

Таким образом, работа с комплектами улавливающих сеток позволила сделать вывод о необходимости:

1. Обращать внимание на качество установки палладиевых сеток, не допускать их перекосов.
2. Избегать увеличения нагрузок к концу пробега.
3. Для каждого агрегата выбирать оптимальную нагрузку для каждого вида катализаторных и улавливающих сеток.

Литература

1. Харитонов П.И. Производство азотной кислоты окислением аммиака. // Москва, Ленинград: Государственное химико-техническое издательство, 1933. – 184с.

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФАЗ КАРБИДОВ И СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $Al-SiO_2-C$

Бабак А.А., Подболотов К.Б.

Научный руководитель доц., к.т.н. Дятлова Е.М.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

Целью настоящей работы являлась исследование экзотермического синтеза керамических материалов на основе фаз карбидов и сложных оксидных соединений в системе $Al-SiO_2-C$ с использованием различных кремнезем- и углеродсодержащих компонентов.

В настоящее время одним из основных направлений технического прогресса в производстве огнеупорных и тугоплавких материалов является снижение их энергоемкости и создание новых видов материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Недостатками существующих технологий огнеупоров является высокая энергоемкость, большая длительность, многооперационность и трудоемкость получения продукции. В основе традиционных технологий синтеза лежат процессы медленного протекания химических реакций при высоких температурах. Указанные недостатки могут быть сведены к минимуму при использовании технологии самосраспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Целью проведения исследований в системе $Al-SiO_2-C$ является синтез и исследование керамических материалов на основе кристаллических фаз корунда, карбида кремния и муллита в различных комбинациях при протекании процессов самосраспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Результаты термодинамического расчета адиабатической температуры горения смесей в зависимости от содержания компонентов, выполненного с использованием программного комплекса АСТРА-4, показали, что максимальная температура горения смесей не превышает 2160 К (1987°C), следовательно, образующиеся в результате горения фазы муллит, корунд и карбид кремния будут находиться в твердом состоянии, а расплав будет состоять из кремния и алюминия и растворов на их основе.

Анализ равновесного состава продуктов синтеза, показывает, что образование муллита термодинамически выгодно при содержании в смеси кремнезема 60 % и более, а также при отсутствии в ней углерода. Увеличение концентрации кремнезема приводит к увеличению адиабатической температуры горения смесей и содержания фаз карбида кремния и корунда. Одновременное уменьшение концентрации алюминия в системе способствует выходу карбида алюминия и повышает температуру горения. Последнее можно объяснить снижением затрат теплоты на разогрев и плавление алюминия, что повышает тепловой эффект процесса. При отсутствии углерода в системе не происходит связывания кремния, что понижает температуру процесса ввиду затрат теплоты на его плавление. Увеличение

концентрации углерода более 20 % приводит к снижению адиабатической температуры при незначительном изменении содержания фаз в равновесном составе, что объясняется потерями теплоты на разогрев избытка углерода, не вступающего в реакции. Таким образом, оптимальное соотношение компонентов в системе для получения корунда и карбида кремния по данным термодинамического моделирования составляет, %: $\text{SiO}_2 - 40-50$; $\text{Al} - 30-40$, $\text{C} - 10-20$.

Первый этап исследования реакционного взаимодействия в данной системе проводился с использованием в качестве кремнеземсодержащего компонента аморфного кремнезема. При использовании аморфной формы кремнезема благодаря отсутствию полиморфных превращений изменение объема образцов при нагревании небольшое и, соответственно, не происходит их растрескивание, наблюдающееся при использовании кварцевого песка, в котором кремнезем представлен β -кварцем.

Установлено, что при использовании аморфного кремнезема в реакционных смесях происходит образование материала, содержащего корунд и карбид кремния, а также в небольших количествах кремний, карбид алюминия и кристобалит, соотношение которых зависит от состава исходной шихты.

Однако, применение аморфного кремнезема, полученного химическим синтезом, не всегда экономически целесообразно. Более предпочтительно использование природного кремнезема в форме кварца, который наиболее распространен.

Второй этап исследований проводился с использованием в качестве кремнеземсодержащих компонентов отходов ТЭЦ, каолина месторождения «Ситница» и молотого пылевидного кварца (удельная поверхность составляла около $500\text{см}^2/\text{г}$). В качестве углеродсодержащего компонента применялись сажа, а также каменный уголь и графит.

Как показали предыдущие исследования, проведенные с использованием аморфного кремнезема, введение углерода в количестве более 20% не оправдано, поскольку снижается интенсивность взаимодействия, а при отсутствии в системе углерода образование карбида кремния невозможно. Использование алюминия в количестве более 40% не эффективно с точки зрения ресурсосбережения и при этом не обеспечивается необходимый фазовый состав материала.

Как показали исследования фазового состава материала после СВС, при использовании в качестве кремнеземсодержащего компонента отходов ТЭЦ в образцах присутствует значительное количество алумосиликатов и силикатов кальция, что не обеспечивает необходимую огнеупорность и образцы оплавляются при прохождении СВС. Кроме кальцийсодержащих соединений присутствуют кристаллические фазы корунда и в небольших количествах карбида кремния.

Использование каолина месторождения «Ситница» обеспечивает возможность протекания СВС за счет наличия в нем большого количества свободного кварца. Фазовый состав образующихся СВС-материалов зависит от вида углеродсодержащего компонента, при использовании сажи он представлен корундом, карбидом кремния и непрореагировавшим кварцем, имеются также фазы кремния и силлиманита в незначительных количествах. При введении каменного угля карбид кремния практически не образуется, что, видимо, связано с малым содержанием углерода в системе. Основными фазами являются корунд, кварц и кремний. При использовании графита, фазовый состав аналогичен полученному при введении сажи, однако фиксируется новая фаза карбида кремния с формулой Si_5C_3 .

Кварцевый песок обеспечивает формирование при СВС фаз корунда и карбида кремния при введении сажи, а использование графита и каменного угля не приводит к синтезу карбида кремния в значительных количествах.

Таким образом, оптимальными кремнеземсодержащими компонентами для получения материалов на основе корунда и карбида кремния являются кварцевый песок и каолин «Ситница», а в качестве углеродсодержащих – сажа и графит. Однако при использовании каолина «Ситница», образцы после прохождения СВС находятся в пластическом состоянии, что свидетельствует о наличии значительного количества стеклофазы и расплава, чего не наблюдается в случае применения кварца.

Из проведенных исследований следует, что оптимальным с точки зрения получения огнеупорных материалов с максимальным количеством фаз корунда и карбида кремния, являются составы смесей содержащие кварц и сажу.

ИЗ ОПЫТА ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ СО

Бобурь Л.М., Инвия Е.П., Смалый В.А., Кисадели Я.М., Павленко Е.М.

ЧАО "СЕВЕРОДОНЕЦКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ АЗОТ", Научный центр

Экономические показатели производства аммиака и его рентабельность в значительной степени определяются технологическими характеристиками и качеством применяемых катализаторов. Каталитический процесс низкотемпературной конверсии (НТК) оксида углерода водяным паром ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) в силу термодинамических ограничений, с целью увеличения степени превращения СО, необходимо осуществлять при возможно низких температурах (190-250°C), т.е. вблизи равновесного состояния протекания реакции конверсии СО. Уровень снижения рабочих температур при конверсии СО определяется активностью применяемых катализаторов.

В крупнотоннажном производстве аммиака фирмы ТЭС на стадии НТК СО в основном использовались оксидные медьцинккалюминиевые катализаторы марки НТК Дорогобужского производства. Анализ эксплуатации данных катализаторов в течение ~ 19 лет их использования показал, что после года работы их активность снижалась до критического уровня, содержание СО на выходе из реактора возрастало до 0,34-1,06% (норма н/б 0,8%). Рассматривая динамику изменения природы температур по слою катализатора было установлено, что практически сразу после пуска наступало снижение активности в верхнем и среднем слоях катализатора. Пробег катализаторов составлял 1-3 года.

На данный момент на стадии НТК в большом конверторе (поз.104ДВ) эксплуатируется катализатор ShiftMax 217 ООО "Зюд-Кеми Алвиго Кетелисте Украина". Катализатор имеет улучшенные физико-химические показатели, что было подтверждено исследованиями в Научном центре и рекомендована его загрузка.

Данный катализатор представляет собой систему, состоящую из оксидов Cu, Zn, Al с добавкой Cs. Восстановление катализатора провели в течение трех суток, температура в реакторе не превышала 230°C. После вывода конвертора на нормальный технологический режим было установлено, что он начал работать с высокими технологическими показателями. Обследования и мониторинг работы катализатора в течение первого года эксплуатации показали, что его активность не снизилась. Один из важных показателей работы катализатора НТК – температура газа на входе в реактор поддерживается на минимально возможном уровне – 199-200°C, по слою катализатора за счет тепла реакции – 200-217°C при норме н/б 260°C.

Учитывая, что катализатор работает в равновесных областях, было показано, что данная температура входа газа является оптимальной. Такой температурный режим в соответствии с термодинамическим равновесием реакции конверсии СО обеспечивает минимальную концентрацию СО на выходе и замедляет спекание (старение) катализатора, тем самым, продлевая его срок службы.