь предприятиями ОАО «Гродно Азот», ОАО «Гомельский химический завод» и др. при получении серной кислоты на стадии окисления SO_2 в SO_3 применяют ванадиевые катализаторы (ВК) на носителе из кремнезема. Только на ОАО «Гродно Азот» для загрузки используют порядка 100 тонн ВК. При этом ежегодно 20% используемых катализаторов теряют свою активность и подлежат замене. Основные компоненты отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) имеют высокую стоимость. В настоящее время в Беларуси переработку ОВК не производят. Деактивированные ВК складировуют и по мере накопления вывозят на переработку в Россию за счет собственных средств предприятий. В соответствии с ГОСТ 12.1.005 соединения ванадия относят ко второму и третьему классам опасности. Растворимость компонентов ОВК и его долгосрочное хранение перед вывозом создают возможность загрязнения окружающей природной среды химически опасными веществами.

ОВК представляют собой серо-желтые искаженные цилиндры высотой около 2 см и диаметром порядка 0,6 см, которые перед исследованием измельчали на планетарной мельнице до размеров частиц 300-1000 нм, и удельной поверхности – 40 м²/г. Исследуемые отходы имеют следующий элементный состав, % (здесь и далее по тексту мас.%): О – 43,39; Si – 18,90; С – 10,30; S – 10,20; К – 9,09; V – 4,20; Na – 2,01; а так же Al, Ca, Fe, Cu, Zn (менее 1).

Из данных рентгенофазового анализа следует, что фазовый состав ОВК представлен α -кварцем, а также сульфатами, полисульфатами и ванадатами вышеперечисленных металлов.

Дифференциально-термическим методом анализа установлено, что при нагревании ОВК наблюдается несколько стадий разложения, сопровождаемых эндотермическими тепловыми эффектами с потерей массы. Первый эффект с максимумом при температуре 180°C соответствует удалению физически связанной воды. Потеря массы – 8 %. Наличие тройного эндоэффекта в области температур 540-820°C, вероятно, связано с разложением сульфатов. Потеря массы – 16%. При дальнейшем повышении температуры никаких превращений не зафиксировано.

Как следует из данных по определению химического состава ОВК основную долю в них составляет оксид кремния (40,43 %). Содержание красящих оксидов ванадия в составе ОВК составляет 7,49 % в пересчете на V_2O_5 . Исследуемые материалы содержат оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, массовая доля которых составляет 13,86 %.

Анализ химического состава ОВК как объекта, который может быть использован в стекловарении приводит к следующим выводам. SiO_2 является стеклообразователем и используется как основной компонент силикатных стекол. Оксиды K_2O , Na_2O , CaO , V_2O_5 , FeO , ZnO , CuO , SO_3 в той или иной степени выполняют роль плавней, понижая температуру плавления. Al_2O_3 способствует повышению термостойкости и химической устойчивости стекол, снижает склонность к кристаллизации. Присутствие V_2O_5 приводит к уменьшению вязкости и поверхностного натяжения силикатных расплавов. Кроме того он выполняет роль глушителя, является типичным красителем стекол и вызывает яркую люминесценцию [5].

Исходя из состава исследуемого материала, его можно представить в виде стеклообразующей системы $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (где $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, $\text{RO} = \text{FeO} + \text{ZnO} + \text{CuO} + \text{CaO}$). Такая система представляет определенный научный интерес вследствие значительного содержания в составе ОВК оксида ванадия (V), присутствие которого обуславливает возможность синтеза окрашенных стекол и стекловидных покрытий с разнообразными физико-химическими характеристиками.

Синтез опытных стекол осуществлялся в боросиликатной системе (количество вводимого ОВК – 40-55 %) путем сплавления шихт в фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л в пламенной газовой печи при температуре $1420 \pm 20^\circ\text{C}$, с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч.

Синтезированные стекла характеризовались прозрачностью, были окрашены в черный цвет, имели блестящую поверхность. Кристаллизующих и опалесцирующих стекол при выработке обнаружено не было, что свидетельствовало о возможности получения на основе исследуемых стекол качественных глазурных покрытий.

Приготовление фриттованных глазурей осуществлялось с введением 5–7 % глины «Гранитик-Веско» методом мокрого помола глазурных стекол в фарфоровом барабане. до тонины помола, составляющей остаток на сите № 0063 в количестве 0,1–0,3 %. Полученный глазурный шликер наносили на керамическую подложку (красный черепок, водопоглощение которого 15-18 %) обожженную на утиль при температуре 1050°C методом полива.

Градиентная термообработка заглазурованных керамических плиток проводилась в градиентной печи в интервале температур 600-1050°C с экспозицией 1 ч. Результаты эксперимента показали, что до температуры 700-800°C (в зависимости от химического состава стекла) разлив и остекловывание покрытий отсутствует, происходит лишь прилипание слоя глазури к керамической основе. Глазури начинают взаимодействовать с керамической подложкой при 720-820°C, а температурный интервал наплавления составляет 880-1050°C. Таким образом, результаты наплавления глазурей в температурном градиенте показали, что на основе опытных стекол можно получить покрытия различной фактуры (блестящие, матовые, полуматовые) и широкой цветовой гаммы (от серых до коричневых тонов) с температурой наплавления 880-1050°C.

Обжиг опытных образцов с глазурным покрытием проводился в электрических лабораторных печах типа СНОЛ при заданном режиме термообработки: подъем температуры до максимальной в течение 2 ч; выдержка при максимальной температуре 1 ч; охлаждение изделий – со скоростью 80-100°C в час до температуры 700°C; последующее охлаждение – естественное. Температуры обжига: 950, 1000 и 1050°C.

Проведенный эксперимент позволил установить:

– возможность получения широкой области стекол с температурой синтеза 1350–1450°C, обладающих хорошими варочными и выработочными свойствами. По мере повышения содержания SiO₂ в составах и с уменьшением количества оксида бора наблюдается некоторое ухудшение технологических свойств, обусловленное повышением вязкости стекол;

– вследствие неагрессивности образующихся силикатных расплавов синтез целесообразно проводить в фарфоровых тиглях при температуре 1420 ± 20°C.

– стекла имеют следующие значения показателей физико-химических свойств: ТКЛР – (57,22-73,31)×10⁻⁷ К⁻¹, температура начала размягчения – 510-620°C, плотность – 2420-2620 кг/м³, микротвердость – 4990-5683 МПа и могут быть использованы при синтезе легкоплавких глазулей.

Комплексное исследование физико-химического процесса формирования глазурных покрытий на основе опытных стекол во взаимосвязи с их структурой и свойствами позволили определить:

а) глазурная суспензия должна содержать добавку в виде огнестойкой глины для длительных режимов обжига (майоликовые изделия) до 5-7% (сверх 100%). Более высокое содержание глинистой добавки нежелательно: приводит к дефектам покрытия – наколам;

б) оптимальной температурой обжига в зависимости от химического (шихтового) состава глазулей является интервал от 950 до 1050°C;

в) обжиг при температурах ниже 950°C для исследуемых глазулей приводит к неудовлетворительному качеству покрытий: недостаточный разлив и блеск, нарушение сплошности слоя, пузырьки, наколы. Использование угля из масс на основе местных глин (красный черепок) усиливает интенсивность цветового тона глазулей;

г) глазури характеризуются хорошей кроющей способностью; цветовая гамма представлена палевыми, зеленовато-коричневыми, различных оттенков серыми покрытиями.

д) фактура разработанных глазулей различна и изменяется от блестящей до матовой, блеск покрытий находится в диапазоне от 23 до 74%, твердость 5-6 (по Моосу);

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности и целесообразности использования ОВК при получении цветных глазулей, предназначенных для декорирования печных изразцов, майолики и изделий художественной керамики. Применение глазулей, синтезированных на основе отработанных ванадиевых катализаторов, обеспечит снижение затрат на сырьевые материалы за счет отказа от дорогостоящих импортных красящих компонентов и позволит частично решить проблему утилизации исследуемых отходов.

Использованные источники

1. Пиц И.В., Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с.
2. Левицкий И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики. – Минск: БГТУ, 1999. – 396 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 743 с.
4. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. – Л.: Стройиздат. Ленинградское отделение, 1978. – 200 с.
5. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 350 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ЭПР

Радченко Ю.С.

Белорусский государственный технологический университет, Беларусь

В силикатном стекле ионы железа могут находиться в двух степенях окисления (Fe²⁺, Fe³⁺) и различном координационном состоянии по кислороду: в тетраэдрической координации ионы железа изоморфно замещают ионы кремния и считаются интермедиантами – стеклообразователями, в октаэдрической – ионами-модификаторами, оказывающими разжижающее действие на расплав стекла. В зависимости от степени окисления и координационного состояния ионов железа в структуре стекла изменяются и его свойства.

Практическое значение имеет изучение условий достижения и стабилизации равновесия разновалентных форм ионов железа, так как в двухвалентном шестикоординированном состоянии железо окрашивает стекло в синевато-зеленый или синий цвет. В трехвалентном состоянии он придает желто-зеленый оттенок более светлый при низкой координации железа (4) и переходящий в коричневый при более высокой (6). На практике используют ряд способов управления окислительно-восстановительными процессами в расплавах (изменение температурного, газового режимов стекловарения, химического состава стекла и др.). В конечном итоге все они связаны с необходимостью придания расплаву определенного окислительно-восстановительного состояния [1].

Цель настоящей работы – исследование методом ЭПР валентного и координационного состояния парамагнитных ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ в стекловидных и стеклокристаллических материалах системы R₂O–RO–