

по предлагаемой методике при электрохимическом окислении титана.

Как следует из таблицы, расхождения между результатами измерений не превышают 5 %, причем они тем меньше, чем ниже плотность тока на

электродах. Это объясняется увеличением скорости разрушения титана с ростом плотности тока и более глубоким изменением состояния поверхности электродов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 944163 СССР. МКИ<sup>6</sup> H05B 3/40. Выпарной электродный аппарат / В.И. Косинцев, А.Г. Пьянков, В.П. Пишулин, В.Р. Риффель. Опубл. 30.12.83. Бюл. № 48.
2. А. с. 1736535 РФ. МКИ<sup>6</sup> H05B 3/40. Выпарной аппарат электродного типа / В.И. Косинцев, В.Г. Новиков, Ф.И. Косинцев, А.С. Пронович, В.В. Коробочкин, В.Б. Басовский, А.Г. Суриков. Опубл. 30.05.92. Бюл. № 20.
3. Патент 1795355 РФ. МКИ<sup>6</sup> G01N 17/00. Способ испытания металла с высоким удельным сопротивлением на устойчивость к электрохимической коррозии / В.И. Косинцев, В.Г. Новиков, Ф.И. Косинцев, А.М. Купцов, А.В. Катаевская, А.С. Пронович, В.В. Коробочкин, В.Б. Басовский. Опубл. 15.02.93. Бюл. № 6.
4. А. с. 1297513 СССР. МКИ<sup>6</sup> C25B 1/00. Способ получения порошкообразной смеси оксидов меди I и II / Ф.И. Косинцев, В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев, А.С. Пронович, А.В. Вербицкий. Опубл. 15.11.86. Бюл. № 24.
5. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы. — 2002. — Т. 38. — № 9. — С. 1087—1090.
6. Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока. Препринт № 31. — Томск: Томский научный центр СО АН СССР, 1991. — 18 с.
7. Розенфельд И.Л., Жиганова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний. — М.: Металлургия, 1966. — 347 с.
8. Лурье А.А. Хроматографические материалы. Справочник. — М.: Химия, 1978. — 440 с.
9. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Танкина Э.С., Шатц В.Д. Аналитическая хроматография. — М.: Химия, 1993. — 464 с.
10. Иванов А.М., Сальникова Л.А., Тимофеева Л.П., Фадеевская Л.О. Исследование динамики фазовых превращений в оксидах на поверхности никелевого электрода в щелочном электролите // Электрохимия. — 1985. — Т. 21. — № 10. — С. 1287—1292.
11. Красильникова И.А., Касаткин Э.В., Иоффе З.И., Сафонова В.А. Эллипсометрическое исследование процесса образования анодной оксидной пленки на титане в 5N КОН // Электрохимия. — 1981. — Т. 17. — № 4. — С. 610—614.
12. Гаврилов С.А., Сорокин И.Н. Электрохимический анализ строения и кинетики образования пористого анодного оксида алюминия // Электрохимия. — 2000. — Т. 36. — № 3. — С. 617—621.

УДК 669.2:66

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

М.Г. Штуца, А.В. Кардаполов, В.Б. Филиппов, Н.А. Сысина

ОАО "Чепецкий механический завод", г. Глазов

*Исследовано влияние различных факторов, действующих в процессе осаждения карбоната церия, на структуру диоксида церия, полученного их прокалкой при 500 и 1000 °С. Показана возможность получения диоксида церия с высокой удельной площадью поверхности, пригодного для использования в производстве катализаторов.*

В настоящее время возрос спрос на диоксид церия, применяемый в качестве основного компонента "катализаторов тройного действия", используемых для дожигания отработанных газов двигателя внутреннего сгорания [1].

Основным требованием к диоксиду церия, используемому для данного производства, является высокая удельная площадь поверхности и ее сохранение вплоть до 1000 °С. Определенное внимание уделяется так же гранулометрическому составу продуктов и морфологии частиц.

Перспективным методом получения диоксида церия с высокой удельной поверхностью является синтез карбоната церия с последующей его прокалкой [2, 3].

Данная работа посвящена оценке термостойкости диоксида церия с большой удельной поверхностью полученного путем осаждения его карбоната бикарбонатом и карбонатом аммония, а также изучению зависимости гранулометрического состава диоксида церия от условий осаждения карбонатов. Кроме того, изучалось влияние на удельную площадь поверхности диоксида церия времени агитации пульпы осадка карбоната и исследовалась морфология частиц полученных продуктов.

#### Экспериментальная часть

Синтез карбонатов церия проводили в термостатированном реакторе объемом пять литров, оборудованном мешалкой с регулируемой скоростью

**Таблица 1.** Зависимость величины удельной поверхности диоксида церия от условий осаждения карбонатов

№№ п.п.	Скорость вращения мешалки, об/мин	Осадитель и его концентрация	рН пульпы	Т, °С	Время агитации пульпы, мин	Скорость фильтрации, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·час	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	
							500 °С	1000 °С
1	800	1 М NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	5,5	45	10	1,3	136,9	2,3
2					90	2,9	117,0	5,5
3	400	1 М NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	5,5	45	10	0,4	111,3	2,4
4					90	3,3	59,2	3,0
5	800	1 М NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	5,1	25	10	0,34	62,1	3,8
6					90	0,63	85,1	5,0
7	400	1 М NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	5,1	25	10	0,42	100,2	4,2
8					90	1,27	–	4,3
9	800	1 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,4	45	10	0,2	62,6	1,5
10					90	2,2	66,2	2,0
11	400	1 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,4	45	10	0,3	74,4	3,0
12					90	1,1	67,8	2,0
13	800	0,5 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,4	45	10	1,1	130,0	2,4
14					90	2,2	120,8	3,1
15	400	0,5 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,4	45	10	0,2	109,9	1,9
16					90	6,1	110,4	2,3

вращения. В качестве исходного раствора использовали нитрат церия (III), в качестве осадителя – растворы карбоната и бикарбоната аммония. Дозирование растворов в реактор осуществляли перистальтическими насосами "MasterFlex" с точностью  $\pm 5\%$  мас.

Контроль рН осуществляли с помощью рН-метра "Orion 420М" с точностью измерения  $\pm 0,05$  ед.

Пульпу карбоната церия агитировали при той же скорости вращения мешалки, что и в процессе осаждения в течение 10...90 мин. Осадок фильтровали и дважды промывали водой при Т:Ж = 1:5 с промежуточной фильтрацией. Полученный продукт сушили при 70 °С, а затем прокаливали при 500 и 1000 °С.

Содержание церия в растворе определяли комплексонометрически. Анализ удельной площади поверхности проводили на приборе ASAP 2100 по методу БЭТ низкотемпературной адсорбцией азота, а гранулометрический состав – седиментационным методом на приборе SediGraph 5100 фирмы MicroMeritics. Для определения морфологии частиц использовали растровый электронный микроскоп РЭМ-100У.

#### Обсуждение результатов

Данные, отражающие зависимость удельной площади поверхности от условий проведения процесса осаждения карбонатов (скорости вращения лопастей мешалки, природы осадителя, рН среды, температуры и времени агитации пульпы) и температуры прокалики диоксида церия, представлены в табл. 1.

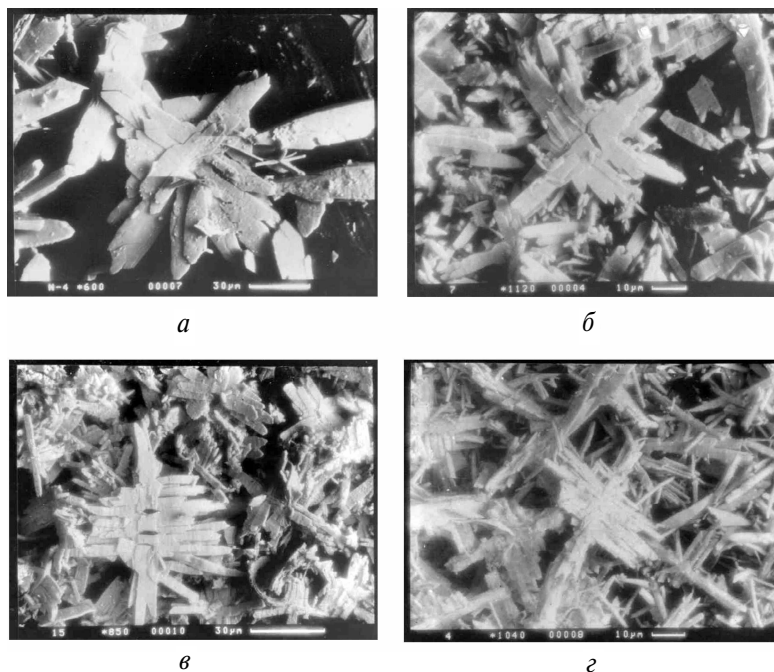
В табл. 2 приведены результаты измерения гранулометрического состава диоксида церия, полученного прокалкой карбонатов при 500 °С.

Гранулометрический состав диоксида церия, прокаленного при 1000 °С, в таблице не приводится, поскольку практически не отличается от прокаленного при 500 °С.

Известно [4], что время старения осадка карбоната антибатно влияет на величину удельной площади поверхности полученного из него диоксида церия. Однако в условиях проведения экспериментов – агитации пульпы в интервале до полутора часов данная зависимость отсутствует.

**Таблица 2.** Гранулометрический состав порошка диоксида церия

№№ п.п.	Среднечисловой диаметр, мкм	Распределение частиц по размерам, мкм, % мас.				
		>20	10...20	5...10	1...5	<1
1	6,20	0,1	13,0	52,1	28,8	6,0
2	3,63	0,0	6,2	28,5	52,3	13,0
3	9,94	2,7	44,8	35,5	10,4	4,6
4	6,01	0,0	18,0	42,3	33,4	6,3
5	8,29	1,8	30,3	45,2	18,3	4,4
6	2,35	0,1	2,7	16,1	65,1	16,0
7	5,68	0,9	11,3	46,4	36,3	5,1
8	7,83	4,9	29,6	38,6	24,1	2,8
9	7,4	0,2	27,9	42,4	22,1	7,4
10	2,63	0,0	3,4	19,1	59,2	18,3
11	8,63	8,4	35,8	19,2	18,1	18,5
12	6,42	2,3	28,7	28,4	30,6	10,0
13	5,13	1,2	12,6	37,7	44,0	4,5
14	4,21	0,6	12,2	30,6	43,7	12,9
15	8,14	0,3	31,6	43,1	20,1	4,9
16	4,39	0,0	6,7	35,7	50,2	7,4



**Рисунок.** Микрофотографии частиц карбоната церия: А – карбонат церия, оп. 2; В – диоксид церия (500 °С), оп. 2; С – диоксид церия (1000 °С), оп. 2; D – диоксид церия (500 °С), оп. 14

Как правило, термоустойчивость выше у продуктов, полученных из карбонатов после полутора-часовой агитации пульпы, для них сохраняется более высокая удельная площадь поверхности. Важным технологическим преимуществом данных продуктов также является повышенная скорость фильтрации карбонатов.

Как видно из таблиц 1 и 2, несмотря на то, что скорость вращения лопастей мешалки не оказывает существенного влияния на величину удельной площади поверхности диоксида церия, имеется зависимость гранулометрического состава от скорости вращения мешалки и времени агитации пульпы. Продукт получается мельче при более высокой скорости вращения лопастей мешалки (800 об/мин) и при большем времени агитации пульпы карбонатов (1,5 ч).

Важным технологическим показателем диоксида церия, предназначенного для получения катализаторов, является его гранулометрический состав. При этом предпочтение отдается продуктам с узким распределением частиц по размерам. По данным табл. 2, продукт, полученный из карбонатов после полутора-часовой агитации пульпы, обладает достаточно узким распределением, при этом в большинстве случаев 80...90 % частиц имеют размеры от 2 до 20 мкм.

Микрофотографии частиц полученных продуктов представлены на рисунке, из которого видно,

что продукты состоят из дендритных частиц, форма которых незначительно различается для карбонатов и диоксида церия, полученных в различных условиях и прокаленных при разных температурах.

Проведенные эксперименты показали, что наибольшую термическую устойчивость имеют образцы диоксида церия, полученные из карбонатов, осажденных бикарбонатом аммония и состаренных в течение полутора часов. Для них удельная площадь поверхности в полтора-два раза выше, чем у аналогичных продуктов, полученных с использованием в качестве осадителя карбоната аммония. Возможно, этот факт объясняется повышенным гидролизом, вызванным природой осадителя.

Максимальное значение удельной площади поверхности диоксида церия, полученного выше описанным методом и прокаленного при 1000 °С находится на уровне 5 м<sup>2</sup>/г. Это позволяет сделать заключение о возможности использования данного метода для получения диоксида церия, пригодного для производства катализаторов.

#### Выводы

1. Установлено, что диоксид церия, полученный из карбоната церия, обладает высокой удельной площадью поверхности и пригоден в качестве катализатора.
2. Установлено, что при температуре 1000 °С диоксид церия сохраняет высокую удельную площадь поверхности и каталитические свойства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., De Leitenburg C., Dolcetti G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2001. — № 323–324. — P. 584–591.
2. Крылова А.Ф., Нефедова Н.В., Агеева И.В., Михайличенко А.И. Церийсодержащие оксидные катализаторы окисления СО // В сб.: *Химия и химическая технология неорганических веществ*. — М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1996. — С. 39–42.
3. Проценко Т.В., Михайличенко А.И., Нефедова Н.В., Петров А.Ю. Получение высокодисперсного диоксида церия // *Химическая промышленность*. — 1999. — № 10. — С. 21–26.
4. Проценко Т.В., Михайличенко А.И., Нефедова Н.В., Каратеева Е.Ю. Синтез оксида церия (IV) с развитой удельной поверхностью карбонатным методом // *Химическая технология*. — 2000. — № 5. — С. 16–20.

УДК 666.1.022.8

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ СТЕКОЛЬНЫХ ШИХТ

Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова

Томский политехнический университет  
E-mail: vkorobochkin@mail.ru

*Рассмотрены особенности механизма гранулообразования стекольных шихт, представляющих собой полидисперсную смесь компонентов различной природы. Физико-химические процессы, связанные с растворением и кристаллизацией химически активных компонентов шихт, лежат в основе механизма гранулообразования. Данные представления о механизме гранулообразования позволяют целенаправленно влиять на отдельные стадии процесса с целью получения гранул с заданными технологическими свойствами.*

Преимущества уплотненных стекольных шихт общеизвестны – это увеличение скорости варки, повышение производительности и срока службы стекловаренных печей, снижение удельного расхода топлива и материалов, повышение однородности стекломассы, уменьшение вредных выбросов в атмосферу и др.

Выбор способа уплотнения и оборудования зависит от ряда факторов: от компонентного и гранулометрического состава шихты, от способа увлажнения и количества вводимой жидкости, ее поверхностного натяжения, параметров работы оборудования, а также от требований, предъявляемых к качеству стекла.

Именно с учетом этих факторов ведутся работы в области совершенствования технологии уплотнения стекольных шихт учеными нашей страны и за рубежом.

Наиболее простым и экономически выгодным способом уплотнения является гранулирование методом окатывания, когда порошкообразный материал подается вместе с жидким связующим на вращающуюся вокруг своей оси тарель гранулятора или в барабан, где образуются сферические гранулы.

Процесс формирования гранулы можно представить следующим образом [1]. Сухая или частично увлажненная шихта подается на тарель гранулятора, которая орошается водой. Вода, попадая в слой материала, под действием капиллярных сил начинает распространяться во все стороны, заполняя поры между отдельными частицами. Предельный размер образующегося комочка определяется, в

первую очередь, размером капель воды. В дальнейшем комочки в результате многократных сыпаний и ударов о неподвижный слой материала уплотняются, отдельные частицы, за счет взаимного перемещения, складываются более плотно. При этом избыточная влага выдавливается на поверхность комочка, в результате чего становится возможным дальнейшее присоединение к нему сухих частиц. По мере сближения частиц друг с другом толщина жидкой пленки становится все меньше, прочность сцепления возрастает.

Различный подход к объяснению процесса гранулообразования затрудняет разработку единой научно обоснованной методики оценки формовочных свойств дисперсных материалов и выбора способа их гранулирования.

Анализ результатов комплексных исследований процесса гранулирования различных дисперсных материалов, проведенных группой научных сотрудников Томского политехнического университета, показал, что процесс грануляции дисперсных материалов является сложным процессом взаимодействия твердой, жидкой и газообразной фаз. Причем, основными факторами, определяющими эффективность этого процесса, являются свойства фаз и характер их взаимодействия с компонентами системы при механической и термической обработке.

Процесс гранулирования состоит из трех основных стадий: образование зародышей, рост и уплотнение гранул. Влияние каждой из этих стадий на эффективность процесса в целом зависит в первую