

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

ДАНИЛЕВИЧ ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО ГИДРОКСИОКСИДА
АЛЮМИНИЯ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ
ГИДРАРГИЛЛИТА В ЦЕНТРОБЕЖНОМ РЕАКТОРЕ
БАРАБАННОГО ТИПА**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
Исупова Любовь Александровна

Научный консультант:
кандидат химических наук,
Танашёв Юрий Юрьевич

Новосибирск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Оксиды алюминия	15
1.2 Методы получения гидроксидов алюминия бемитной, псевдобемитной и байеритной структуры.....	17
1.2.1 Осаждение из алюминийсодержащих растворов	17
1.2.2 Гидролиз алкоголятов алюминия.....	19
1.2.3 Термическая обработка гидраргиллита.....	20
1.3 Реакторы для быстрой термической обработки кислородсодержащих соединений	29
1.3.1 Реакторы для быстрой термической обработки кислородсодержащих соединений в контакте с потоком горячего газообразного теплоносителя.....	29
1.3.2 Реакторы для быстрой термической обработки кислородсодержащих соединений при их движении по поверхности нагрева.....	37
1.4 Сводные данные по реакторам для быстрой термической обработки гидроксидов алюминия и других соединений.....	43
1.5 Постановка цели и задач диссертационной работы.....	47
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	50
2.1 Исходный реактив.....	50
2.2 Методика определения времени пребывания частиц порошка на поверхности вращающегося вертикального барабана на натурной модели центробежного реактора.....	51
2.3 Методика проведения быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежных реакторах барабанного типа.....	52
2.4 Определение коэффициента вязкого сопротивления при контакте частицы со стенкой	54

2.5 Методы исследования физико-химических свойств активного гидроксидов алюминия	55
ГЛАВА 3. ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ РЕАКТОРЫ БАРАБАННОГО ТИПА	59
3.1 Разработка лабораторного центробежного реактора барабанного типа.....	60
3.1.1 Схема лабораторного центробежного реактора барабанного типа	60
3.1.2 Определение размеров барабана и частоты его вращения на натурной модели лабораторного реактора.....	62
3.1.3 Расчет максимальной производительности барабана лабораторного центробежного реактора	66
3.2 Проектирование лабораторного центробежного реактора барабанного типа	68
3.2.1 Система управления лабораторным центробежным реактором барабанного типа	74
3.3 Разработка опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа.....	77
3.4 Разработка усовершенствованного опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа	81
3.5 Внедрение усовершенствованного опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа в производство	86
3.6 Заключение к главе 3	88
ГЛАВА 4. ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ГИДРАРГИЛЛИТА В ЦЕНТРОБЕЖНОМ РЕАКТОРЕ БАРАБАННОГО ТИПА	91
4.1 Исследование влияния параметров процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа на свойства получаемого продукта.....	91
4.1.1 Влияние температуры процесса быстрой термической обработки гидраргиллита на свойства получаемого продукта.....	93
4.1.2 Влияние частоты вращения барабана на свойства продукта, получаемого в ходе быстрой термической обработки гидраргиллита.....	98

4.1.3 Влияние скорости подачи сырья на свойства продукта, получаемого в ходе термической обработки гидраргиллита	99
4.2 Особенности процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа	101
4.3 Физико-химические свойства активного гидроксидоксида алюминия	102
4.4 Последовательность твердофазных превращений активного гидроксидоксида алюминия при его термической обработке до 1470 К	110
4.5 Сравнение характеристик активного гидроксидоксида алюминия с промышленными аналогами, получаемыми в потоке дымовых газов	116
4.6 Сравнение энергоэффективности процессов быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежных реакторах и в потоке дымовых газов	117
4.7 Применение процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежных реакторах барабанного типа и активного гидроксидоксида алюминия	121
4.7.1 Высокоэффективные алюмооксидные осушители, полученные с использованием активного гидроксидоксида алюминия	123
4.7.2 Микросферический носитель для алюмохромового катализатора процесса дегидрирования	126
4.7.3 Катализатор дегидратации этанола в этилен	128
4.7.4 Улучшенный катализатор процесса Клауса	131
4.8 Заключение к главе 4	133
ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГИДРАРГИЛЛИТА	138
5.1 Модель теплового состояния частицы гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа	138
5.2 Модель движения частицы по поверхности вертикального барабана	141
5.3 Расчет параметров модели теплового состояния частицы гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа	150

5.3.1 Расчет коэффициента теплоотдачи на стадии нагрева и химической реакции.....	150
5.3.2 Расчет зависимости температуры частицы от времени на стадии нагрева и химической реакции	150
5.3.3 Расчет стадии охлаждения активного гидроксидов алюминия.....	157
5.3.4 Эволюция теплового состояния частицы по стадиям процесса быстрой термической обработки гидраргиллита и охлаждения	159
5.3.5 Расчет затрат энергии на процесс быстрой термической обработки гидраргиллита.....	161
5.4 Заключение к главе 5	162
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	164
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	167
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	171
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	185
ПРИЛОЖЕНИЕ	186

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Производство оксидов алюминия и систем на его основе достигает 115 млн. тонн в год [1]. Благодаря многообразию модификаций (γ -, η -, χ -, δ -, θ -, κ -, α -) оксиды алюминия широко используют как катализаторы, носители для катализаторов и адсорбенты [1,2]. Наиболее широкое распространение в области приготовления катализаторов получили γ -, η - и χ - Al_2O_3 [1-5], синтез которых ведут через три основные технологии:

- 1) осаждение из алюминийсодержащих растворов;
- 2) гидролиз алкоголятов;
- 3) быстрая термическая обработка тригидроксида алюминия (гидраргиллита/гиббсита).

Осаждение из алюминийсодержащих растворов сопряжено с образованием большого количества химически загрязненных стоков. Гидроксиды алюминия, полученные гидролизом алкоголятов, чрезвычайно дороги из-за высокой стоимости сырья – спирта и металлического алюминия. С точки зрения экологии производства, качества и себестоимости продукции оптимальна технология, основанная на термической обработке гидраргиллита, которая позволяет значительно повысить химическую активность исходного материала. В Российской Федерации данную технологию применяют на промышленных производствах, соответствующих современным требованиям катализаторов дегидрирования, гидроочистки, крекинга, процесса Клауса и др.

Несмотря на многообразие описанных в литературе способов термической обработки гидраргиллита, основную массу товарной продукции в мире получают так, как это было предложено более 50 лет назад Фернаном Саусолом из компании Rechiney (Франция) [6] – путем контакта гидраргиллита с током дымовых газов при температуре 650-1300 К и времени пребывания от одной до нескольких секунд в реакторах, имеющих сходство с циклонным пылеуловителем.

К недостаткам способа термической активации гидраргиллита в токе дымовых газов можно отнести:

- 1) высокие удельные затраты энергии – 11-18 кДж/г сырья;
- 2) высокие капитальные затраты на освоение и модернизацию производства;
- 3) плохая воспроизводимость свойств продукта термической активации;
- 4) загрязненность продуктами неполного сгорания топлива.

Затраты энергии на процесс термической активации в токе дымовых газов превышают в 3 и более раз максимально-возможный теоретический расход энергии, необходимой для разложения гидраргиллита до $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что обусловлено использованием значительной части газообразного теплоносителя исключительно для транспортировки порошка. Высокие капитальные затраты связаны с большой металлоемкостью и размерами оборудования, повсеместным применением коррозионностойкой стали и необходимостью в подключении к газопроводу. Плохая воспроизводимость свойств вызвана отсутствием стадии подготовки исходного сырья и длительностью процесса установления теплового равновесия при запуске и остановке реакторов.

Учитывая постоянно возрастающую потребность в энергосберегающих и экологически безопасных технологиях, и развитии гибких малотоннажных производств, актуальным является разработка нового энергоэффективного подхода к термической обработке гидраргиллита, который можно реализовать в компактных и недорогих химических реакторах с вращающейся поверхностью нагрева без использования «пневмотранспорта».

Объект исследования: гидроксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3-z)\text{H}_2\text{O}$ (где $z=2,6-2,7$), полученный с помощью термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа.

Предмет исследования: процесс быстрой термической обработки гидраргиллита, протекающий в центробежном реакторе барабанного типа.

Степень разработанности темы. Реакторы конического типа, движение частиц в которых происходит по поверхности под действием центробежной силы,

исторически используют в процессе пиролиза биомассы. В Институте катализа СО РАН (В.Н. Пармон, Ю.Ю. Танашев, Д.В. Кузнецов) совместно с Конструкторско-технологическим институтом гидроимпульсной техники СО РАН (В.И. Пинаков, О.И. Стояновский, А.А. Пикаревский, Б.Е.Гринберг, В.Н. Дряб, К.В. Кулик) разработан центробежный флэш-реактор ЦЕФЛАР™ тарелочного типа [7,8] для термической обработки гидраргиллита (ГГ) при его контакте с твердой вращающейся поверхностью, выполненной в виде тарели. Исходный материал (ГГ) подают в центр вращающейся тарели, что позволяет не только приводить в движение порошок за счет действия центробежной силы, но и регулировать время пребывания в диапазоне 1-3 с, меняя скорость вращения. Производительность испытанной установки достигает 40 кг/ч, максимальная температура нагрева тарели спиральными ТЭНами – 970 К. Удельные затраты энергии, определенные экспериментально, составляют 7 кДж/г сырья [7,8]. В реакторе ЦЕФЛАР™ тарелочного типа (ТТ) из гидраргиллита получают так называемый продукт центробежной термической активации гидраргиллита (продукт ЦТА), который используют как прекурсор для различных алюмооксидных носителей, катализаторов и сорбентов.

В силу специфики способа подачи порошка в центр тарели и необходимости для её изготовления специальных штампов, масштабирование реактора ЦЕФЛАР™ тарелочного типа затруднено, а использование рабочей поверхности неэффективно из-за разрежения частиц по мере их приближения к краю тарели. Кроме того, зона термической активации ГГ заключена в охладителе реактора, что приводит к дополнительным затратам энергии на процесс центробежной термической активации гидраргиллита (процесс ЦТА).

Разработчиками реактора ТТ ЦЕФЛАР™ проведен оценочный расчет [7,8], который показал, что при условии параллельности граней частицы гидраргиллита, одна из которых устойчиво контактирует с тарелью, нагрев исходного материала происходит, преимущественно, за счет теплопроводности. В то же время вопросы, касающиеся теплового состояния частицы во время процесса ЦТА, недостаточно

проработаны, что не дает полного представления о температуре обрабатываемого материала в ходе термической активации, продолжительности процесса и затратах энергии.

Для повышения эффективности использования рабочей поверхности и обеспечения более широких возможностей масштабирования тарель целесообразно заменить на полый цилиндр (барабан), расположенный строго вертикально. В случае, когда сила сопротивления, состоящая из силы сухого трения, действующей на поверхности контакта двух твердых тел, и силы вязкого трения, действующей на поверхности контакта твердого тела с газом, уравновесят силу тяжести, это может обеспечить равномерное движение частиц вниз по барабану и устранил эффект разрежения. Снижение концентрации частиц в точке подачи произойдет за счет того, что исходный материал будет подаваться непосредственно на внутреннюю поверхность барабана. Кроме того, применение барабана вместо тарели позволит упростить конструкцию реактора и снизить стоимость его изготовления.

Для более полного понимания процессов, протекающих в реакторе центробежном реакторе барабанного типа, необходимо разработать математическую модель, описывающую тепловое состояние частицы гидраргиллита при ее контакте с вращающейся горячей поверхностью и стенками охладителя.

Целью диссертационной работы является разработка энергоэффективной технологии быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа, обеспечивающей получение активного гидроксидов алюминия с высокой растворимостью в электролитах.

Для достижения цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка лабораторной модели центробежного реактора барабанного типа производительностью 5 кг/ч.
2. Масштабный переход от лабораторной модели к опытно-промышленному реактору производительностью 50 кг/ч.

3. Исследование физико-химических свойств получаемых в реакторах продуктов и установление оптимальных параметров процесса быстрой термической обработки гидраргиллита, обеспечивающих получение активного гидроксиоксида алюминия с высокой растворимостью в электролитах.

4. Разработка математической модели быстрой термической обработки гидраргиллита, позволяющей прогнозировать температуру частиц различного размера и остаточное содержание воды в активном гидроксиоксида алюминия.

5. Получение из активного гидроксиоксида алюминия новых алюмооксидных материалов (катализаторов, адсорбентов и др.) с улучшенными свойствами и внедрение центробежного реактора барабанного типа в производство.

Научная новизна.

1. Установлено, что быстрая термическая обработка гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа при температуре процесса 780-820 К приводит к образованию активного гидроксиоксида алюминия $Al_2O_3 \cdot (3-z)H_2O$ (где $z=2,6-2,7$), подобного χ оксиду алюминия ($\chi-Al_2O_3$), с метастабильной промежуточной структурой, характеризующейся наличием четырёх-, пяти- и шестикоординированных по кислороду катионов алюминия, с высокой удельной площадью поверхности – до 250 м²/г. Активность продукта подтверждается его высокой растворимостью (более 50 мас. %) в 20% растворе гидроксида натрия.

2. Установлено, что активный гидроксиоксид алюминия образуется в результате быстрой термической обработки порошка гидраргиллита со средним размером частиц 80 мкм при его движении тонким слоем по внутренней поверхности нагрева вертикального вращающегося барабана, температуре процесса 780-820 К, скорости нагрева более 1000 град/с и времени обработки 2,3-2,7 с.

3. Установлено, что получение активного гидроксиоксида алюминия из гидраргиллита со средним размером частиц 80 мкм в соответствии с разработанной математической моделью процесса быстрой термической обработки происходит в

следующей последовательности: нагрев частиц со скоростью более 1000 град/с; химическая реакция дегидратации, сопровождающаяся асимптотическим приближением температуры частиц к температуре процесса – 780-820 К; охлаждение получившегося продукта со скоростью более 1000 град/с. Высокие скорости нагрева обусловлены тонкослойным распределением частиц на поверхности вращающегося вертикального барабана и, как следствие, высокими значениями коэффициента теплоотдачи – 1600-1650 Вт/м²·град.

4. Установлено, что размеры вертикальной поверхности нагрева, на которой происходит синтез активного гидроксидов алюминия, и частота её вращения определяются исходя из следующих условий: движение частиц – в виде монослоя; величина поверхностной плотности теплового потока – 2,9 Вт/см²; продолжительность пребывания порошка со средним размером частиц 80 мкм на поверхности нагрева при температуре процесса 780-820 К и величине центробежной силы 4,4-6,2 нН – 2,3-2,7 с.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о процессе формирования активного гидроксидов алюминия, получаемого путём быстрой термической обработки гидраргиллита, сопровождающейся химической реакцией дегидратации; получении новых знаний о закономерностях протекания процесса термической обработки в условиях быстрого нагрева.

Практическая значимость работы.

Институтом катализа СО РАН разработан и изготовлен центробежный реактор барабанного типа (БТ) производительностью 50 кг/ч с улучшенными характеристиками. Реактор поставлен ООО «Кит-Строй СПб» (г. Санкт-Петербург), проведена отработка технологии ЦТА. Активный гидроксид алюминия применяют при наработке опытно-коммерческих партий полых корундовых микросфер, используемых в качестве огнеупоров, теплоизоляции, абразивов и т.д.

С использованием активного гидроксидов алюминия разработаны технологии приготовления высокоэффективных алюмооксидных осушителей,

новых катализаторов процесса Клауса и дегидратации этанола в этилен, микросферического носителя для промышленного катализатора дегидрирования.

Методология и методы исследования.

Методология диссертационного исследования включает: анализ физико-химических свойств гидраргиллита и синтезированных из него быстрой термической обработкой в центробежном реакторе барабанного типа гидроксидов алюминия; исследование параметров процесса быстрой термической обработки в реакторе барабанного типа; исследование влияния параметров процесса быстрой термической обработки на свойства получаемого продукта. Свойства гидраргиллита и продукта, получаемого на его основе в центробежном реакторе барабанного типа, исследованы рядом физико-химических методов (РФА; ТА; БЭТ; ЯМР-спектроскопия и др.).

Для теоретического анализа использован метод математического моделирования и система автоматизированного проектирования MathCAD.

Положения, выносимые на защиту.

1. Положение о формировании активного гидроксиоксида алюминия, подобного $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, с удельной площадью поверхности до $250\text{ м}^2/\text{г}$ и растворимостью в гидроксиде натрия более 50 мас. %, получаемого в условиях быстрого нагрева (выше 1000 град/с) и дегидратации гидраргиллита в течение 2,3-2,7 с в разработанном центробежном реакторе барабанного типа.

2. Положение о параметрах процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа, обеспечивающих получение активного гидроксиоксида алюминия с высокой растворимостью в электролитах, а именно, о температуре процесса – $780\text{-}820\text{ К}$ и времени пребывания частиц средним размером 80 мкм на поверхности барабана – 2,3-2,7 с.

3. Положение о зависимостях температуры обрабатываемых частиц от времени и температуры процесса на стадиях нагрева, дегидратации и охлаждения, определяемых на основании разработанной математической модели процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе

барабанного типа.

Степень достоверности результатов.

Достоверность результатов работы основывается на значительном объёме экспериментов и применением современных методов исследования (ПЭМ, РФА, ЯМР и др.). Результаты расчетов базируются на применении корректных математических методов анализа, их достоверность подкреплена удовлетворительным совпадением теоретических и экспериментальных данных (средняя относительная погрешность расчётного времени пребывания и остаточного содержания воды в продукте реакции составляет не более 10%).

Личный вклад автора состоит в активном участии совместно с научными руководителями и соавторами в: разработке центробежных реакторов барабанного типа; эскизном проектировании реакторов; интерпретации полученных рядом физико-химических методов данных; разработке и синтезе высокоэффективных алюмооксидных осушителей, новых катализаторов процесса Клауса и дегидратации этанола в этилен, микросферических носителей для катализатора дегидрирования; подготовке докладов, статей и написании патентов.

Автором выполнено лично: определение оптимальных размеров барабана и угловой скорости его вращения; планирование и проведение экспериментов; установление влияния параметров процесса ЦТА на свойства получаемого продукта; определение расхода энергии на процесс ЦТА; разработка технического задания на усовершенствованный центробежный реактор; внедрение усовершенствованного реактора в производство; разработка и расчёт параметров математической модели процесса ЦТА; обсуждение основных положений работы на всероссийских и международных научных мероприятиях.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: III Всероссийская научная молодёжная конференция «Под знаком Сигма» (2005 г., Омск, Россия); IV Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже

тысячелетий» (2005 г., Томск, Россия); Седьмой Европейский Конгресс по катализу «EuroCat VII» (2005 г., София, Болгария); 2-ая Всероссийская Школа-конференция молодых ученых (2009 г., Екатеринбург, Россия); Научно-практическая конференция «Современные керамические материалы и их применение» (2010 г., Новосибирск, Россия); Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2011 г., Москва, Россия); Шестой азиатско-тихоокеанский Конгресс по катализу «APCAT VI» (2013 г., Тайбэй, Тайвань).

Публикации.

По материалам диссертационной работы опубликованы 8 статей в научных изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты. Получено 4 патента Российской Федерации, 1 Европейский патент, 1 патент США, 1 патент КНР.

Структура и объем работы Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списков использованной литературы и сокращений, приложения. Общий объем работы составляет 188 страниц, содержит 69 рисунков, 29 таблиц. Список литературы содержит 126 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Оксиды алюминия

Оксиды алюминия (ОА) широко используют в химической и нефтехимической промышленности в качестве носителей, адсорбентов и катализаторов, что обусловлено структурными особенностями его модификаций (γ -, η -, χ -, δ -, θ -, κ - и α - Al_2O_3), которые, в свою очередь, определяют дисперсность и состояние поверхности оксида [1]. Известно, что производство ОА и систем на его основе достигает 115 млн. тонн в год [1].

ОА обладает всеми необходимыми физическими и химическими характеристиками для *носителей* катализаторов. Во-первых, его амфотерность. В основной среде ОА проявляет кислотные свойства, а в кислой – основные [2]. Амфотерность проявляется, например, когда ОА взаимодействует с оксидом магния, образуя шпинель – алюминат магния или с фторсиликатом, образуя топаз [2]. Во-вторых, ОА относится к тугоплавким материалам, с температурой плавления 2320 К [9]. Благодаря своей тугоплавкости он обладает способностью стабилизировать мелкодисперсные частицы катализатора, имеющие более низкую температуру плавления, и предотвращать их слипание или спекание, являясь при этом «термостабилизатором» катализатора [2]. В-третьих, многообразие его модификаций и наличие фазовых переходов между ними в очень широком интервале температур (рисунок 1.1). Эти модификации, обычно характеризующиеся шпинельной структурой, отличаются друг от друга наличием дефектов в кристаллической решетке [10]. Хотя образование плотноупакованной решетки α - Al_2O_3 термодинамически возможно при низкой температуре, реально оно происходит только после некоторой перестройки кристаллических решеток переходных фаз оксида алюминия, что требует высоких значений температуры. Именно этим объясняется тот факт, что ОА сохраняет развитую поверхность при температурах термической обработки 1270-1470 К [2]. ОА как *носитель* – простейший случай монофункционального катализа, когда ОА не участвует

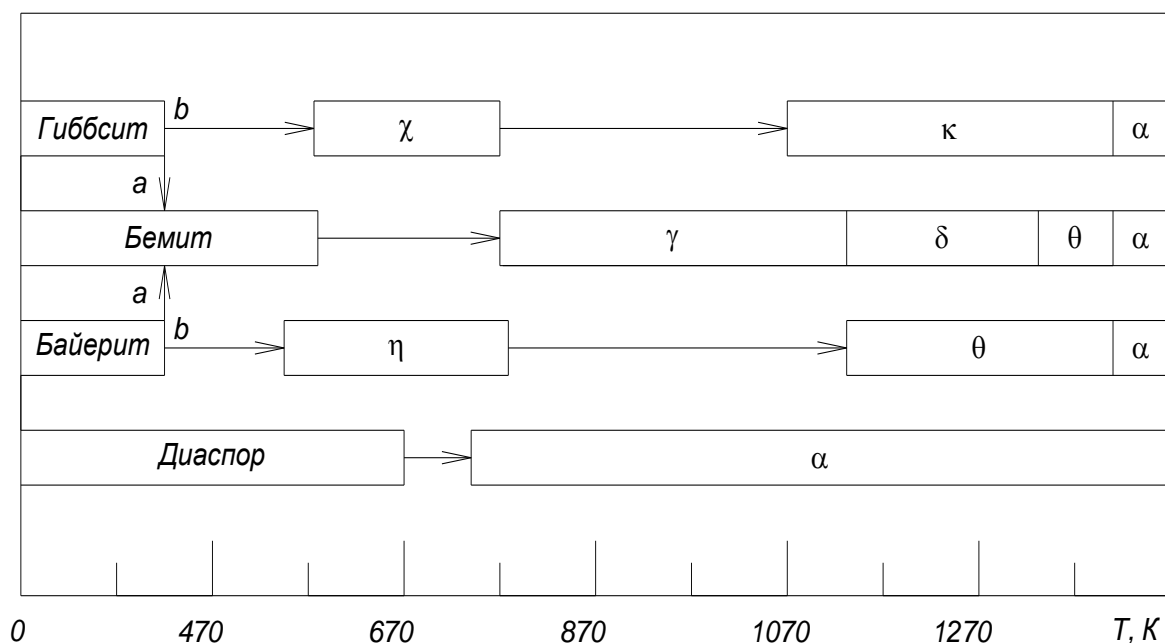


Рисунок 1.1 – Схема превращений гидроксидов алюминия (замкнутые фигуры означают область существования; открытое пространство – переходную область) [3,11]. Путь «а» – давление > 0,1 МПа, атмосфера – влажный воздух, путь «b» – давление 0,1 МПа, атмосфера – сухой воздух

непосредственно в механизме каталитического процесса. Роль ОА заключается в том, чтобы: 1) разбавить, диспергировать и стабилизировать нанесенный металл; 2) повысить устойчивость метастабильной дисперсии мелких кристаллитов металла на поверхности ОА к агломерации и спеканию; 3) обеспечить за счет внутренней пористой структуры диффузию реагентов к каталитически активным центрам, продуктов реакции – от них. Как *носитель* ОА используют для синтеза многих металлических катализаторов (Pt-, Pd-, Ni-, Co-), например, процесса дегидрирования [12,13], крекинга [14], риформинга [15] гидроочистки [16,17] и др., а также для оксидных катализаторов, которые задействуют при обезвреживании промышленных выбросов [18].

В качестве *катализатора* ОА применяют для дегидратации спиртов с целью синтеза олефинов высокой чистоты [19]; гидратации диэтилового эфира в этиловый спирт [19] и др. Основное назначение ОА типа γ - Al_2O_3 как катализатора заключается в получении газовой серы из сероводорода по процессу Клауса [20].

Потребность в катализаторе для процесса Клауса оценивается в 10000 т [2]. Каталитическая активность ОА в перечисленных выше процессах обусловлена наличием кислотных и основных центров на его поверхности [2,21].

Как *адсорбент* ОА используют для осушки газов, очистки масел, очистки газовых и жидкостных потоков от соединений фтор-ионов и др. [22-24].

Наиболее широкое распространение в области приготовления катализаторов и адсорбентов получили γ -, η -, χ и α - Al_2O_3 , которые синтезируют путем термической обработки на воздухе бемита (псевдобемита), байерита, и продукта термической активации гидраргиллита [1,2,19,20].

Основные характеристики ОА: количество и природа примесей, фазовый состав, текстурные характеристики, кислотно-основные свойства поверхности, физико-механические свойства связаны со структурой и морфологией исходного гидроксида алюминия [1]. Условия его получения имеют определяющую роль в формировании таких свойств ОА, как кристаллическая и пористая структура, механическая прочность, насыпная плотность, и, в конечном счете, адсорбционная и каталитическая активность [25].

1.2 Методы получения гидроксидов алюминия бемитной, псевдобемитной и байеритной структуры

В настоящий момент в промышленности распространены синтез гидроксидов алюминия бемитной (AlOOH), псевдобемитной ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) и байеритной ($\text{Al}(\text{OH})_3$) структуры ведут через три базовые технологии:

- 1) осаждение из алюминийсодержащих растворов;
- 2) гидролиз алколюлятов алюминия;
- 3) быстрая термическая обработка гидраргиллита (гиббсита).

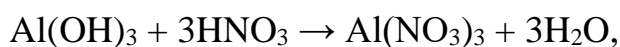
1.2.1 Осаждение из алюминийсодержащих растворов

Путем осаждения из алюминийсодержащих растворов получают преимущественно гидроксиды алюминия (ГА) псевдобемитного типа, гораздо

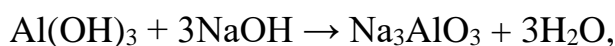
реже – байеритного. Известно несколько вариантов технологии «осаждения». Основные из них следующие [3,26,27]:

- 1) кислотный – осаждение ведется из кислых растворов солей алюминия (сульфата, нитрата, хлорида) растворами оснований (аммиака, карбоната аммония);
- 2) щелочной (алюминатный) – осаждение ведется из щелочных растворов (алюминатов) кислотами (серной, азотной, соляной) или кислыми растворами солей.

По первому варианту гидраргиллит (ГГ) растворяют в кислоте и осаждают раствором щелочи:



По второму варианту ГГ растворяют в гидроксиде натрия. Из полученного раствора алюмината натрия ГА осаждают кислотой:



Осаждение ГА при низких температурах и $\text{pH} > 10$ способствует образованию байеритного ГА, а при $\text{pH} = 7-9$ и повышенной температуре – псевдобемитного. Скорость кристаллизации псевдобемита определяется в большей степени температурой осаждения, а байерита – pH [25].

Осадок ГА отфильтровывают, промывают на фильтр-прессе, формируют в гранулы, которые далее сушат, прокаливают при 670-820 К и получают η - или γ - Al_2O_3 .

Для увеличения скорости растворения ГГ предварительно измельчают до частиц размером 10 мкм и/или повышают температуру реагирующей смеси [28,29]. Существуют различные способы осаждения – при переменном или постоянном значении pH [25], двухстадийный (холодное и горячее осаждение) [30] и т.д.

Условия осаждения – температура, pH , время и температура последующего старения осадка – оказывают прямое влияние на свойства получаемого ГА:

фазовый состав, пористую структуру, дисперсность, компоновку первичных частиц во вторичные агрегаты и т.д. [4].

К существенным недостаткам метода осаждения можно отнести большой расход реактивов и значительное количество химически загрязненных стоков [2,4].

1.2.2 Гидролиз алкоголятов алюминия

Технология, основанная на гидролизе алкоголятов алюминия, позволяет синтезировать сверхчистые ГА бемитной и байеритной структуры. Известны два основных промышленных процесса получения сверхчистого ГА по «алкоголятной» технологии.

Первый процесс основан на реакции Циглера (Ziegler) [31], первоначально использовавшийся для производства высших линейных спиртов [32]. Схема процесса приведена на рисунке 1.2.

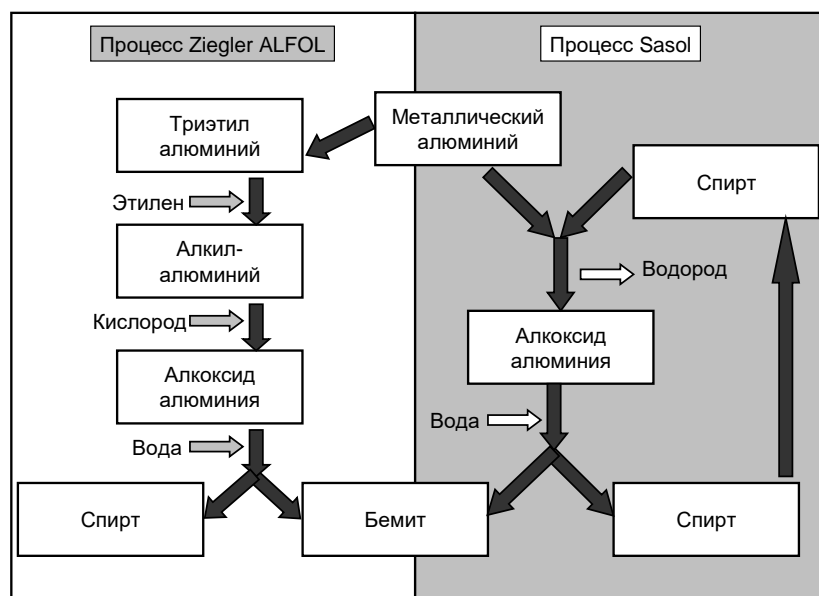


Рисунок 1.2 – Схема приготовления бемита по алкоголятной технологии компаний Ziegler/ALFOL и Sasol

По второму процессу, разработанному компанией Condea (ныне Sasol Germany) [33], алюминий растворяют в спирте, проводят гидролиз, отделяют порошок бемита, а спирт, после отгонки его от воды, возвращают в цикл (рисунок 1.2). Несмотря на то, что по технологии Sasol требуется узел ректификации спирта,

отсутствие побочных продуктов, кроме водорода, утилизация которого не является серьезной проблемой, делает данную технологию получения сверхчистого порошка гидроксида алюминия предпочтительной, по сравнению с вариантом Ziegler.

К существенному недостатку метода можно отнести высокую себестоимость получаемых гидроксидов алюминия бемитной структуры и образование значительного объема сточных вод [1].

1.2.3 Термическая обработка гидраргиллита

С точки зрения экологии производства и себестоимости продукции наиболее оптимальная технология основана на быстрой термической обработке (термической активации) гидраргиллита, которая позволяет значительно повысить способность к растворимости (химическая активность) исходного материала. Термическая активация гидраргиллита заключается в быстром разогреве за 0,1 – 10 с (преимущественно 1-3 с) частиц твердой фазы до температуры активации при их контакте с газообразным теплоносителем или поверхностью нагрева, в том числе кипящим слоем, и последующем охлаждении («закалке») [1,2,34].

Термическая активация гидроксидов принципиально отличается от процесса их равновесного нагрева. При равновесном (медленном) нагреве со скоростями менее 100 К/мин фазовые превращения кристаллических гидроксидов определяются двумя совмещенными стадиями: удалением –ОН-групп и переходом кристаллической структуры гидроксида в кристаллическую структуру оксида [35]. В свою очередь, формирование кристаллической структуры оксида состоит из перестройки кислородного каркаса и миграции катионов. На кривых дифференциально-термического анализа хорошо окристаллизованных гидроксидов имеется не менее одного эндотермического эффекта, сопровождающегося потерей веса. При этом экзотермические эффекты, обусловленные кристаллизацией оксидной фазы, отсутствуют [34], а сам продукт характеризуется низкой химической активностью [35-37]. По всей видимости,

экзотермическая стадия налагается на эндотермическую стадию дегидратации кристаллических гидроксидов и маскируется последней. Было установлено [35-37], что для образования высокоактивного рентгеноаморфного продукта эти стадии необходимо «разнести» по температурам. Этого можно достичь, если проводить процесс дегидратации в условиях, далеких от равновесных, при скорости нагрева ~ 1000 К/мин. В таком случае удастся разделить во времени процесс дегидратации с процессом перестройки кристаллического каркаса [35-37].

Рассмотрим основные особенности термохимической активации твердых веществ на примере ГГ, имеющего формулу $\text{Al}(\text{OH})_3$. ГГ выпускают различные глиноземные заводы. Так, на территории РФ основными производителями ГГ являются: Богословский алюминиевый завод (БАЗ), Уральский алюминиевый завод (УАЗ), «БазэлЦемент-Пикалёво» (БЦП) [38]. ГГ представляет собой порошок, состоящий из твердых частиц размером 2-200 мкм. Размер частиц (агломератов) ГГ главным образом зависит от технологии приготовления. Сами же частицы состоят из пластинчатых кристаллов гидраргиллита с характерными размерами 10^3 - 10^4 Å [35]. Кристаллическая структура гидраргиллита базируется на двух пакетах атома кислорода А и В (рисунок 1.3), образующих псевдоплотнейшую гексагональную упаковку. Ионы алюминия занимают две трети октаэдрических пустот, присутствующих в кислородной упаковке [2]. Пакеты А и В удерживаются вместе в объеме кристаллов за счет водородных связей.

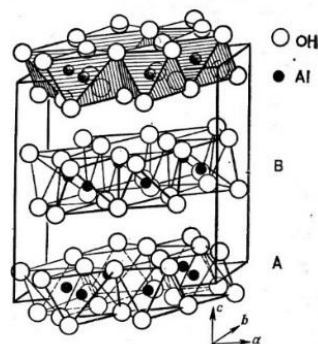


Рисунок 1.3 – Структура $\text{Al}(\text{OH})_3$ [2]

Кривые термического анализа (термогравиметрия и дифференциально-термический анализ «ДТА») ГГ, нагреваемого со скоростью 10 К/мин приведены на рисунке 1.4. На кривой ДТА (DSC) присутствуют следующие эффекты:

1) эндотермический пик при температуре ~ 570 К, соответствующий разложению ГГ до бемита и χ - Al_2O_3 [39];

2) эндотермический пик при температуре ~ 793 К, соответствующий разложению бемита; образовавшегося в ходе дегидратации ГГ в результате формирования гидротермальных условий в объеме гранул диаметром больше 50 мкм [40];

3) небольшой экзотермический пик при температуре 1000 К.

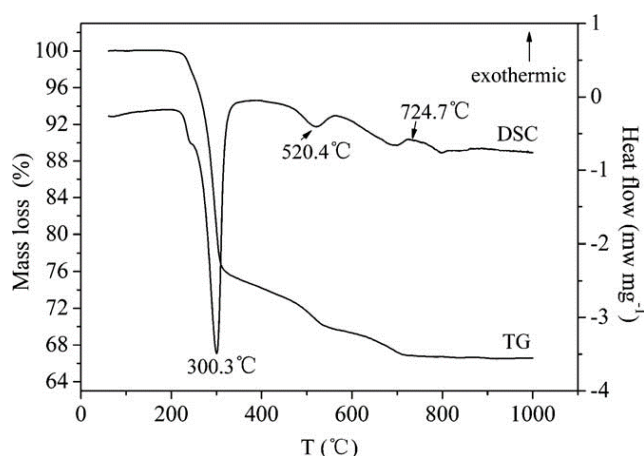


Рисунок 1.4 – Кривые термического анализа (ТГ и ДТА) гидраргиллита, нагреваемого со скоростью 10 К/мин [41]

Автор работы [39] указывает на то, что в крупных частицах ГГ при равновесном нагреве возможно образование до 25% бемита.

Наличие экзотермического пика на кривой ДТА, по-видимому, зависит от марки используемого ГГ. Так, в работе [35] при разложении ГГ в равновесных условиях экзотермический пик не наблюдается.

Замечено, [41-43] что начало, конец и температурный максимум эндотермического пика, соответствующего разложению ГГ, коррелируют со скоростью нагрева образца, а также зависят от размера частиц. Так, при скорости нагрева 1 К/мин максимум эндотермического пика приходится на температуру ~ 521 К (рисунок 1.5), при 10 К/мин – на 553-573 К (рисунок 1.6 и 1.7), а при 50 К/мин – уже на 662 К (рисунок 1.7). Эндотермические «предпики», наблюдаемые при температуре 519 К и скорости нагрева образца 10 К/мин и при

553 К и скорости нагрева 50 К/мин на рисунке 1.7, соответствуют частичному переходу гидраргиллита в бемит [43].

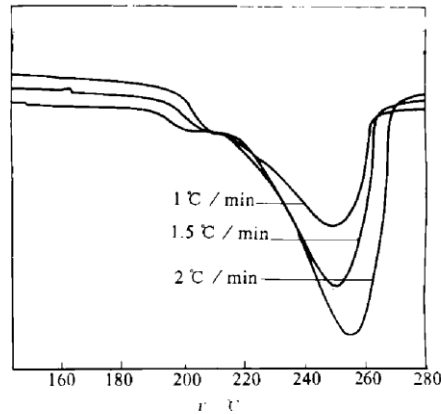


Рисунок 1.5 – Кривые ДТА термического анализа, измеренные при скорости нагрева гидраргиллита 1, 1,5 и 2 К/мин [42]

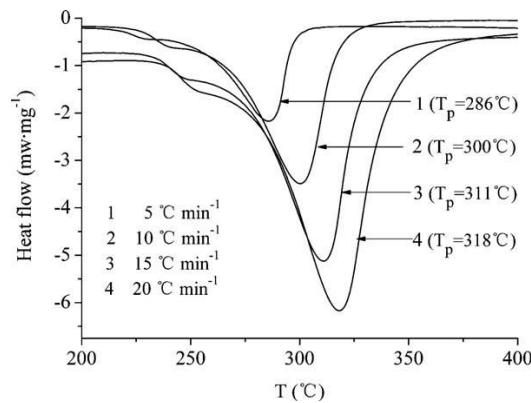


Рисунок 1.6 – Кривые ДТА термического анализа, измеренные при скорости нагрева гидраргиллита 5, 10, 15 и 20 К/мин [41]

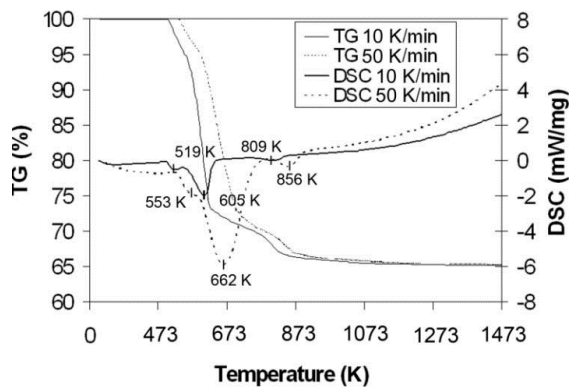


Рисунок 1.7 – Кривые термического анализа (ТГ и ДТА) гидраргиллита, измеренные при скорости нагрева 10 и 50 К/мин. Средний размер частиц 98 мкм [43]

В случае с дегидратацией ГГ мелкого помола, средний диаметр частиц которого составляет 1,8 мкм, эндотермический пик, предшествующий полному разложению ГГ, не наблюдается (рисунок 1.8). Первый эндотермический пик приходится на 567 К при скорости нагрева 10 К/мин и на 614 К при скорости нагрева 50 К/мин.

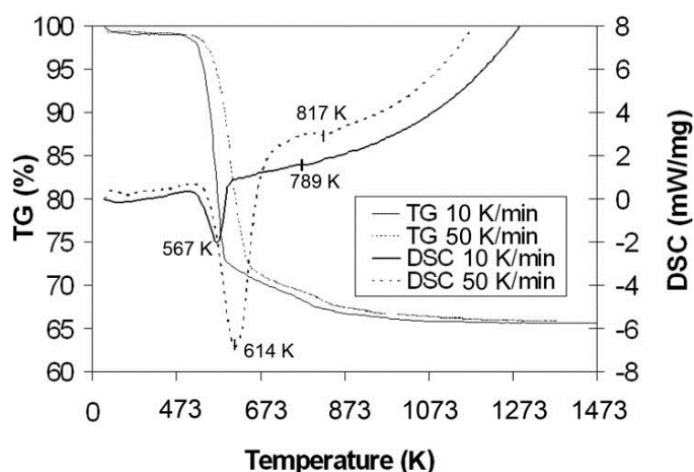


Рисунок 1.8 – Кривые термического анализа (ТГ и ДТА) гидраргиллита, измеренные при скорости нагрева 10 и 50 К/мин. Средний размер частиц 1,8 мкм [43]

Образование χ - Al_2O_3 связано с малыми скоростями нагрева, что позволяет пройти более медленной по сравнению с реакцией дегидратации реакции по формированию кристаллического оксида [35-37].

Свойства продуктов дегидратации ГГ коренным образом изменяются при его термической обработке в течение 1-3 с [35-37]. Термическая обработка ГГ, называемая в отечественной литературе как «термохимическая активация» ТХА [35-37] или термодиспергирование [44-46], протекает при высоких скоростях нагрева до температуры реакции и малом времени контакта с теплоносителем. В заключение ТХА продукт активации подвергается быстрому охлаждению («закаливанию») до температуры окружающей среды. Аналогичная зависимость от скорости нагрева, по-видимому, также была установлена авторами работы [47], которые обнаружили, что при скорости нагрева ГГ 180 К/мин наблюдается

образование бемита и плохоокристаллизованного оксида алюминия, тогда как при более низких скоростях формируется бемит и χ - Al_2O_3 .

В случае «оптимальных» условий быстрой термической обработки формируется рентгеноаморфный химически активный продукт с содержанием структурной воды 8-12 вес.%, что меньше теоретического даже для гидроксида алюминия состава $\text{AlO}(\text{OH})$ [35-37].

При равновесном нагреве гидроксидов алюминия происходит перестройка кислородной гидроксидной решетки в оксидную. При этом часть ионов $\text{Al}(\text{III})$ мигрирует из октаэдрической координации по кислороду, характерной для гидроксидов алюминия, в тетраэдрическую [35-37]. Несмотря на то, что по химическому составу продукты быстрой термической обработки гидрагиллита приближаются к оксидам, катионные распределения в них существенно отличаются от тех, которые характерны для оксидов $\text{Al}(\text{III})$.

В отличие от оксидов $\text{Al}(\text{III})$ у активированных продуктов по данным спектров ЯМР ^{27}Al высокого разрешения наблюдаются три сигнала: сильный по интенсивности с химическим сдвигом 3,0 м.д. и два слабых с химическими сдвигами 68,0 и 37,0 м.д. Сигнал с химическим сдвигом 3,0 м.д. обусловлен ионами алюминия, находящимися в октаэдрическом окружении по кислороду [35]. Два других сигнала (68,0 и 37,0 м.д.) соответственно относятся к ионам $\text{Al}(\text{III})$ в тетраэдрическом и пятикоординированном окружении по кислороду [35]. При этом по данным ЯМР ^{27}Al большая часть катионов после дегидратации гидрагиллита в неравновесных условиях сохраняет свое октаэдрическое окружение.

Быстрая термическая обработка гидрагиллита (ТХА) имеет характер псевдоморфного перехода, то есть при обработке форма и размер частиц остаются неизменными (диспергирование исходного вещества не происходит) [34]. По данным азотной порометрии удельная поверхность продуктов ТХА возрастает с 1-5 $\text{м}^2/\text{г}$ для ГГ до 50-200 $\text{м}^2/\text{г}$, в основном за счет формирования разветвленной системы микропор в объеме грубодисперсных частиц, из которых состоят гранулы исходного вещества [35-37,48].

Высокая реакционная способность продукта ТХА обусловлена наличием в первой координационной сфере Al(III) молекул воды, а также искажением или изменением координационного окружения катионов по сравнению с ГГ [35-37].

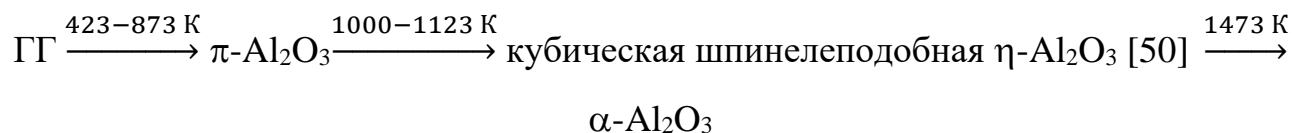
Таким образом, под быстрой термической обработкой ГГ или ТХА понимают процесс «извлечения» в неравновесных условиях при нагревании из устойчивой исходной кристаллической структуры некоторых ее элементов или замены их другими, не свойственными исходному веществу, с формированием метастабильных промежуточных структур твердой фазы, обладающих повышенной энергией и реакционной способностью [35-37].

Свойства продукта ТХА варьируются в широких пределах. При определенных условиях ТХА на кривых нагревания дифференциально-термического анализа могут отсутствовать эффекты дегидратации ГГ и бемита. При этом наблюдается один небольшой по интенсивности эндотермический эффект (в области температур 370-870 К) и появляется новый экзотермический эффект в области температур 1000-1130 К, который обусловлен переходом (кристаллизацией) слоистой метастабильной структуры ТХА в η -Al₂O₃ с кубической упаковкой по кислороду [35-37]. Следовательно, важнейшим свойством продукта ТХА ГГ является также то, что дегидратация и кристаллизация при его нагревании идут в разных температурных областях [35].

Последовательность твердофазных превращений при прокаливании продукта ТХА ГГ можно представить следующей схемой [49]:

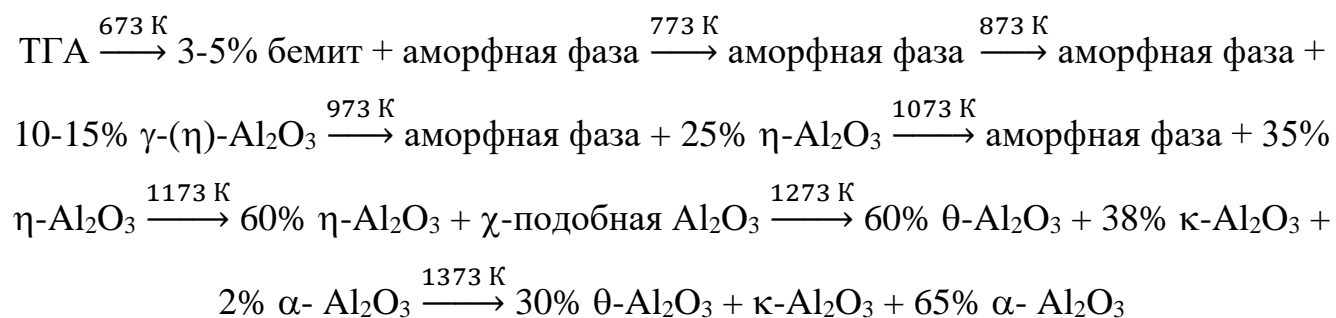


Для сравнения последовательность твердофазных превращений при прокаливании продукта механохимической активации ГГ [50]:



Авторы работы [51] приводят последовательность твердофазных превращений при прокаливании термоактивированного гидроксида алюминия ТГА

(промышленный аналог ТХА, т.н. «флаш-продукт») производства ОАО «Ачинский глинозёмный комбинат»:



Продукт ТХА легко гидратируется, проявляя при этом свойства аморфного вещества, и может переходить при гидратации в устойчивое кристаллическое состояние. В работах [52-55] показано, что из продукта быстрой термической обработки или ТХА путем его гидратации могут быть получены гидроксиды алюминия определенной структуры (псевдобемит, байерит), из которых последующим прокаливанием получают η - или γ - Al_2O_3 . В работе [52], где при гидратации «флаш-продукта» получали байерит, отмечено, что процесс гидратации может быть разделен на стадии: интенсивный период предварительной гидратации; период ускорения, проходящий через максимум скорости выделения тепла; и финальный период асимптотического исчезновения определенного количества выделенного тепла. Фазовый анализ образцов показывает, что период ускорения связан с кристаллизацией аморфных гелей с образованием байерита [52]. Этот период также характеризуется большими изменениями в морфологии частиц. При увеличении температуры гидратации наблюдается сокращение периода кристаллизации.

Влияние температуры и времени водной гидратации продуктов термоактивации ГГ во вращающейся печи (время разложения 0,5-1 с) изучены в работе [55] методами электронной микроскопии, РФА, термического анализа и др. Продуктами гидратации, в зависимости от температуры (290, 340 и 360 К) и времени, являются псевдобемит, бемит и байерит, что сопровождается соответствующими изменениями в морфологии частиц и влияет на прочность

агрегатов. Повышение температуры гидратации приводит к ускорению всех стадий гидратации и соответствующим морфологическим изменениям образцов.

Влияние размера частиц активированного продукта на процесс гидратации отмечался уже в самых ранних исследованиях. Так, в работе [56] показано, что измельчение ускоряет процесс гидратации, при этом даже при комнатной температуре за 1 ч может образоваться до 60% псевдобемита.

Метод термической активации ГГ обладает рядом преимуществ по сравнению с методами переосаждения и гидролизом алкоголятов алюминия, заключающемся в сочетании малоотходности и низкой себестоимости продукции. Кроме того, используя данный метод, в отличие от переосаждения и гидролиза алкоголятов алюминия, можно перерабатывать и другие кислородсодержащие соединения, например, каолиниты и бентониты. В результате термической активации получается продукт, пригодный для дальнейшей обработки в гидроксиды алюминия, из которых, в свою очередь, можно синтезировать алюмооксидные сорбенты, носители и катализаторы.

К недостаткам метода термической активации гидраргиллита можно отнести:

- 1) высокие удельные затраты энергии – 11-18 кДж/г сырья;
- 2) плохая воспроизводимость свойств продукта термической активации из-за сложности технологического режима;
- 3) загрязненность продуктами неполного сгорания топлива в случае промышленного производства.

Таким образом, в данном разделе рассмотрены три основные технологии промышленного синтеза гидроксидов алюминия бемитной, псевдобемитной и байеритной технологии. При этом можно заключить, что технология быстрой термической обработки гидраргиллита является наиболее экологичной и обеспечивает получение качественного продукта при низкой себестоимости продукции.

1.3 Реакторы для быстрой термической обработки кислородсодержащих соединений

Известно два типа химических реакторов для проведения термической активации кислородсодержащих соединений и, в том числе, ГГ:

- 1) реакторы, обеспечивающие термическую активацию сырья в контакте с потоком горячего газообразного теплоносителя;
- 2) реакторы, обеспечивающие термическую активацию сырья при его движении по поверхности нагрева.

1.3.1 Реакторы для быстрой термической обработки кислородсодержащих соединений в контакте с потоком горячего газообразного теплоносителя

Одним из первых аппаратное оформление процесса получения активированного оксида из гидрата (ГГ) в контакте с потоком горячего газообразного теплоносителя предложил французский изобретатель Фернан Саусол еще в 1955 году [6].

Аппарат представляет собой коническую камеру (рисунок 1.9, поз. 1), изготовленную из огнеупорного материала. Камера работает по принципу циклона. Горячие газы и предварительно нагретый гидроксид алюминия вместе поступают в нее тангенциально через тугоплавкую трубку 2. ГА с размером частиц от

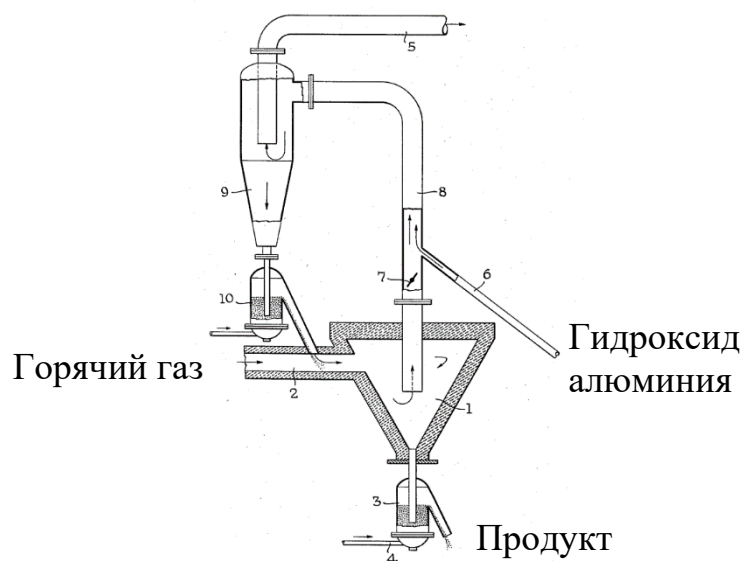


Рисунок 1.9 – Реактор Фернана Саусоля

нескольких микрон до нескольких сот микрон быстро дегидратируется в потоке газа и вдоль стенок. Время пребывания сырья с теплоносителем составляет от долей секунды до нескольких секунд.

Активированный порошок собирается в нижней части конуса небольшими порциями, оттуда он перемещается в псевдооживленный слой через затвор 3, который выполняет роль гидравлического уплотнения. Эффективность его работы контролируется при помощи продувки в небольших количествах сжатого воздуха через дно 4.

Подача сырья при этом регулируется «всасыванием» воздуха. С помощью устройства «всасывания», соединенного с трубопроводом 5, отводится горячий воздух, содержащийся в камере 1, а также ГА из трубки 6. Затвор 7 позволяет управлять соотношением газ/глинозем и поддерживать соответствующее значение. Сырье подвергается предварительному нагреву в трубе 8 и затем отделяется от горячего воздуха в (циклоне) камере 9. Газ удаляется через трубопровод 5. Далее нагретый гидроксид алюминия поступает в затвор 10, которой работает аналогично затвору 3, и в итоге попадает в трубу 2, в которую он втягивается потоком поступающего из печи (на рисунке 1.9 не представлена) горячего воздуха в циклон термоактивации 1. Тип используемой для подогрева воздуха печи зависит от вида используемого топлива, которое может быть газообразным, жидким или твердым.

Заявленная производительность аппарата составляет до 100 кг/ч, температура в зоне прокаливания может варьироваться в диапазоне от 670 до 1270 К.

Содержание воды в активированном образце в зависимости от температуры и времени контакта составляет от 0,32 до 0,02 моль H_2O /моль Al_2O_3 . Максимальное значение удельной поверхности активируемого продукта достигает 260 m^2/g (при температуре газа 848 К), минимальное – 125 m^2/g – при температуре 1250 К. Установлено, что с ростом температуры активации снижается адсорбционная способность продукта термической активации, что, по-видимому, связано со спеканием пор.

К недостаткам данной установки можно отнести использование органического топлива для приготовления газообразного теплоносителя, что требует дополнительной очистки отходящих газов. Также возможно загрязнение активированного оксида алюминия продуктами неполного сгорания топлив.

Впоследствии изобретатели химических реакторов для термической активации кислородсодержащих соединений так или иначе воспроизводили основные идеи Фернана Саусоля:

1) движение порошка происходит в потоке горячего газообразного теплоносителя;

2) время пребывания порошка в зоне термической активации составляет несколько секунд.

В отечественной литературе описывается способ быстрой дегидратации ГГ в реакторе термохимической активации (ТХА-реактор) [34,37].

Технический гидрат глинозема без подсушки из бункера дозатора (рисунок 1.10, поз. 2) питателем тарельчатого типа подается в реактор термохимической активации 3. Одновременно в реакционную зону реактора ТХА из теплогенератора 1 подают нагретый воздух. Нагрев воздуха осуществляют за счет тепловой энергии,

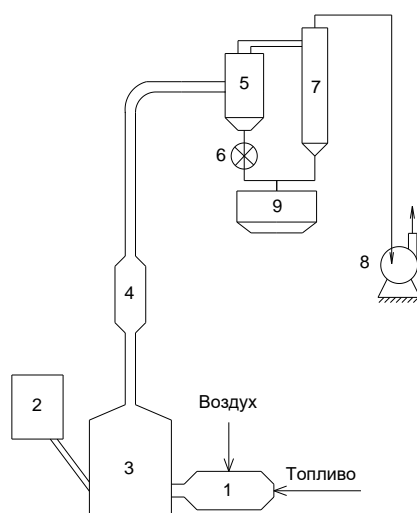


Рисунок 1.10 – Принципиальная схема реактора для проведения ТХА ГГ: 1 – теплогенератор, 2 – бункер с питателем, 3 – реактор ТХА, 4 – завихритель, 5 – циклон, 6 – мельница, 7 – циклон, 8 – вентилятор, 9 – бункер-накопитель продукта ТХА

образующейся при сжигании дизельного топлива. Термообработка ГГ в реакторе ТХА происходит в режиме пневмотранспорта. Весь узел термохимической активации работает под разрежением (до 200 мм вод. ст.), которое обусловлено прокачиванием нагретого воздуха через всю систему вентиляторами 8. Реактор ТХА оборудован завихрителем 4 газового потока, который позволяет регулировать время пребывания сырья в зоне термообработки. После термоактивации в реакторе 3 продукт ТХА вместе с потоком теплоносителя поступает в систему отделения твердых частиц от газового потока. Эта система состоит из циклонов 5 и 7, мельницы 6 (для размола частиц размером более 100 мкм) и бункера-накопителя 9. Конструкция бункера-накопителя не предусматривает охлаждение продукта, поэтому после наработки температура продукта ТХА может достигать 420 К.

Заявленная производительность данного реактора – 70 кг/ч. Время пребывания частиц ГГ в реакционной зоне составляет 5-8 сек. Температура активации – от 600 до 960 К.

По данным РФА образец, полученный при температуре в зоне реакции 600 К состоит, преимущественно, из остаточного ГГ, бемита и рентгеноаморфной фазы [37].

С повышением температуры дегидратации содержание ГГ в образцах снижается, а количество бемита остается примерно одинаковым вплоть до температуры ТХА 650 К. Дальнейшее увеличение температуры термообработки до 750 К и выше приводит к полному отсутствию в образцах гидроксидных фаз и формированию χ - Al_2O_3 .

Величина удельной поверхности в ходе термоактивации возрастает с 4-5 м²/г у ГГ до 250 м²/г у продукта термической активации.

К недостаткам данного реактора можно отнести использование дизельного топлива для нагрева воздуха и как следствие загрязнение продукта термохимической активации; отсутствие узла охлаждения (температура порошка на выходе 420 К).

Еще один реактор для термической обработки ГГ, аналогичный ТХА-реактору и реактору Фернана Саусола, показан на рисунке 1.11 [57]. Реактор работает в режиме пневмотранспорта. Однако в отличие от приведенных выше реакторов, в данном аппарате в качестве способа нагрева воздуха используют электрические нагреватели, что должно приводить к образованию более «чистого» по сравнению с активацией в токе дымовых газов продукта.

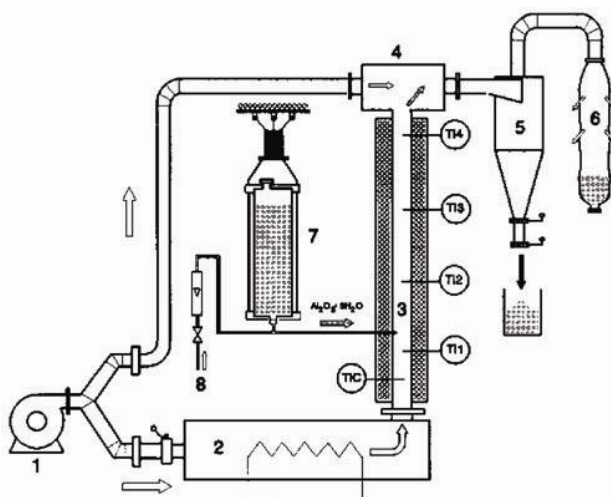


Рисунок 1.11 – Опытная установка: 1 – вентилятор для подачи воздуха; 2 – электрические подогреватели воздуха; 3 – пневматический реактор с внутренним диаметром 80 мм; 4 – смесительная камера теплого и холодного воздуха; 5 – циклон; 6 – рукавный фильтр; 7 – вибрирующее устройство для подачи ГГ; 8 – ввод сжатого воздуха для подачи гиббсита в реактор; ТС – контроллер температуры на входе; Т1 – термопары

При нагревании ГГ в реакторе до температуры 673-1073 К менее чем за 1 с образуется квази-аморфный продукт типа $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ($0,2 < x < 1$) с удельной поверхностью до $250 \text{ м}^2/\text{г}$ [58,59].

Свойства продукта термической активации ГГ, получаемого в рассматриваемом реакторе, зависят от температуры и времени контакта. Так, степень гидратации продукта увеличивается вместе с увеличением температуры воздуха и времени контакта [57].

Слабым звеном опытной установки является дозирующее устройство, которое не позволяет использовать промышленный ГГ (средний размер частиц

размером 80-100 мкм) без дополнительной стадии механического измельчения. Кроме того, учитывая мелкий размер частиц активируемого материала, можно заключить, что эффективность работы циклона по сбору продукта крайне невысока.

Известен реактор для одновременной термической обработки и сфероидизации порошка $\text{Al}(\text{OH})_3$ различного фракционного состава термической плазмой [60,61].

Термическая обработка гиббсита (гидраргиллита) проводится в горелке с индуктивно-связанной плазмой (рисунок 1.12). Реактор представляет собой трубу из кварцевого стекла. Плазма формируется при помощи индукционной катушки с водяным охлаждением. Источник наведения индукционного тока – радиочастотный генератор.

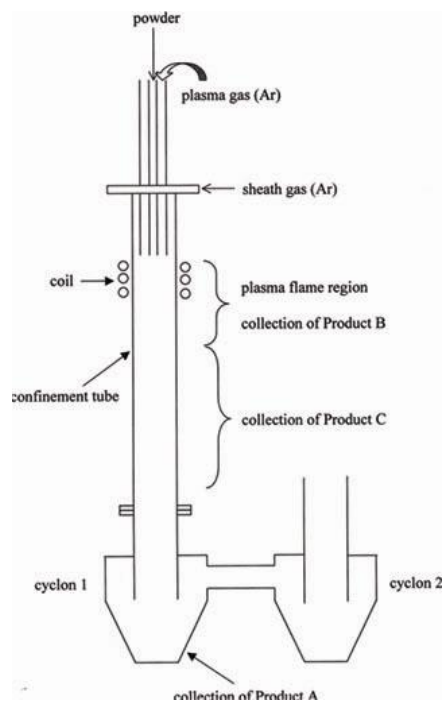


Рисунок 1.12 – Схема экспериментальной установки для одновременной термической обработки и сфероидизации порошка $\text{Al}(\text{OH})_3$

В зависимости от места сбора продукта частицы с размером меньше 10 мкм в ходе обработки плазмой переходят в $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, а частицы с размером около 100 мкм превращаются в бемит. Также наблюдается образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [60-62].

Реактор может быть использован для эффективной термической обработки только мелкодисперсных частиц ГГ, при этом наблюдается изменение морфологии этих частиц в сторону уменьшения их размера на 40-60%.

Известно несколько химических реакторов для термической активации каолинитов. Так, в лабораторном реакторе Национального института прикладных наук INSA (рисунок 1.13), аналогичном ТХА-реактору, проводят мгновенную дегидратацию каолинита в соответствии с уравнением химической реакции $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при температурах от 770 до 1173 К при расходе сырья 1 кг/ч [63-65].

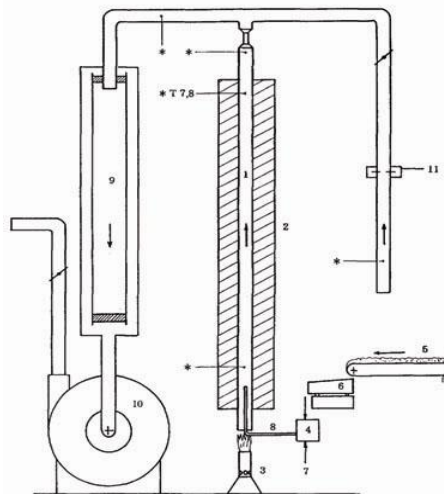


Рисунок 1.13 – Лабораторный прокаливатель INSA: 1 – труба прокаливателя; 2 – изоляция; 3 – горелка; 4 – формирователь глинистой суспензии; 5 – транспортерная лента; 6 – вибрирующий проход; 7 – сжатый воздух; 8 – нагнетательная труба впрыска; 9 – собирающий фильтр; 10 – вытяжной вентилятор; 11 – измеритель воздушного потока; * – точки измерения температуры

Достоинством данного реактора является его простота.

Главным недостатком данного реактора является то, что он периодического действия. Также недостатком данного реактора, как и ранее описанных реакторов, является использование органического топлива для нагрева газообразного теплоносителя.

Еще один реактор для термической обработки каолинита – пилотный реактор Mini-Flash [66-68] – приведен на рисунке 1.14. Реактор также применяют для обработки других порошкообразных материалов. На основе пилотного реактора разработано несколько модификаций прокаливателей с производительностью от нескольких грамм до нескольких тонн в час.

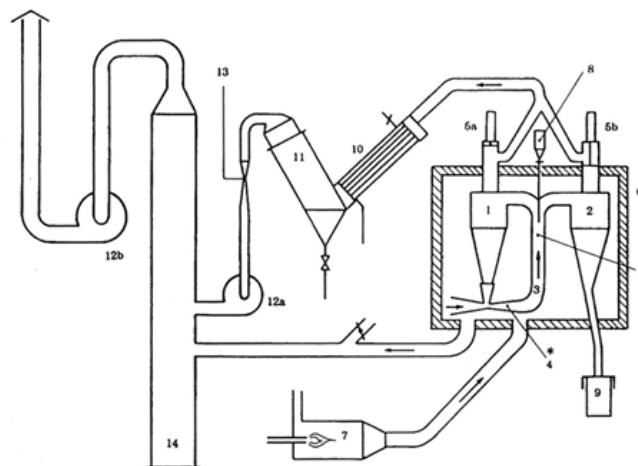
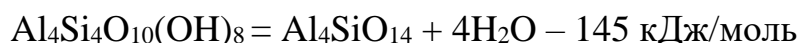


Рисунок 1.14 – Пилотный реактор «Mini-Flash»

Термическая активация каолинита происходит в циклонах 1 и 2 при контакте с воздухом, нагретым до необходимой температуры 770-1470 К при помощи топливных горелок 7.

К недостаткам данного реактора можно отнести периодичность процесса флэш-прокаливания ввиду подачи материала дозами по 200 г, а также использование органического топлива.

В лабораторном реакторе университета Exeter (Великобритания) [69] проводят быстрое прокаливание (flash calcination) каолинита при температуре около 870 К со скоростью нагрева исходного вещества около 10000 К/с при времени пребывания частиц в зоне активации 1,5 с. Эндотермическая реакция протекает по формуле:



В результате быстрого прокаливания образуется продукт с многочисленными внутренними пустотами, напоминающими по виду воздушные шары [70,71]. Плотность продукта составляет 2,19 г/см³, в то время как плотность

полностью прокаленного каолинита составляет – 2,64 г/см³ [69]. Показано, что реакционная способность продукта быстрого прокаливания возрастает пропорционально степени дегидратации [72]. Свойства продукта, например, удельную поверхность, можно контролировать при помощи скорости нагрева [73].

К недостаткам реактора можно отнести его направленность только на лабораторные исследования.

Известно еще несколько реакторов, в которых в контакте с газообразным теплоносителем проводят термическую активацию других порошкообразных материалов. Так в мобильной сушилке/прокаливателе компании Mallet производительностью от нескольких кг до 800 кг/ч при температуре 770-1220 К получают активированный пуццолан, который используется при строительстве дорог и домов [74,75]. Исходным материалом при производстве пуццолана является сырая глинистая почва. Основные недостатки этой установки – использования дымовых газов, а также отсутствие механизма для четкой регулировки времени контакта порошка с теплоносителем.

В трубчатом лабораторном реакторе проводят быстрое прокаливание троны ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с целью получения кальцинированной соды [76] с различными физическими свойствами, размером кристаллов, плотностью. К недостаткам реактора следует отнести его низкую производительность, а также невозможность масштабирования (увеличения производительности) в виду особенностей конструкции.

1.3.2 Реакторы для быстрой термической обработки кислородсодержащих соединений при их движении по поверхности нагрева

Аппараты для быстрой термической обработки кислородсодержащих соединений в контакте с поверхностью нагрева предпочтительнее с точки зрения конструкции реакторов, обеспечивающих термическую обработку сырья в потоке газообразного теплоносителя, так как позволяют уменьшить металлоемкость и габариты аппаратов.

Оригинальный способ термообработки сыпучих материалов в печи, используемых в металлургической промышленности и при производстве строительных материалов, предложен в [77]. Печь (рисунок 1.15) состоит из цилиндрического футерованного корпуса с расположенным внутри него обогреваемым устройством, загрузочным приспособлением и разгрузочным окном. Цилиндрический корпус установлен вертикально, а обогреваемое устройство выполнено в виде полой винтовой поверхности с жаровым каналом, закрепленной на осевой трубе, при этом на выходе газов из жарового канала установлен козырек, направленный в сторону загрузочного приспособления.

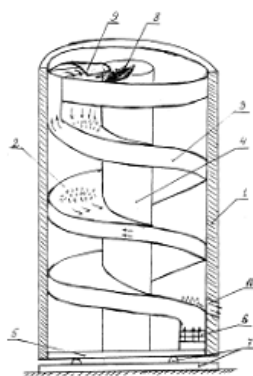


Рисунок 1.15 – Печь для прокалки сыпучих материалов: 1 – корпус, 2 – полая винтовая поверхность, 3 – образующей жаровой канал, 4 – осевая труба, 5 – основание, 6 – горелка, 7 – вибраторы с виброопорами, 8 – загрузочное приспособление, 9 – козырек, 10 – разгрузочное окно

Нагреваемый материал равномерно пересыпается по винтовой поверхности, угол наклона которой устанавливают таким образом, чтобы обеспечить самотек материала, а для предотвращения зависания материала печь подвергают вибрации.

К недостаткам печи можно отнести отсутствие доступной возможности регулировать время пребывания порошка различного фракционного состава на поверхности теплоносителя, отсутствие закалочной области, а также неравномерность нагрева реагента.

Реактор Дэви Маккия «Торбэд» [78-80] предназначен для перерабатывающей промышленности. В качестве сырья для переработки можно использовать широкий спектр материалов (каолинит, глина, гидроксид алюминия и т.д.).

Принцип работы реактора следующий. Исходный материал – частицы размером, как правило, не более 50 мкм, при производительности до 2 т/ч подается в реактор между лопатками 2 (рисунки 1.16) и слоем таким образом, чтобы порошок проходил через постоянный слой инертных частиц (размером 1-2 мм), удерживаемых в реакторе.

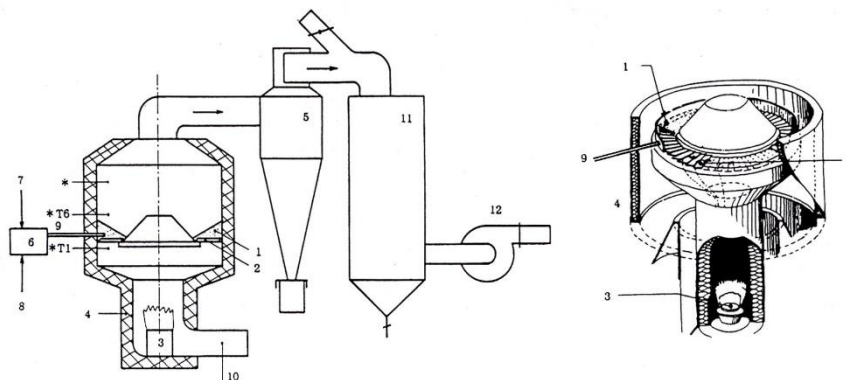


Рисунок 1.16 – Конструкция промышленного флэш-прокаливателя Дэви Маккия: 1 – тороидальный вращающийся слой; 2 – лопатки для ввода горячего газа; 3 – пропановая горелка; 4 – термическая изоляция; 5 – собирающий циклон; 6 – генератор глинистой суспензии; 7 – подача материала; 8 – сжатый воздух; 9 – нагнетательная труба глинистой суспензии; 10 – расходомер газа; 11 – воздушный фильтр; 12 – вытяжной вентилятор;

Через сужения пластин на высокой скорости подается горячий воздух (температура до 1300 К), который оказывает динамическое воздействие на внутренний или основной слой, обеспечивая вертикальный «лифт» для обрабатываемых частиц и их одновременное горизонтальное вращение. В результате время пребывания частиц составляет не более 50 мс, что, однако, приводит к получению материалов с новыми свойствами (например, увеличенной удельной поверхностью при той же морфологии частиц, и т.д.).

Обработанный продукт скапливается в циклоне 5 и 11. Лопатки и слой частиц расположены таким образом, что слой смешивается очень быстро в управляемом режиме, благодаря чему исходный материал непрерывно поступает в нижнюю часть слоя и в поток технологического газа.

Недостаток данного реактора – использование твердого либо жидкого топлива для осуществления процесса термической обработки порошкообразных материалов, вследствие чего может наблюдаться загрязнение обработанного материала продуктами сгорания топлива.

Другим типом реакторов, обеспечивающих протекание процессов быстрой термической обработки кислородсодержащих соединений, являются реактора конического типа (рисунок 1.17).

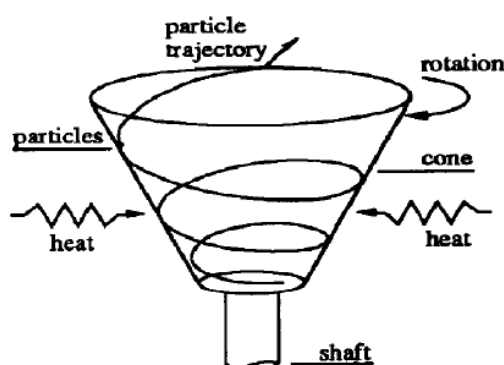


Рисунок 1.17 – Реактор конического типа для пиролиза биомассы [81]

Первоначально данные реакторы были спроектированы для проведения пиролиза биомассы (например, древесной муки) при температуре 720-995 К и времени пребывания частиц диаметром 100-400 мкм на вращающейся поверхности нагрева в течение 0,1-1 с без использования газового теплоносителя [81,82].

В ИК СО РАН и КТИ ГИТ СО РАН совместно спроектирован и изготовлен экспериментальный образец конического реактора (рисунок 1.18) для термической обработки гидраргиллита. Так как, движение частиц снизу-вверх по вращающейся поверхности нагрева в форме «тарели» обеспечивает центробежная сила, реактор получил название центробежный флэш-реактор или, сокращенно, ЦЕФЛАР™ [7,8,83].

Концепция реактора предполагает отказ от использования горячих дымовых газов и интенсификацию теплоподвода в слой реагента за счет контакта с твердой вращающейся поверхностью, что приводит к снижению энергозатрат и отсутствию вредных выбросов [83]. Нагрев тарели производится электрическими спиралями, расположенными снизу и/или сверху тарели.

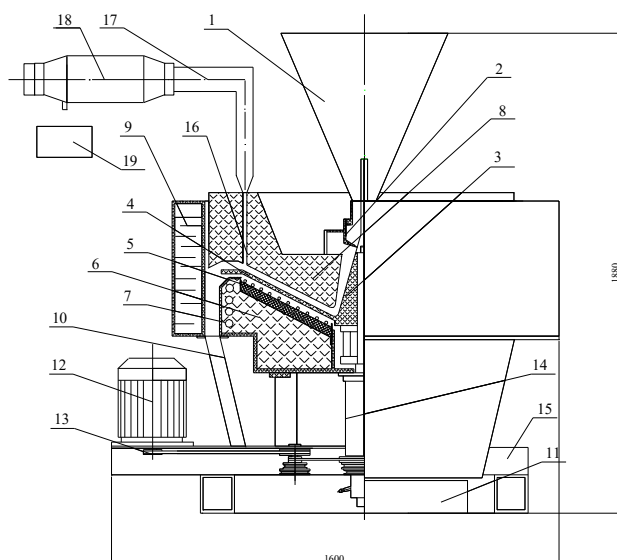


Рисунок 1.18 – Схема установки тарелочного типа ЦЕФЛАР™ : 1 – бункер, 2 – дозатор, 3 – приемный конус тарели, 4 – тарель, 5 – электронагреватели, 6 – корпус, 7 – трубопровод с охлаждающей водой, 8 – крышка, 9 – холодильник, 10 – направляющая полость, 11 – емкость для продукта, 12 – электропривод, 13 – ременная передача, 14 – корпус подшипников, 15 – рама установки, 16 – кольцевая щель пароотбора, 17 – паропровод, 18 – теплообменник, 19 – емкость для конденсата

Принцип действия реактора основан на быстрой термической обработке гидраргиллита – кратковременном контакте (1-2 с) порошкообразного материала с вращающейся поверхностью, нагретой до 970 К. Процесс быстрой термической обработки ГГ в центробежном флэш-реакторе получил название центробежная термическая активация (процесс ЦТА) гидраргиллита.

Производительность реактора составляет 40 кг/ч, а удельные энергозатраты на термическую обработку ГГ – 7 кДж/г исходного сырья [7,8].

Установлено, что кристаллическая структура ГГ при его термической обработке на установке ЦЕФЛАР™ полностью разрушается при T больше 670 К, времени пребывания больше 1,0 с и начальном размере частиц порошка менее 200 мкм [7,8].

Разработчиками реактора ТТ ЦЕФЛАР™ проведен оценочный расчет [7,8], который показал, что при условии параллельности граней частицы ГГ, одна из которых устойчиво контактирует с тарелью, нагрев исходного материала происходит, преимущественно, за счет теплопроводности, в то время как, влияние конвективного нагрева незначительно. Также был определен профиль криволинейной тарели, который бы обеспечивал движение частиц с постоянным ускорением [7,8], так как на экспериментальном образце с тарелью конического профиля частицы движутся сильно неравномерно.

Применение в центробежном флэш-реакторе тарели с оптимальным профилем позволило увеличить время пребывания частиц гидраргиллита на поверхности «тарели» в 1,25-1,5 раза по сравнению с обычной конической тарелью при тех же частотах вращения [7,8]. Также удалось добиться более равномерного движения частиц по поверхности тарели.

Несмотря на то, что при проектировании центробежных флэш-реакторов ТТ удалось устранить многие отрицательные свойства, характерных для реакторов, описание которых приведено в данной главе, существенным недостатком реакторов ТТ ЦЕФЛАР™ является сложность их изготовления, так как для производства тарели требуется специальный дорогостоящий штамп.

К общим недостаткам реакторов конического («тарелочного») типа можно отнести:

- 1) неэффективно использование поверхности тарели из-за разрежения потока частиц по мере их приближения к краю тарели, что обусловлено их ускорением под действием возрастающей центробежной силы;
- 2) затруднено масштабирование установок из-за необходимости подачи исходного материала как можно ближе к оси вращения тарели, что приводит к повышению концентрации порошка на участке небольшого размера, снижению скорости нагрева и качества получаемого продукта.

Повысить эффективность использования поверхности можно путем изготовления конуса («тарели») со специальным профилем для придания частицам

постоянной скорости на всем пути их движения. Однако такой профиль возможен только для однородных частиц строго определённого размера. Понизить концентрацию порошка в точке подачи можно путём её отдаления от оси вращения. Однако это неизбежно приведет к дополнительному увеличению размеров реактора (для сохранения необходимого времени пребывания), его материалоемкости и сделает масштабирование нецелесообразным с экономической точки зрения.

1.4 Сводные данные по реакторам для быстрой термической обработки гидроксидов алюминия и других соединений

Из литературного обзора видно, что использование метода термохимической активации и его аналогов позволяет синтезировать из различного сырья «активированные» материалы с новыми свойствами (текстурными характеристиками, морфологией и т.д.), получение которых в обычных условиях равновесного нагрева невозможно.

Анализ литературных данных выявил ряд общих недостатков, присущих реакторам различной конструкции для быстрой термической обработки кислородсодержащих соединений [7,8,34,84]:

- присутствуют выбросы CO , NO_x и других экологически-вредных продуктов сгорания топлив;
- непостоянны свойства продуктов быстрой термической обработки;
- несовершенна конструкции (необходим предварительный рассев частиц исходного материала до определенного размера фракции, периодичность процесса, быстрое загрязнение внутренних элементов конструкции и т.д.);
- затруднено масштабирование реакторов от лабораторного до промышленного уровня в силу специфики подачи сырья.

Сводные данные по реакторам, которые наиболее подробно описаны в данном литературном обзоре, приводятся в таблицах 1.1 и 1.2. Как видно из таблиц 1.1 и 1.2 в основном для быстрого прокаливания порошкообразных материалов

используют реакторы циклонного или колонного (трубчатого) типа, в которых для нагрева газообразного теплоносителя в большинстве случаев сжигают органическое топливо, что приводит к загрязнению окружающей среды, продуктов активации и усложняет контроль над процессом.

Производительность реакторов колеблется от 0.12 кг/ч (Exeter) до 800 кг/ч (установка Mallet). В большинстве реакторов в зоне реакции температура может достигать 1270 К, учитывая малые времена контакта с теплоносителем (от 0.3 до 12 секунд) и быстрые скорости нагрева до температуры эндотермической реакции, происходит переход исходного материала в качественно иное состояние с новыми физико-химическими свойствами.

Наибольшую скорость нагрева обеспечивает лабораторный реактор Exeter – до 10000 К/с, однако, этот же реактор показывает рекордные затраты энергии на единицу продукции – 900 кДж/г.

Наименьшие затраты энергии на активацию одного грамма сырья требует ТХА реактор и реактор ЦЕФЛАРTM – 7 кДж/г [7,8].

Таблица 1.1 – Сводные данные по аппаратам для быстрой термической обработки тригидроксида алюминия и других материалов в контакте с газообразным теплоносителем

Реактор	Реактор Фернана Саусоля	ТХА реактор	INSA	Опытный реактор	Реактор Mini-Flash F.C.B.	Mallet	Exeter
Производительность	100 кг/ч	70 кг/ч	1 кг/ч	2 кг/ч	10 кг/ч	800 кг/ч	0.12 кг/ч
Температура, К	670-1270	600-960	770-1270	940	770-1470	770-1220	970-1670
Подача реагента	непрерывная	непрерывная	Непрерывная	Непрерывная	Партиями по 200 г	Непрерывная	Непрер.
Размер частиц	Н.д.	< 200 мкм	< 80 мкм	< 10 мкм	< 3 мм	~ 80 мкм	< 30 мкм
ЭНЕРГИЯ Природа Макс. энергия	Жидкое топливо Н.д.	Жидкое топливо Н.д.	Пропан 18 кДж/г	Нагретый газ Н.д.	Жидкое топливо 160 кДж/г	Жидкое топливо Н.д.	Электрич. 900 кДж/г
Тип реактора	Циклон	Колонна	Колонна	Колонна	Циклоны	Циклоны	Колонна
Скорость транспортировки	н.д.	н.д.	3-13 м/с	Н.д.	20 м/с	11-38 м/с	0.3-2 м/с
Поток газа	Турбулентный	Турбулентный	Турбулентный	Н.д.	Турбулентный	Турбулентный	Ламинар.
Отношение частицы/газ	Н.д.	н.д.	0.09	Н.д.	2.8	Н.д.	0.06
Атмосфера	продукты сгорания топлива	продукты сгорания топлива	продукты сгорания топлива	Газ	Газ, продукты сгорания топлива	Газ, продукты сгорания топлива	Газ, Пар
Давление паров воды	Не регулируется	Регулируется	Не регулируется	Не регулируется	Не регулируется	Не регулир.	Не регул.
Скорость нагрева	н.д.	До 1000 К/мин	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	10000 К/с
Время пребывания	Н.д.	5-8 с	0.1-0.6 с	~ 1 с	2-12 с	~ 1 с	0.1 – 3 с
Охлаждение	Нет	Не предусмотрено	Комнатным воздухом	Комнат. воздух	Нет	Воздухом	Холодн. Газ
Сбор продукта		Бункер накопитель	Собирающий фильтр	Н.д.	Циклон	циклон	сборник

Таблица 1.2 – Сводные данные по аппаратам для быстрой термической обработки тригидроксида алюминия и других материалов на вращающейся поверхности нагрева

Реактор	Промышленный прокаливатель Дэви Маккия «Торбэд»	ЦЕФЛАР™ тарелочного типа	Модернизированный ЦЕФЛАР™ тарелочного типа
Производительность, кг/ч	2000	40	40
Температура, К	не более 1300	870-1470	870-1470
Подача реагента	непрерывная	непрерывная	непрерывная
Размер частиц	не более 50 мкм	< 200 мкм	< 200 мкм
ЭНЕРГИЯ Природа Макс. энергия	Жидкое топливо Н.д.	Электроэнергия 7 кДж/г	Электроэнергия 7 кДж/г
Тип реактора	Вращающий слой инертных частиц	Коническая тарель	Тарель равноускоренного движения
Атмосфера	Продукты сгорания топлива	Воздух, пары воды	Воздух, пары воды
Скорость нагрева	н.д.	До 1000 К/мин	До 1000 К/мин
Время пребывания	0,5 с	1-3 с	1-3 с
Охлаждение	Нет	Охладитель, хладагент - вода	Охладитель, хладагент - вода
Сбор продукта	Бункер накопитель	Два емкости для продукта	Два емкости для продукта

1.5 Постановка цели и задач диссертационной работы

В литературном обзоре описаны три базовые технологии по которым в настоящий момент получают предшественники γ -, η - и χ - Al_2O_3 : осаждение из алюминийсодержащих растворов, гидролиз алкоголятов и быстрая термическая обработка (активация) ГГ. Технология осаждения характеризуется большим расходом реагентов и количеством стоков, а гидролиз алкоголятов – высокой себестоимостью. Наибольшее развитие в последнее время получила технология быстрой термической обработки ГГ, что обусловлено энергоэффективностью, малоотходностью и низкой себестоимостью процесса, а также возможностью получения продуктов с уникальными свойствами.

До недавнего времени процесс термической активации ГГ осуществляли, преимущественно, в специальных реакторах, обеспечивающих контакт сырья с потоком горячего газообразного теплоносителя (в основном дымовых газов) в течение нескольких секунд при температуре 420-1300 К. За многолетнюю эксплуатацию данных аппаратов были выявлены их недостатки, такие как высокие удельные энергозатраты (от 11 до 18 кДж/г), высокие капитальные затраты, плохая воспроизводимость свойств продукта и его загрязненность продуктами сгорания топлив.

Высокие затраты энергии связаны с необходимостью использования значительной части газообразного теплоносителя исключительно для транспортировки порошка, а не для проведения дегидратации сырья. Плохая воспроизводимость свойств продукта обусловлена отсутствием стадии предварительной подготовки сырья, исходная влажность которого в зависимости от партии и технологии синтеза может находиться в широких пределах.

Совместная разработка Института катализа СО РАН и КТИ ГИТ СО РАН центробежный флэш-реактор тарелочного типа ЦЕФЛАРTM повысила энергоэффективность процесса быстрой термической обработки ГГ за счет организации движения частиц по нагретой вращающейся поверхности в поле

центробежных сил, что позволило исключить из процесса так называемый режим «пневмотранспорта», на реализацию которого приходится значительный расход энергии. Удельные затраты энергии на «центробежную» термическую активацию ГГ в реакторе составили 7 кДж/г сырья.

Вместе с тем, криволинейный «конический» профиль тарели реактора ЦЕФЛАР^{ТМ} приводит к разрежению частиц по мере их приближения к краю тарели, а сама тарель заключена в охладителе реактора, что в совокупности делает снижение затрат на процесс термической обработки ГГ после исключения «пневмотранспорта» недостаточно эффективным.

В литературе предприняты две попытки расчета процесса термического разложения ГГ. В первом случае расчет вели на основе ошибочного предположения о параллельности граней частицы ГГ [7,8], одна из которых устойчиво контактирует с тарелью, тогда как по своей форме частицы ГГ больше всего напоминают сферу. Во втором случае рассматривали дегидратацию ГГ в условиях, когда коэффициент теплоотдачи равен 1,5 Вт/м²·К. При таком низком значении теплоотдачи дегидратация ГГ начинается лишь спустя несколько секунд с момента начала нагрева частицы [85].

Целью работы является разработка энергоэффективной технологии быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа, обеспечивающей получение активного гидроксидов алюминия с высокой растворимостью в электролитах.

Для достижения цели были сформулированы следующие **задачи**:

Для достижения цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка лабораторной модели центробежного реактора барабанного типа производительностью 5 кг/ч.

2. Масштабный переход от лабораторной модели к опытно-промышленному реактору производительностью 50 кг/ч.

3. Исследование физико-химических свойств получаемых в реакторах продуктов и установление оптимальных параметров процесса быстрой

термической обработки гидраргиллита, обеспечивающих получение активного гидроксиоксида алюминия с высокой растворимостью в электролитах.

4. Разработка математической модели быстрой термической обработки гидраргиллита, позволяющей прогнозировать температуру частиц различного размера и остаточное содержание воды в активном гидроксиоксида алюминия.

5. Получение из активного гидроксиоксида алюминия новых алюмооксидных материалов (катализаторов, адсорбентов и др.) с улучшенными свойствами и внедрение центробежного реактора барабанного типа в производство.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходный реактив

В качестве исходного сырья для определения времени пребывания порошка на натурной модели центробежного реактора барабанного типа без узлов подачи реагента, нагрева и охлаждения, и для проведения центробежной термической активации в лабораторном и опытно-промышленном реакторах барабанного типа ЦЕФЛАР™ использовали песок гидраргиллита (ГГ) производства ООО «БазэлЦемент-Пикалёво», ТУ 1711-069-00196368-2001.

Характеристики исходного сырья, представленные в сертификате качества завода-изготовителя, приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики исходного гидраргиллита (технического гидрата глинозёма)

№ п/п	Показатель
Массовая доля оксида алюминия (Al_2O_3), %	65,24
Массовая доля оксида кремния (SiO_2), %	0,02
Массовая доля оксида железа (Fe_2O_3), %	0,007
Массовая доля оксида натрия (Na_2O), %	0,20
Массовая доля влаги (380-390 К), %	17
Потери массы при прокаливании (1373 К) высушенного порошка, %	34,4

Среднеарифметический размер частиц и медианный размер частиц ГГ, определённые на лазерном дифрактометре SALD-2101 (SHIMADZU, Япония) в соответствии с ISO 13320:2009, составляют 80,0 и 82,0 мкм.

Величина удельной площади поверхности ГГ по методу БЭТ – 0,4 м²/г.

2.2 Методика определения времени пребывания частиц порошка на поверхности вращающегося вертикального барабана на натурной модели центробежного реактора

Время пребывания (τ_n) частиц порошка на внутренней поверхности вращающихся и расположенных вертикально барабанов диаметром 200 мм и высотой 150, 250, 350, 450 мм оценивали при помощи электронного секундомера путем визуального наблюдения за движением порций порошка массой 10-15 г, подаваемых единовременно на распределительное кольцо барабанов. Угловую скорость вращения барабанов варьировали в диапазоне от 4,2 до 12,6 рад·с⁻¹ (40-120 об/мин).

Уточнение времени пребывания частиц порошка и определение влияния на него размера частиц и угловой скорости вращения барабана диаметром 200 мм и высотой 350 мм проводили путем анализа цифровых видеозаписей движения порций порошка ГГ следующего фракционного состава: 71-90 мкм, 90-106 мкм, исходная нерассеянная фракция. Анализ видеозаписей проводили в специализированной компьютерной программе Sony Vegas Pro. При анализе видеозаписей под «временем пребывания» понимали время, за которое частицы преодолевают путь от точки подачи на распределительное кольцо до характерного для каждой фракции места падения на приемную плоскость, расположенную в горизонтальной плоскости под барабаном и разделенную на двенадцать равных секторов. Для фракции размером 71-90 мкм и нерассеянной фракции конец отсчета времени происходил в четвертом секторе, а для фракции 90-106 мкм во втором секторе. Отсчет секторов производили по часовой стрелке от проекции точки подачи сырья на приемную плоскость.

2.3 Методика проведения быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежных реакторах барабанного типа

Методика проведения центробежной термической активации ГГ, как в лабораторном реакторе, так и в опытно-промышленном реакторе БТ ЦЕФЛАР™, состояла из следующих этапов:

- 1) сушка исходного материала при температуре 380-390 К в сушильном шкафу в течение 24-х часов;
- 2) удаление слипшихся агломератов высушенного ГГ путем ручного или механического просева порошка через сито с определенным размером ячейки;
- 3) загрузка подготовленного сырья в бункер дозатора;
- 4) подача холодной воды из системы централизованного водоснабжения в охладитель;
- 5) пуск привода барабана;
- 6) прогрев внутреннего пространства реактора до рабочей температуры с помощью трубчатых электронагревателей со скоростью 850-1000 град/ч;
- 7) выдержка рабочей температуры в течение 10-15 минут для установления теплового равновесия по зонам;
- 8) подача сырья в реактор;
- 9) выжидание установления нового теплового равновесия после начала эндотермической реакции разложения ГГ (как правило 10-15 минут);
- 10) наработка целевого гидроксидоксида алюминия;
- 11) прекращение наработки продукта.

Частоту вращения барабанов регулировали при помощи частотных преобразователей. Номинальная частота вращения барабана лабораторного реактора при 50 Гц составляла 106 об/мин, на опытно-промышленном реакторе – 56 об/мин.

Первоначально регулирование и контроль температуры в зоне ТЭНов на лабораторном реакторе осуществляли при помощи милливольтметра Ш4541, регистрацию температуры проводили на приборе КСП-2. Впоследствии в 2008 г.

система управления лабораторным реактором была модернизирована, вместо аналоговых приборов установлен четырехканальный программный ПИД-регулятор температуры ТЕРМОДАТ-17, работающий также в режиме электронного самописца.

Условия получения образцов гидроксидов алюминия на лабораторной модели реактора ЦЕФЛАР™ и опытно-промышленном реакторе ЦЕФЛАР™ барабанного типа приведены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 – Условия приготовления активного гидроксида алюминия в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа

Образец ЛЦТА	G , кг/ч	$T_{ТЭН}$, К	T , К	f , об/мин
1-1	4,3	920	770	90
1-2	5,0	920	750	90
2	5,0	980	820	80
3	5,0	930	770	90
4	5,0	950	790	90
5	5,0	970	830	90
6	5,0	1020	880	90
7	4,5	950	800	80
8	4,5	950	800	90
9	4,5	950	800	95
10	2,6	910	780	90
11	4,2	920	780	90
12	5,0	940	780	90
13	5,0	980	840	90
14	2,4	840	700	90
15	2,6	1020	870	90
16	2,6	1020	860	120

G – расход исходного материала, кг/ч; $T_{ТЭНов}$ – температура ТЭНов; T – значение температуры возле внутренней стенки барабана. По высоте барабана термопара расположена ровно посередине; f – частота вращения барабана.

Таблица 2.3 – Условия приготовления активного гидроксидов алюминия в опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа

Образец ЦТА-Б	G , кг/ч	Диафрагма, мм	Т, К			f , об/мин
			Внешние ТЭНы	Внутренние ТЭНы	Температура посередине барабана ¹	
1	50	-	820	820	770	56
2	33	25	840	840	780	65
3	33	30	840	840	780	65
4	33	25	880	800	820	65
5	50	-	870	820	780	56
У	33	30	840	840	780	65

1 – температура «02.4» (рисунок 3.8)

2.4 Определение коэффициента вязкого сопротивления при контакте частицы со стенкой

Определение коэффициента вязкого сопротивления C проводили путем изучения движения модельной, удобной для визуального восприятия, частицы в контакте со стенкой. Переход от частицы ГГ микронного размера к удобной для визуального восприятия частице осуществляли при помощи теории подобия [86,87]. Для этого в пластмассовую емкость с охлажденным до 283 К 50% раствором глицерина погружали стальной шарик диаметром 7 мм, который под действием находящегося за пределами емкости груза весом 2 г совершал поступательное движение вверх по наклонной опорной плоскости (рисунок 2.1). Опорная плоскость представляла собой линейку с ценой деления шкалы 1 мм, размещенную под углом 56° , 57° и 60° по отношению к горизонту.

Движение шарика фиксировали при помощи цифровой видеокамеры. Видеозаписи обрабатывали в видеоредакторе Sony Vegas Movie Studio. Полученный массив данных, содержащий информацию о положении шарика на шкале линейки в зависимости от времени, обрабатывали в программе MathCAD по методу наименьших квадратов. В результате расчетов получали уравнения,

описывающее равномерное движение шарика в виде $x(t)=at - b$ для разных значений углов α . Зависимость $C(\text{Re})$ определяли в MathCAD в виде $C = \frac{24}{\text{Re}} + B$.

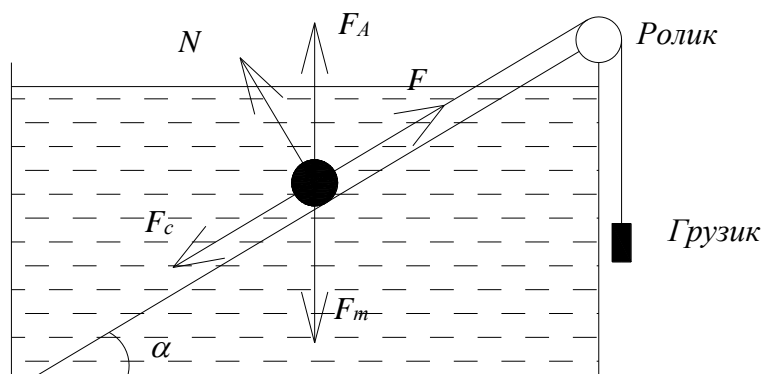


Рисунок 2.1 – Движение частицы по наклоненной под углом α опорной плоскости под действием силы F , силы тяжести F_m , силы Архимеда F_A , силы реакции опоры N и силы сопротивления F_c

2.5 Методы исследования физико-химических свойств активного гидроксидов алюминия

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили в лаборатории структурных методов исследования ИК СО РАН на дифрактометре HZG-4 («Zeiss», Германия) при длине волны излучения 1.54184 \AA , используя сканирование по точкам (интервал сканирования от 10 до 75° , шаг сканирования 0.1° , накопление в точке в течение 10 с). Для количественного фазового анализа использовали предварительно построенные графики зависимости соотношения интенсивности дифракционных пиков от содержания эталонных фаз [88].

Измерение удельной площади поверхности образцов проводили в лаборатории адсорбции ИК СО РАН динамическим методом по термодесорбции аргона (четырёхточечный) [89] на приборе СОРБИ-М [90]. Калибровка прибора выполнена по ГСО удельной поверхности 7912-2001 с аттестованным значением $165 \text{ м}^2/\text{г}$. Расчет величины удельной поверхности выполняли по уравнению БЭТ.

Текстурные характеристики гидроксидов алюминия определяли в лаборатории исследования текстуры катализаторов ИК СО РАН на приборе ASAP-

2400 (Micromeritics, США) путем анализа изотерм адсорбции азота при 77 К. Удельную площадь поверхности измеряли методом БЭТ, объем микропор – t -методом, объем мезопор – путем анализа интегральной кривой распределения объема пор в зависимости от их радиуса (по ветви десорбции) [91,92]. Средний диаметр пор рассчитывали по уравнению $d_{cp} = 4000V_{пор}/A$, где A – площадь поверхности гранулы.

Термический анализ (ТА) [93] проводили в аналитической лаборатории ИК СО РАН на аппарате STA 449C (NETZSCH, Германия) или Q-1500D (MOM, Венгрия) в диапазоне температур от 290 до 1270 К со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха; навеска образца составляла 0,2 г, точность определения массовых потерь $\pm 0,5\%$.

Электронная микроскопия (ЭМ) выполнена в лаборатории структурных методов исследования ИК СО РАН на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX (Япония) с разрешением 0.5 нм и ускоряющим напряжением 100 кВ.

Анализ размера частиц и их распределение по размерам проводили в лаборатории приготовления катализаторов ИК СО РАН на приборе SALD-2101 (Shimadzu, Япония). В кварцевую кювету прибора помещали растворитель – дистиллированную воду – и определенное количество анализируемой суспензии. Для приготовления суспензии 0,5 см³ образца при помощи магнитной мешалки смешивали с 30 мл дистиллированной воды. В кювету отбирали 0,5 мл полученной суспензии. Обработку данных проводили в программном пакете WingSALD-2101.

Спектры ЯМР ²⁷Al с вращением под магическим углом регистрировали в группе ЯМР спектроскопии каталитических превращений углеводородов ИК СО РАН на спектрометре Avance-400 (Bruker, Германия) на частоте 104,261 МГц. Скорость вращения образцов составляла 11 кГц, длительность возбуждающего 90° импульса 2 мкс, с задержкой между повторяющимися импульсами при накоплении спектра 0,3 с. Химический сдвиг ядер ²⁷Al измеряли относительно внешнего стандарта – водного раствора AlCl₃.

Растворимость или химическую активность (ХА) определяли по методике, представленной в [44], измеряя степень растворения $(m_o - m_n) \cdot 100 / m_o$, где m_o – масса исходного образца, m_n – масса нерастворившейся части продукта термической обработки в 100 мл 20%-ого раствора NaOH при 330 К с перемешиванием в течение 15-60 минут. Содержание Al^{3+} в фильтрате, после отделения нерастворившейся части, определяли комплексометрическим титрованием. Анализируемая навеска, в зависимости от количества адсорбированной влаги, составляла 12-15 г. Содержание адсорбированной влаги в образцах определяли просушиванием при 380-390 К в течение 6 ч. Растворимость определяли как количество Al^{3+} , перешедшего в щелочной раствор (г) / масса исходного Al^{3+} (г). Количество нерастворившейся части определяли фильтрованием остатка, промывкой его дистиллированной водой с последующей сушкой при 380-390 К в течение 12ч.

Расчет параметра «n» в основной фазе гидроксидов алюминия (разупорядоченном χ подобном оксиде алюминия), имеющей условную формулу $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, проводили следующим образом. Вначале по кривым ТГ и ДТА термического анализа определяли количество воды m_B , относящейся к гидроксиду алюминия:

$$m_B = m_{TA} - m_{ГГ} - m_{БЕМИТ} - m_{ПБЕ} - m_{ФА},$$

где m_{TA} – суммарные потери воды при термическом анализе образца в диапазоне от 290 до 1270 К, г; $m_{ГГ}$ – потери воды, приходящиеся на ГГ (эндотермический пик на кривой ДТА в интервале 570-590 К), г; $m_{БЕМИТ}$ – потери воды, относящиеся к бемиту (эндотермический пик 780-790 К), г; $m_{ПБЕ}$ – потери воды, относящиеся к псевдобемиту (эндотермический пик 720 К), $m_{ФА}$ – количество физадсорбированной воды, относящейся к первому эндотермическому пику на кривой ДТА термического анализа в области температур 370-470 К.

Затем рассчитывали количество $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ в исследуемом образце:

$$m = m_H - m_{ФА} - m_{ГГ} - m_{БЕМИТА} - m_{ПБЕ},$$

где m_H – масса навески исследуемого образца, г.

Исходя из того, что $Al_2O_3 \cdot nH_2O \rightarrow Al_2O_3 + nH_2O$, параметр «n» определяли по формуле

$$n = \frac{M_{Al_2O_3} \cdot m_B}{M_{H_2O} \cdot (m - m_B)},$$

где $M_{Al_2O_3}$ – молярная масса Al_2O_3 , г/моль; M_{H_2O} – молярная масса воды, г/моль.

ГЛАВА 3. ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ РЕАКТОРЫ БАРАБАННОГО ТИПА

Непостоянство скорости движения частиц ГГ является одним из недостатков конических реакторов [82] и центробежного реактора тарелочного типа ЦЕФЛАР™, который приводит к разрежению порошка по мере его перемещения к краю тарели и тем самым к снижению эффективности использования ее поверхности. Для устранения этого и других ранее перечисленных в литературном обзоре недостатков реактора ТТ ЦЕФЛАР™ потребовалось провести поиск новых конструкторских решений, который показал, что величина центробежной силы, действующей на порошок, будет постоянной на всем пути его движения, если изменить конфигурацию вращающейся поверхности нагрева с тарели на расположенный вертикально полый цилиндр (барабан), а сам исходный материал подавать на его внутреннюю поверхность. В этом случае можно добиться равномерного движения порошка в результате уравнивания действующих на него сил. При этом время пребывания сырья на поверхности нагрева также будет определяться частотой вращения рабочей поверхности. Однако, в отличие от тарельчатого реактора, в котором зависимость времени пребывания от частоты вращения тарели обратно пропорциональная, на барабане зависимость поменяется и станет прямой, т.е. с повышением скорости вращения будет приводить к увеличению времени пребывания частиц на поверхности.

Применение вертикального барабана вместо тарели позволит одновременно упростить изготовление поверхности нагрева и позволит снизить концентрацию порошка в месте подачи, что открывает дополнительные возможности для масштабирования.

Создание опытно-промышленного образца центробежного реактора нового типа включало в себя следующие этапы:

- 1) разработка лабораторной модели центробежного реактора барабанного типа, включая определение оптимальных размеров барабана и угловой

- скорости его вращения на натурной модели центробежного реактора без узлов подачи сырья, нагрева и охлаждения;
- 2) определение параметров процесса быстрой термической обработки ГГ (температура обработки, угловая скорость вращения барабана, скорость подачи исходного материала и др.) на лабораторной модели центробежного реактора;
 - 3) масштабный переход от лабораторной модели к опытно-промышленному реактору.

3.1 Разработка лабораторного центробежного реактора барабанного типа

Разработка лабораторного центробежного реактора барабанного типа включала в себя:

- 1) разработку схемы лабораторного центробежного реактора барабанного типа;
- 2) определение размеров барабана и частоты его вращения на натурной модели реактора, при которых время пребывания порошка на поверхности составит 1 с;
- 3) определение максимальной производительности барабана лабораторного центробежного реактора;
- 4) выбор технических решений при определении основных узлов реактора; проектирование и изготовление лабораторного центробежного реактора.

3.1.1 Схема лабораторного центробежного реактора барабанного типа

На рисунке 3.1 приведена схема центробежного реактора барабанного типа. Реактор состоит из трех основных частей. В первой части производится подача сырья на внутреннюю поверхность вращающегося вертикального барабана при помощи распределительного кольца сверху вниз. Во второй части продуцируемое воздушными ТЭНами тепло подводится к порошку. Порошок движется вниз по поверхности барабана под воздействием сил центробежной, тяжести и

сопротивления (вязкого и сухого), нагревается и проходит быструю термическую обработку за 1-3 с. В третьей части активированный порошок охлаждается на внутренней поверхности закалочного холодильника, где продолжает движение под действием сил тяжести и сопротивления. Охлаждение стенки холодильника проводится водой.

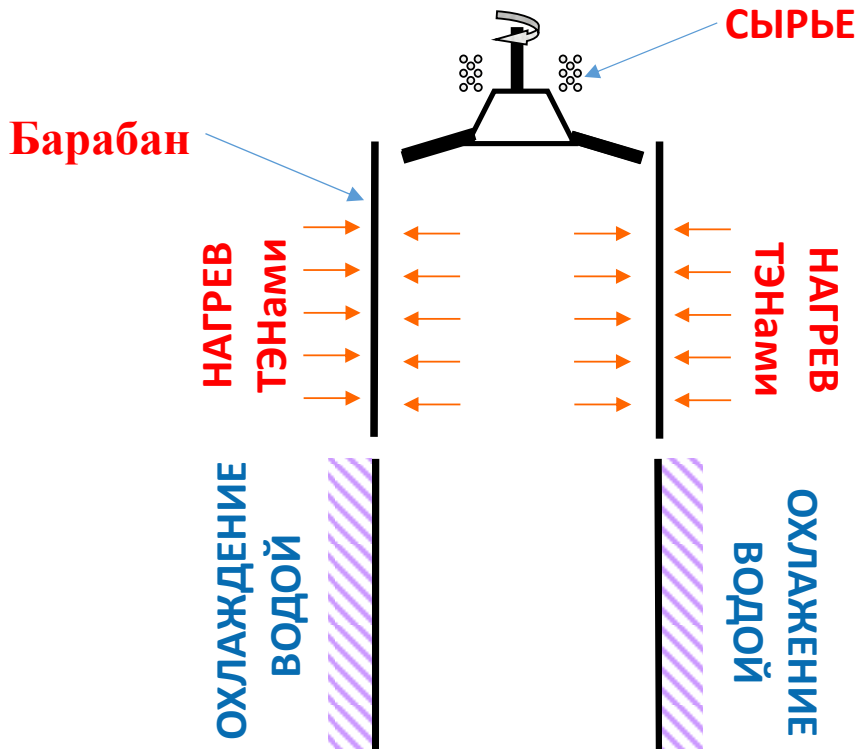


Рисунок 3.1 – Схема лабораторного центробежного реактора барабанного типа

Схема натурной модели центробежного реактора без узлов подачи сырья, нагрева и охлаждения приведена на рисунке 3.2. Холодная модель представляет собой стальной барабан, расположенный вертикально и жестко соединенный несколькими перемычками с распределительным кольцом. Зазор между кольцом и барабаном фиксированный – 2 мм. Система кольцо-барабан приводится во вращение электродвигателем через ременную передачу (на рисунке 3.2 не показан), при этом передаточное число регулируется. Кольцо необходимо для приема и распределения падающего сверху порошка, и обеспечения его равномерного поступления на внутреннюю (контактную) поверхность барабана.

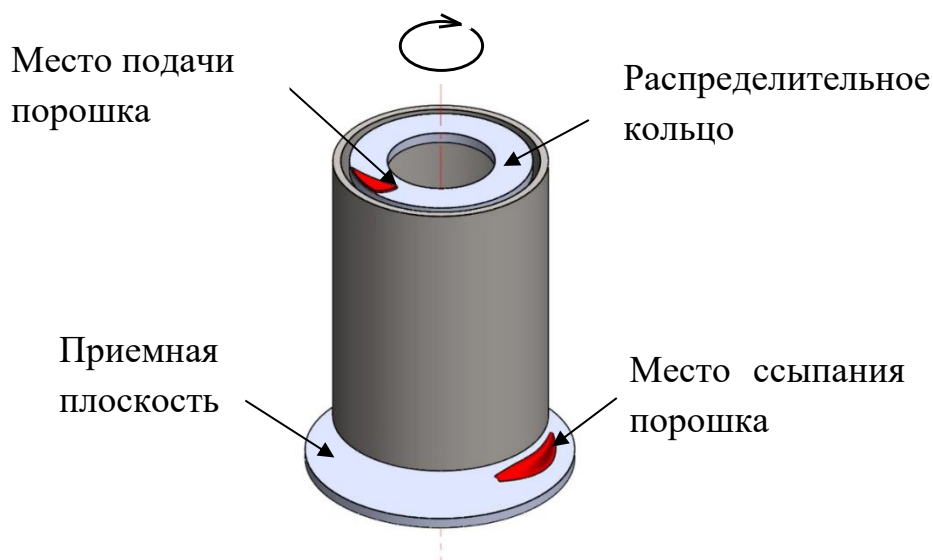


Рисунок 3.2 – Схема натурной модели центробежного реактора барабанного типа

Принцип действия натурной модели центробежного реактора барабанного типа следующий. Порошок подают тонкой струей на распределительное кольцо на удалении в 8-10 мм от его внешнего края, а скорость истечения сырья регулируют винтовым зажимом, размещенным на эластичной трубке питателя. Под действием центробежной силы порошок растекается от места подачи на кольцо, образуя дугу длиной 100-120 мм (рисунок 3.2), и далее сходит на внутреннюю поверхность барабана. Частицы порошка начинают совершать вращательное движение вместе с барабаном и одновременно поступательное движение вниз. После того как порошок достигает нижнего края барабана, он сходит на приемную поверхность, причем наибольшая часть порошка собирается в определенном месте (рисунок 3.2).

3.1.2 Определение размеров барабана и частоты его вращения на натурной модели лабораторного реактора

Известно, что продолжительность быстрой термической обработки гидраргиллита в потоке горячих газов (в режиме «пневмотранспорта») при 730 К составляет не менее 2,5 с [34]. Проведение фото/видеосъемки движения частиц в атмосфере горячего воздуха затруднено, поэтому эксперименты по определению времени пребывания частиц на поверхности барабана проводили при комнатной температуре. Принимая во внимание, что скорость осаждения частиц микронного

размера в атмосфере воздуха в соответствии с законом Стокса существенно зависит от его динамической вязкости [94], а увеличение температуры воздуха с 293 К до 770-970 К обеспечивает повышение вязкости воздуха и, соответственно, силы вязкого сопротивления в 2-2,3 раза [95], размеры барабана и угловую скорость его вращения подбирали таким образом, чтобы τ_n составляло 1-1,5 с, что при переходе к атмосфере горячего воздуха позволит получить необходимые 2,5 и более секунд. Кроме того, повышение τ_n в пределах 50% можно обеспечить за счёт силы сухого трения, пропорциональной величине центробежной силе.

Определение времени пребывания частиц порошка проводили на стальных барабанах высотой 150, 250, 350 и 450 мм с фиксированным диаметром 200 мм. 450 мм – это расстояние, которое проходит свободнопадающая частица гидраргиллита диаметром 80 мкм (отвечает среднему диаметру частиц ГГ), за 1 с. То есть, такая конфигурация барабана способна обеспечить искомое время без воздействия центробежной силы. Действительно, при скорости равномерного осаждения частицы, имеющей плотность ρ_c , в вязкой воздушной среде с плотностью $\rho_{возд}$, определяемой из уравнения

$$V = \sqrt{\frac{4d(\rho_c - \rho_{возд})g}{3C\rho_{возд}}} \quad [94], \quad (3.1)$$

где $C=24/Re$ – коэффициент вязкого сопротивления [94], g – ускорение свободного падения, m/s^2 , d – диаметр частицы.

и равной 0,3 м/с (при комнатной температуре), величина пройденного пути $S=V/t$ составит 0,45 м.

Выбор диаметра барабана (200 мм) обусловлен необходимостью распределения порошка ГГ по внутренней поверхности барабана тонким слоем при расчетной производительности лабораторного реактора 5-10 кг/ч. Уменьшение диаметра барабана может привести к движению порошка «толстым слоем».

Угловую скорость вращения барабанов варьировали в диапазоне от 4,2 до 12,6 рад·с⁻¹ (40-120 об/мин). Единовременная подача на распределительное кольцо составляла 20-100 г гидраргиллита.

С использованием секундомера при визуальном наблюдении было установлено, что значение величины τ_n в 1-1,5 с при комнатной температуре можно достичь на барабане высотой 350 мм при угловой скорости его вращения 8,4-11,5 рад·с⁻¹ (80-110 об/мин). Увеличение угловой скорости вращения выше 11,5 рад·с⁻¹ приводит к «зависанию» порошка на внутренней поверхности барабана, а снижение менее 8,4 рад·с⁻¹ вызывает уменьшение τ_n , ухудшает «растекание» частиц по поверхности распределительного кольца и в конечном счете приводит к «осыпанию» порошка без его контакта с барабаном. Таким образом, в выбранном на натурной модели центробежного реактора диапазоне угловых скоростей вращения барабана ω обеспечивается устойчивый, продолжительностью 1-1,5 с, контакт частиц ГГ с поверхностью барабана.

Уточнение τ_n и определение влияния на него размера частиц проводили при помощи анализа цифровых видеозаписей на барабане высотой 350 мм и диаметром 200 мм при его угловой скорости вращения 8,4 рад·с⁻¹. При проведении видеосъемок использовали три фракции гидраргиллита:

- 1) 71-90 мкм;
- 2) нерассеянная фракция;
- 3) 90-106 мкм.

Выбор фракций был осуществлен таким образом, чтобы исключить влияние слишком мелких, пылевидных, и крупных частиц на движение «основного» потока частиц, и, как следствие, снизить погрешность измерения.

В ходе подготовки к видеосъемкам было замечено, что после схода с поверхности барабана фракции порошка завершают вращательное движение в разных точках приемной плоскости, при этом наибольшая часть порошка концентрируется на определенном участке в виде протяженной возвышенности (рисунок 3.2). Для определения «усредненного» τ_n для различных фракций ГГ приемную плоскость диаметром 300 мм, выполнили в виде круглой пластины и разделили на 12 равных секторов. Порошок размером 71-90 мкм и нерассеянная фракция преимущественно скапливались в третьем, четвертом и пятом секторах

(отсчет секторов производили по часовой стрелке от проекции точки подачи сырья на приемную плоскость), а фракция 90-106 мкм в первом, втором и третьем секторах. Порошок фракции 90-106 мкм сходил с барабана раньше по сравнению с фракциями 71-90 мкм и нерассеянной фракцией, а нерассеянная фракция и фракция 71-90 мкм сходили практически одновременно. При анализе видеосъемок под τ_n понимали время, за которое частицы порошка преодолевали путь от точки подачи на кольцо до места падения на приемную плоскость:

- в четвертом секторе для фракции размером 71-90 мкм и нерассеянной фракции;
- во втором секторе для фракции размером 90-106 мкм.

Видеосъемку движения исходного материала проводили цифровой видеокамерой, закрепленной на штативе высотой 2 м и наклоненной вниз под углом 60° к горизонтали. Фракции порошка подавали на распределительное кольцо вручную одной дозой в количестве 2-3 г так, чтобы исключить погрешность измерения времени пребывания из-за возможного «наслоения» частиц. При этом по времени фиксировали начало подачи порошка и его последующего поступления на приемную поверхность в четвертом или втором секторе. Кроме того, фиксировали момент, при котором с поверхности барабана сходили последние частицы гидраргиллита. Для каждой фракции съемку проводили дважды. Отснятый материал обрабатывали с помощью компьютерной программы Corel Photo-Paint 11 и Windows Movie Maker.

Результаты обработки уточняющих экспериментов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения времени пребывания частиц гидраргиллита на поверхности барабана при температуре 293 К и угловой скорости вращения барабана $8,4 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$

Размер фракции, мкм	τ_n при сходе с барабана основной массы частиц, с	τ_n при сходе с барабана последних частиц, с
Нерассеянная фракция	0,9	1,1
71-90	0,9	1,1
90-106	0,7	0,9

Из таблицы 3.1 следует, что наименьшее τ_n наблюдается для частиц размером 90-106 мкм, а τ_n нерассеянной фракции и фракции 71-90 мкм совпадает. По-видимому, τ_n частиц определяется средним размером частиц (для нерассеянной фракции и фракции 71-90 мкм средний размер практически одинаков и составляет ~ 80 мкм). Действительно, учитывая, что частицы движутся по поверхности барабана неразрывной группой, нетрудно предположить, что скорость их движения будет «усредняться» до некоторых величин.

Таким образом на натурной модели центробежного реактора без узлов подачи сырья, нагрева и охлаждения было показано, что на барабане высотой 350 мм и диаметром 200 мм при $\omega=8,4$ рад·с⁻¹ и комнатной температуре τ_n частиц ГГ с поверхностью барабана составляет 0,9-1,1 с. При переходе от натурной модели к реактору с узлом нагрева за счет увеличения температуры воздуха, и, как следствие, его вязкости, можно ожидать увеличение τ_n по аналогии со свободнопадающей при различных значениях вязкости воздуха частицей ГГ, что позволит проводить быструю термическую обработку ГГ при его контакте с горячей поверхностью нагрева. Кроме того, τ_n можно будет регулировать частотой вращения барабана (величиной центробежной силы).

3.1.3 Расчет максимальной производительности барабана лабораторного центробежного реактора

При выборе длины и высоты барабана необходимо, чтобы размеры его внутренней поверхности позволяли организовывать монослойное движение частиц. В этом случае процесс термической обработки гидраргиллита будет максимально эффективным из-за отсутствия существенных градиентов температуры по слою, возможных при движении частиц в несколько слоёв. Данное *первое условие* при выборе размеров барабана – теоретическое, на практике реализовать движение частиц в один слой тяжело. Тем не менее, исходя из этого условия можно оценить максимальную пропускную способность барабана при заданном времени пребывания частиц порошка на его поверхности.

Максимальную пропускную способность барабана (его производительность) высотой 350 мм и диаметром 200 мм рассчитывали для следующего случая:

- 1) частицы ГГ имеют сферическую форму;
- 2) частицы ГГ движутся монослоем по всей поверхности барабана;
- 3) укладка частиц аналогична кубической;
- 4) τ_n на поверхности барабана лежит в диапазоне от 1 до 3 с.

Расчет максимальной производительности барабана диаметром 200 мм и высотой 350 мм при условии монослойного движения частиц ГГ диаметром 40, 80 и 120 мкм в зависимости от τ_n был проведен в программе MathCAD 15. Результаты расчета представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Максимальная производительность барабана при монослойном движении частиц в зависимости от времени пребывания и размера частиц при условии подачи сырья с распределительного кольца по всей длине окружности барабана

Время пребывания τ_n , с	Производительность, кг/ч		
	диаметр 40 мкм	диаметр 80 мкм	диаметр 120 мкм
1	38,1	76,3	114,4
1,5	25,4	50,8	76,3
2,0	19,1	38,1	57,2
2,5	15,3	30,5	45,8
3,0	12,7	25,4	38,1

Из данных таблицы 3.2 следует, что максимальная пропускная способность (производительность) барабана увеличивается при использовании в качестве сырья более крупнодисперсного порошка и при уменьшении времени пребывания (увеличении скорости движения порошка). Так, при τ_n 1 с пропускная способность барабана для частиц размером 80 и 120 мкм может достигать 76,3 и 144,4 кг/ч, соответственно, а при τ_n – 3 с уже значительно ниже – 25,4 и 38,1 кг/ч.

На лабораторном реакторе подача сырья осуществляется в одной точке. Длина дуги, которую образуют сходящие с поверхности распределительного

кольца на внутреннюю поверхность барабана частицы, составляет около 120 мм. В этом случае поверхность барабана используется не полностью, что приводит к понижению реальной производительности барабана.

В таблице 3.3 приведены данные по максимальной производительности барабана на натурной модели барабанного реактора при подаче сырья на распределительное кольцо (рисунок 3.2) в одной точке.

Таблица 3.3 – Максимальная производительность барабана при монослойном движении частиц в зависимости от времени пребывания и размера частиц при условии подачи сырья в одну точку на распределительное кольцо

Время пребывания τ_n , с	Производительность, кг/ч		
	диаметр 40 мкм	диаметр 80 мкм	диаметр 120 мкм
1	7,3	14,6	21,9
1,5	4,9	9,7	14,6
2,0	3,6	7,3	10,9
2,5	2,9	5,9	8,7
3,0	2,4	4,9	7,3

Как следует из данных таблицы 3.3, производительность барабана при подаче в одной точке в реальных условиях снижается на порядок. Так, при времени пребывания 1 с производительность для частиц диаметром 80 мкм составляет 14,6 кг/ч, а при τ_n 3 с – 4,9 кг/ч.

Таким образом, в данном разделе определено *первое условие*, используемое при выборе размеров барабана и учитывающее наиболее эффективное распределение частиц по поверхности барабана в виде монослоя.

3.2 Проектирование лабораторного центробежного реактора барабанного типа

Лабораторный центробежный реактор барабанного типа включает в себя следующие основные узлы:

– *подачи сырья*;

- *нагрева;*
- *термической обработки;*
- *отбора пара;*
- *охлаждения-закалки;*
- *сбора продукта;*
- *систему управления реактором.*

При разработке лабораторного центробежного реактора барабанного типа БТ ЦЕФЛАР™ были выбраны следующие технические решения:

1. Узел подачи сырья состоит из ленточного дозатора с регулируемой производительностью от 0 до 15 кг/ч (при размере частиц от 0 до 200 мкм), воронки и эластичной резиновой трубки, через которую идет подача сырья на распределительное кольцо. Данный способ позволяет гибко регулировать скорость истечения порошка.

2. Узел нагрева состоит из семи U-образных воздушных ТЭНов номинальной мощностью 1,5 кВт каждый, установленных с наружной стороны барабана в теплоизолированном корпусе и обеспечивающих нагрев воздуха в зоне расположения ТЭНов до 970 К.

Воздушные ТЭНы выбраны как наиболее простой и доступный способ нагрева воздуха, способный обеспечить нагрев воздуха в замкнутом пространстве до 970 К. Конструктивно такие ТЭНы можно разместить как снаружи, так и внутри барабана. Вместе с тем, ТЭНы внутри барабана усложнят отработку режимов термической обработки и определения влияния условий процесса ЦТА на свойства получаемого продукта. Поэтому при разработке лабораторного реактора барабанного типа было отдано предпочтение размещению ТЭНов снаружи барабана. Так, вокруг барабана диаметром 200 мм и высотой 350 мм можно разместить не более 7 U-образных воздушных ТЭНов мощностью 1,5 кВт каждый. Таким образом, доступная тепловая мощность от воздушных ТЭНов в разрабатываемом лабораторном центробежном реакторе БТ будет достигать 10,4 кВт (при КПД одного ТЭНа 99%).

3. Узел термической обработки представляет собой цилиндрический барабан высотой 350 мм, диаметром 200 мм с толщиной стенки 1,5 мм, изготовленный из коррозионностойкой стали. Барабан приводится во вращение выносным приводом двигателя-редуктора мощностью 0,8 кВт. Скорость вращения двигателя регулируется частотным преобразователем. Номинальная частота вращения выходного вала двигателя при 50 Гц составляет 106 об/мин.

4. Узел отвода пара представляет собой патрубки для отвода пара и подвода воздуха из окружающей среды. В патрубке отвода пара установлена заслонка для регулирования интенсивности удаления паров воды.

5. Узел охлаждения-закалки включает в себя конический закалочный охладитель, состоящий из двух камер с индивидуальной подачей хладагента – проточной воды – в каждую камеру.

6. Узел сбора продукта – съемная тара, выполненная из коррозионностойкой стали. Является продолжением закалочного холодильника. Узел разделен с ним запорным устройством типа шибер, который позволяет производить замену съемной тары без остановки реактора.

7. Система управления реактором состоит из многоканального программного регулятора температуры с графическим дисплеем Термодат-17, частотного преобразователя Lenze и другого необходимого оборудования.

Реактор (рисунок 3.3) состоит из корпуса 1 со съемной крышкой 2, закалочного холодильника 3, накопителя 4 с запорным устройством типа шибер 5, вращающегося цилиндрического барабана 6, снаружи которого установлены ТЭНы 9. На крышке реактора 2 закреплен в охлаждаемом корпусе 10 с подшипниками вращающийся от электропривода (на рисунке 3.3 не показан) вал 11, на нижнем конце которого на ступице 12 с помощью ребер 13 закреплено распределительное кольцо 14. Между барабаном 6 и кольцом 14 имеется зазор 15, через который сыпучий материал, поступающий с ленточного дозатора (ни рисунке 3.3 не показан) на распределительное кольцо 14 по желобу 16, отбрасывается на вращающийся барабан 6. Под барабаном 6 размещен охладитель 3, состоящий из

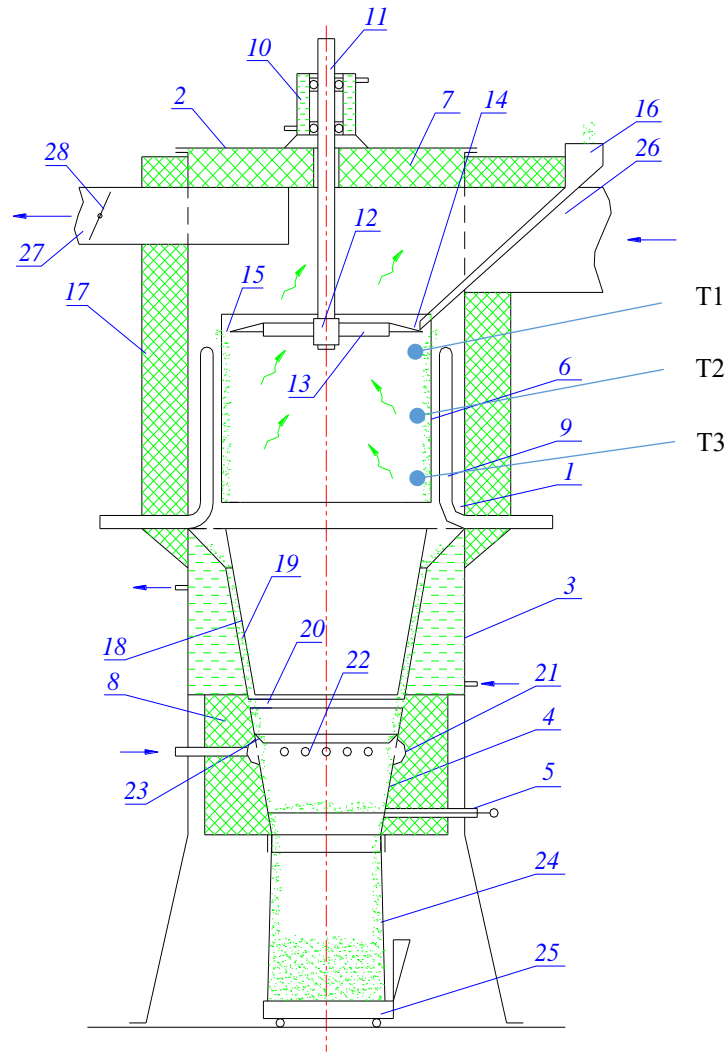


Рисунок 3.3 – Схема лабораторного образца центробежного реактора барабанного типа: 1 – корпус; 2 – съемная крышка; 3 – закалочный холодильник; 4 – накопитель; 5 – запорное устройство типа шибера; 6 – вращающийся цилиндрический барабан; 7 – теплоизоляция крышки 2; 8 – теплоизоляция накопителя 4; 9 – ТЭНы; 10 – охлаждаемый корпус; 11 – вращающийся от электропривода вал; 12 – ступица; 13 – ребра; 14 – распределительное кольцо; 15 – зазор; 16 – желоб; 17 – теплоизоляция корпуса 1; 18 – металлический экран; 19 – зазор в 5-7 мм; 20 – зазор; 21 – распределительный коллектор; 22 – отверстия; 23 – отбойный козырек; 24 – съемная тара; 25 – напольные весы; 26, 27 – патрубки; 28 – регулируемая заслонка.

двух камер, разделенных глухими перегородками. Каждая камера имеет штуцера ввода-вывода хладагента. С внутренней стороны холодильник защищен экраном 18, установленным с зазором 19 в 5-7 мм для свободного сползания частиц по

поверхности холодильника 3. Ниже холодильника 3 с зазором 20 установлен накопитель 4, скрепленный снаружи с холодильником ребрами, на внешней стороне которого расположены распределительный коллектор 21 с отверстиями 22 и с патрубком ввода воздуха. Отверстия защищены отбойным козырьком 23. К накопителю прикреплена съемная тара 24, которую устанавливают на напольные весы 25. В верхней части корпуса 1 установлен патрубок 27 с регулируемой заслонкой 28 для отвода паров воды вентилятором либо стационарной вытяжной вентиляцией. Напротив него установлен патрубок 26 для визуального контроля за движением порошка. Снаружи корпус 1 покрыт теплоизоляцией 17, крышка 2 – теплоизоляцией 7 и накопитель 4 – теплоизоляцией 8.

Установка работает следующим образом. Вначале включают подачу хладагента в закалочный холодильник 3 и электропривод вала 11 с заданным числом оборотов (обычно 90 об/мин). Затем в течение некоторого времени (30-60 минут) с заданной скоростью нагрева прогревают реактор при помощи ТЭНов до выхода на режим (до заданной температуры). Затем включают вентилятор для отвода паров воды, образующихся в ходе центробежной термической активации, в вытяжную вентиляцию. После чего при помощи ленточного дозатора по желобу 16 подают на вращающееся распределительное кольцо 14 исходный сыпучий материал, который под действием центробежной силы и силы трения растекается по дуге длиной приблизительно 120-140 мм и сходит с кольца 14 через зазор 15 на внутреннюю вращающуюся поверхность барабана 6. Частицы материала под действием центробежной силы, силы трения и силы тяжести совершают движение вниз по поверхности барабана. Выделяющийся при дегидратации гидраргиллита пар отводят через центральное отверстие распределительного кольца 14 и далее через патрубок 28.

При отрыве с нижней кромки барабана порошок падает на коническую поверхность охладителя 3. Материал сползает по поверхности охладителя 3, температуру которого регулируют хладагентом путем интенсивного теплоотвода.

Зона сбора продукта 4 является продолжением зоны холодильника 3. Продукт оседает в накопителе 4 на шибере 5, который закрывают только на период выгрузки активированного продукта из накопителя 4.

Для очистки внутренней поверхности закалочного холодильника в случае продолжительной работы реактора или необходимости в смене сырья, через отверстия 22 из коллектора 21 подают сухой сжатый воздух.

На рисунке 3.4 приведена фотография лабораторного центробежного реактора барабанного типа, изготовленного в механической мастерской ИК СО РАН и установленного в помещении Научно-технологического отдела прикладного катализа ИК СО РАН.



Рисунок 3.4 – Лабораторный центробежный реактор барабанного типа

Реактор ЦЕФЛАР™ защищен патентом РФ [96], европейским патентом [97], патентом США [98] и патентом КНР [99].

3.2.1 Система управления лабораторным центробежным реактором барабанного типа

Актуальная версия системы управления лабораторным центробежным реактором барабанного типа (рисунок 3.5) позволяет:

1) регулировать основные технологические параметры процесса ЦТА, такие как:

- скорость вращения барабана;
- температура ТЭНов;
- скорость разогрева воздушной среды до температуры реакции;
- продолжительность шага выдержки температуры ТЭНов после выхода на режим;

– метод управления мощностью ТЭНов (широко-импульсная модуляция (ШИМ) или метод равномерно распределенных рабочих сетевых периодов (РСП)).

2) контролировать температуру в зоне реакции по трем точкам (термопары типа ХА(К) установлены внутри барабана на небольшом удалении от его обечайки в верхней, средней и нижней частях зоны реакции).

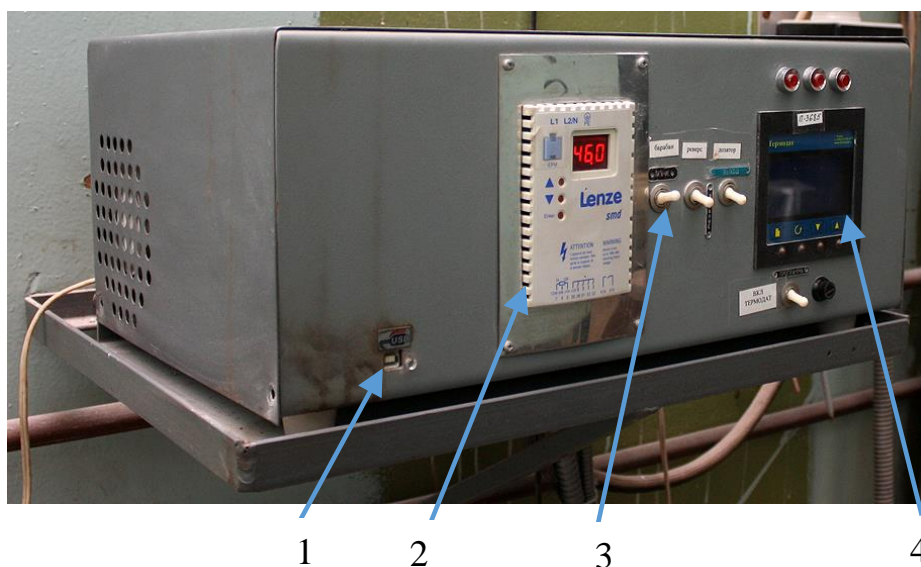


Рисунок 3.5 – Система управления лабораторным центробежным реактором барабанного типа: 1 – USB-интерфейс, 2 – частотный преобразователь Lenze, 3 – блок выключателей привода барабана и его реверса, а также выключатель привода дозатора; 4 – терморегулятор Термодат 17Е5

Регулирование производительности ленточного дозатора производится вручную, путем подбора величины зазора между лентой дозатора и бункером дозатора, и его дальнейшей калибровкой.

Система управления центробежным реактором включает в себя:

- 1) многоканальный программный регулятор температуры с графическим дисплеем Термодат-17 (класс точности 0.25) [100];
- 2) частотный регулятор-преобразователь Lenze SMD.

Термодат-17 обеспечивает пошаговое регулирование температуры в реакторе по заранее заданной программе, которая в общем случае состоит из трех последовательных шагов: 1) нагрев до необходимой температуры с заданной скоростью; 2) поддержание рабочей температуры в течение определенного времени; 3) охлаждение. Регулирование температуры осуществляется по пропорционального-интегрально-дифференциальному закону (ПИД), который исключает значительные колебания температуры около заданного значения. По сравнению с наиболее простым двухпозиционным законом регулирования (ВКЛ/ВЫКЛ) ПИД предполагает уменьшение мощности, подаваемой на нагреватели по мере приближения температуры ТЭНов к заданной температуре. Кроме того, в установившемся режиме регулирования по ПИД закону Термодат определяет величину тепловой мощности, необходимую для компенсации тепловых потерь в ходе эндотермической реакции в ЦЕФЛАРе и поддержания заданной температуры. Обычно при работе на реакторе ЦЕФЛАР использует коэффициенты ПИД, заданные в приборе Термодат-17 по умолчанию, однако при необходимости возможно как ручное изменение коэффициентов, так и их подстройка в автоматическом режиме.

Прибор Термодат-17 работает в режиме электронного самописца. Измеряемая температура выводится в виде графика (зависимость температуры от времени) на собственный жидкокристаллический дисплей. Прибор позволяет регулировать скорости нагрева реактора до необходимой температуры от 0.1 до 3600 градусов в час. При этом в большинстве случаев для установления рабочего

режима и исключения колебаний температуры на участке нагрева реактор прогревают при скорости не более 1100 К/час.

Термодат имеет USB-интерфейс для связи с персональным компьютером, что позволяет архивировать и обрабатывать температурные графики, а также графики зависимости мощности от времени, полученные в ходе термической активации исходного материала.

Компьютерная программа TermodatNET организует автоматический опрос всех используемых каналов прибора и позволяет наблюдать на экране компьютера графики температур, получать из прибора архивные записи, распечатывать и экспортировать данные в различные форматы (например, *.txt или Excel).

Также программный регулятор оснащен аварийной сигнализацией для предупреждения перегрева реактора в процессе центробежной термической активации.

Частотный преобразователь Lenze SMD предназначен для 3-фазных асинхронных двигателей и служит для плавного регулирования скорости электродвигателя реактора за счет создания на выходе преобразователя электрического напряжения заданной частоты. Кроме того, частотный преобразователь обеспечивает:

- 1) экономию электроэнергии ~10% по сравнению с другими способами управления;
- 2) снижение пусковых токов до минимально необходимых для реализации пуска;
- 3) снижение ударных нагрузок на привод вала при пуске;
- 4) комплексную защиту электропривода вала и самого двигателя;
- 5) увеличение сроков эксплуатации электропривода.

Таким образом, система управления лабораторным центробежным реактором БТ основана на современном цифровом оборудовании и позволяет поддерживать заданные значения основных технологических параметров (скорость вращения барабана и температура) в автоматическом режиме, кроме того, система

архивирует данные по измеряемой температуре процесса и выводит данные в виде цифр и графика на дисплей компьютера, что в последующем позволяет подробно анализировать результаты, получаемые в ходе центробежной термической активации гидраргиллита.

3.3 Разработка опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа

Масштабный переход от лабораторной модели центробежного реактора к его опытно-промышленному варианту (рисунок 3.6) был призван решить задачи не только по увеличению производительности с 5 кг/ч до 40-50 кг/ч, но и по повышению энергоэффективности процесса ЦТА. Для этого было необходимо увеличить площадь поверхности барабана и подводимую тепловую мощность, улучшить тепловую изоляцию.

В конструкцию лабораторного центробежного реактора БТ ЦЕФЛАР™ были внесены следующие изменения:

- 1) увеличена поверхность барабана в 4,3 раза (диаметр барабана до 700 мм и его высота до 430 мм);
- 2) повышена тепловая мощность до 50,4 кВт путем увеличения количества ТЭНов с 7 до 36 штук, при этом половина из этих нагревателей размещена внутри барабана;
- 3) улучшена теплоизоляция установки.

Размеры барабана определены с учетом необходимости свободного размещения с его внешней и внутренней стороны двух зон нагрева, суммарная мощность которых составляет (50,4 кВт). Величина поверхностной плотности теплового потока при этом достигает $2,9 \text{ Вт/см}^2$ (второе условие при выборе размеров барабана). Номинальная угловая скорость вращения барабана $\omega_2 = 5,9 \text{ с}^{-1}$ была установлена исходя из равенства центробежных сил, действующих на поверхности барабанов различного диаметра:

$$F_{ц} = m\omega_1^2 r_1 = m\omega_2^2 r_2, \quad (3.2)$$

где m – масса частицы, кг; $\omega_{1,2}$ – угловые скорости вращения барабанов лабораторного и опытно-промышленного реакторов, c^{-1} ; $r_{1,2}$ – радиусы барабанов лабораторного и опытно-промышленного реакторов, м.

Опытно-промышленный реактор (рисунок 3.6) был изготовлен в 2005 году в соответствии с выданным Институтом катализа техническим заданием на предприятии ООО «Продсельмаш» (г. Новосибирск).

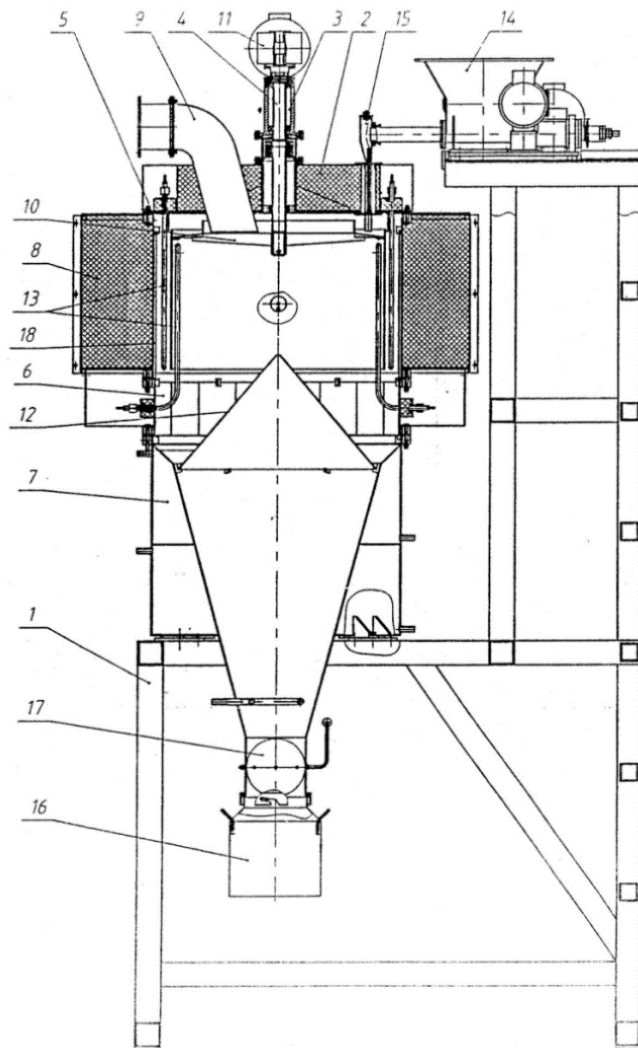


Рисунок 3.6 – Опытно-промышленный центробежной реактор барабанного типа ЦЕФЛАР™: 1 – рама; 2 – крышка; 3 – подшипниковая опора; 4 – вал; 5 – корпус; 6 – проставка; 7 – холодильник; 8 – кожух; 9 – воздуховод; 10 – барабан; 11 – привод; 12 – конус; 13 – ТЭНы; 14 – питатель; 15 – лоток; 16 – емкость; 17 – заслонка; 18 – экран

Принцип действия и конструкция реактора аналогичны лабораторному реактору. Система управления реактором включает в себя частотные преобразователи и восьмиканальный ПИД-регулятор температуры Термодат-17 (рисунок 3.7). Вместо ленточного дозатора, на опытно-промышленной установке используется шнековый дозатор с регулируемой частотным преобразователем скоростью вращения шнека.



Рисунок 3.7 – Шкаф управления опытно-промышленным центробежным реактором барабанного типа ЦЕФЛАР™

Отличительной особенностью системы управления опытно-промышленным центробежным реактором является независимое управление двумя зонами нагрева (внутренняя и внешняя), а также дополнительный контроль температуры в реакторе в отводе воздуховода, над распределительным кольцом барабана и непосредственно под барабаном. Температура по зонам фиксируется прибором Термодат-17 и выводится на экран персонального компьютера в виде температурных зависимостей от времени (рисунок 3.8).

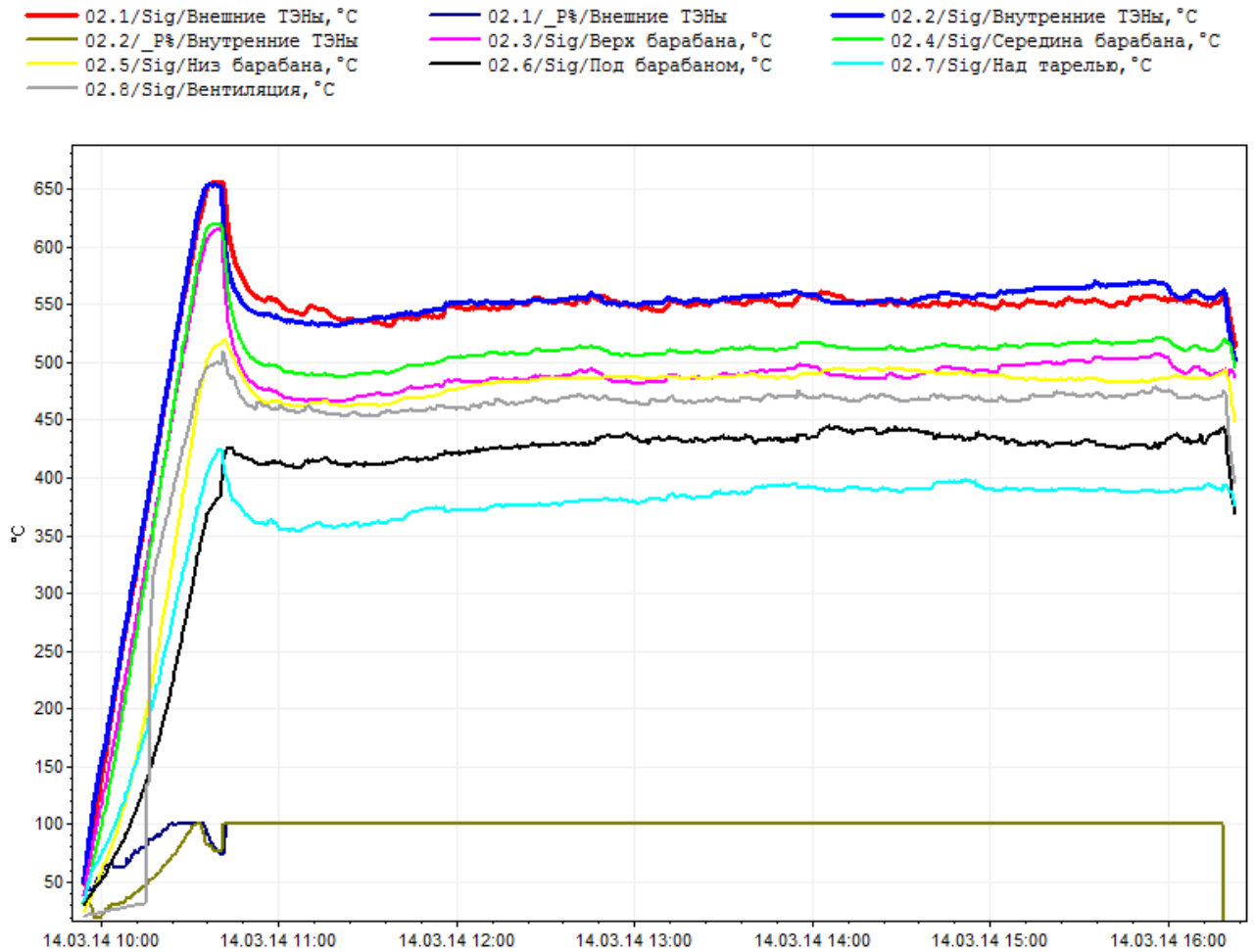


Рисунок 3.8 – Термограмма процесса ЦТА в опытном-промышленном центробежном реакторе барабанного типа. Нарботка образца ЦТА-Б-1

Из рисунка 3.8 видно, что с началом подачи ГГ (подача в 10:35) температура ТЭНов снижается на 100 К и не восстанавливается до заданных значений (920 К) при максимально-достигнутых значениях расхода сырья 50 кг/ч, что, однако, не приводит к ухудшению характеристик получаемого продукта – активного гидроксида алюминия, по сравнению с термической обработкой ГГ в лабораторном реакторе. Такое снижение температуры вызвано большим расходом сырья и интенсивным отводом паров воды, снижающим парциальное давление и как следствие приводящим к образованию из ГГ небольшого количества фазы бемита в активном гидроксида алюминия.

Характеристики опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа ЦЕФЛАР™ приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Характеристики опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа ЦЕФЛАР™

Характеристика	Ед. из.	Значение
Температура обработки гидраргиллита	К	≤920
Производительность реактора /дозатора по гидраргиллиту	кг/ч	≤50
Установленная мощность	кВт	52
Время пребывания реагента на поверхности барабана	с	1-3
Размер частиц обрабатываемого сыпучего материала	мкм	10-200
Объем бункера дозатора	л	20
Габаритные размеры: - длина - ширина - высота	мм	1870 1400 3440
Масса установки	кг	1500

При наработке укрупненной партии активного гидроксидов алюминия (ЦТА-Б-1) из 1 т ГГ было определено, что при максимальной производительности опытно-промышленного реактора 50 кг/ч удельные затраты энергии на термическую обработку ГГ составляют 1 кВтч/кг (3,6 кДж/г). Всего за время испытаний центробежного реактора барабанного типа было наработано более 5000 кг активного гидроксидов алюминия, который в дальнейшем использовали как исходный материал для приготовления широкой номенклатуры алюмооксидных носителей, сорбентов и катализаторов.

3.4 Разработка усовершенствованного опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа

В ходе многолетней эксплуатации опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа ЦЕФЛАР™ в научно-технологическом отделе прикладного катализа Института катализа были выявлены недостатки, влияющие

на эксплуатационные характеристики реактора и качество получаемого активного гидроксиоксида алюминия:

1. подача порошка только в одной точке без разрыва струи. При больших расходах сырья происходило интенсивное паровыделение и конденсация паров воды в лотке 15 (рисунок 3.6), которое через несколько часов процесса ЦТА приводило к постепенному зарастанию лотка, снижению расхода сырья и в конечном счете к прекращению подачи сырья на барабан. Кроме того, из-за повышенного парциального давления паров воды, обусловленного подачей сырья в одной точке и, как следствие, движением порошка по поверхности нагрева в несколько слоёв, содержание бемита в активном гидроксиоксиде алюминия было больше по сравнению с получаемым на лабораторном реакторе продуктом.

2. теплоизоляция с низкой термостойкостью, что привело к ее частичному разрушению и повышению расхода энергии на процесс ЦТА;

3. высокое передаточное отношение привода дозатора. При низких скоростях подачи сырья температура двигателя привода шнека дозатора поднималась выше допустимой из-за чего приходилось останавливать процесс ЦТА;

4. Недостаточное охлаждение активного гидроксиоксида алюминия (температура на выходе могла составлять 370-420 К).

Для устранения вышеперечисленных недостатков был разработан усовершенствованный центробежный реактор барабанного типа ЦЕФЛАР™ производительностью 50 кг/ч.

Проблема с зарастанием порошка и снижением толщины слоя обрабатываемых частиц решена путем осуществления подачи сырья с разрывом струи по трубчатым лоткам в две точки ввода, расположенные диаметрально. Теплоизоляция установки улучшена за счет применения теплоизолирующего материала с термостойкостью не менее 1273 К. Передаточное число привода дозатора для повышения эффективности обдува радиатора двигателя увеличено вдвое. Для повышения эффективности охлаждения порошка количество секций холодильника увеличено до 3.

3D модель и общий вид усовершенствованного реактора, выполненные в САПР Solidworks, приведены на рисунках 3.9 и 3.10.

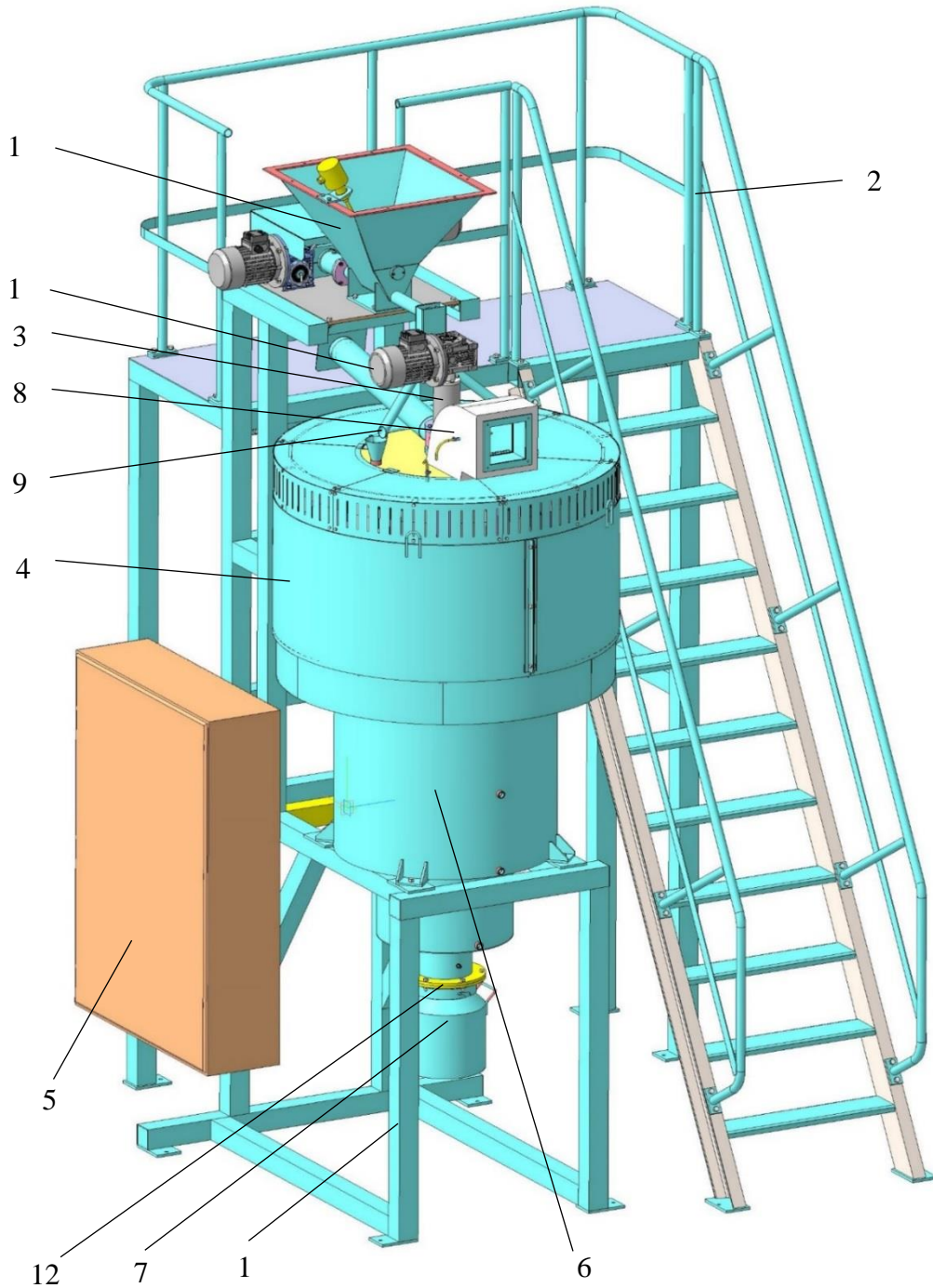


Рисунок 3.9 – Усовершенствованный центробежный реактор барабанного типа.
 1 – рама, 2 – технологическая площадка, 3 – вал, 4 – корпус, 5 – шкаф управления,
 6 – трехзонный холодильник, 7 – емкость для сбора продукта, 8 – воздуховод для
 отвода паров воды, 9 – патрубок подачи сырья, 10 – привод вала, 11 – шнековый
 питатель, 12 – заслонка

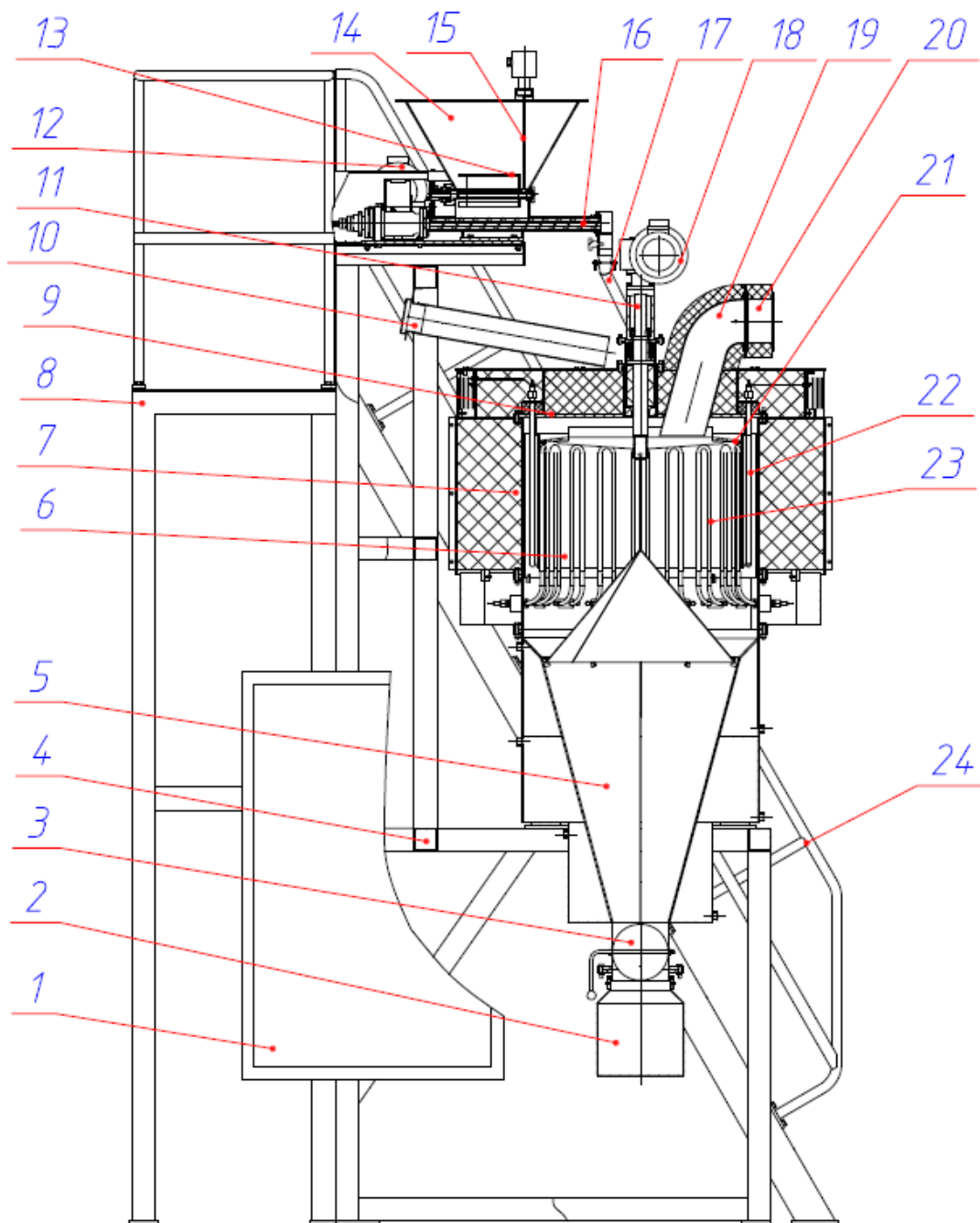


Рисунок 3.10 – Общий вид усовершенствованного центробежного реактора барабанного типа ЦЕФЛАР™ : 1 – шкаф управления; 2 – емкость приемочная; 3 – заслонка; 4 – рама; 5 – сбор-ник; 6 – барабан; 7 – термокамера; 8 – площадка рабочая; 9 – крышка; 10 – вентилятор; 11 – вал; 12 – привод; 13 – ворошитель; 14 – бункер; 15 – датчик уровня; 16 – питатель шнековый; 17 – лоток; 18 – привод барабана; 19 – патрубок аспирационный; 20 – съемная секция; 21 – распределительное кольцо; 22 – ТЭН наружный; 23 – ТЭН внутренний; 24 – лестница

На рисунке 3.11 приведен шкаф управления, а на рисунке 3.12 показана основная мнемосхема, которая выводится при работе с реактором на экран 15 дюймового сенсорного экрана персонального компьютера под управлением Microsoft Windows 7.



Рисунок 3.11 – Шкаф управления усовершенствованным реактором барабанного типа ЦЕФЛАР™

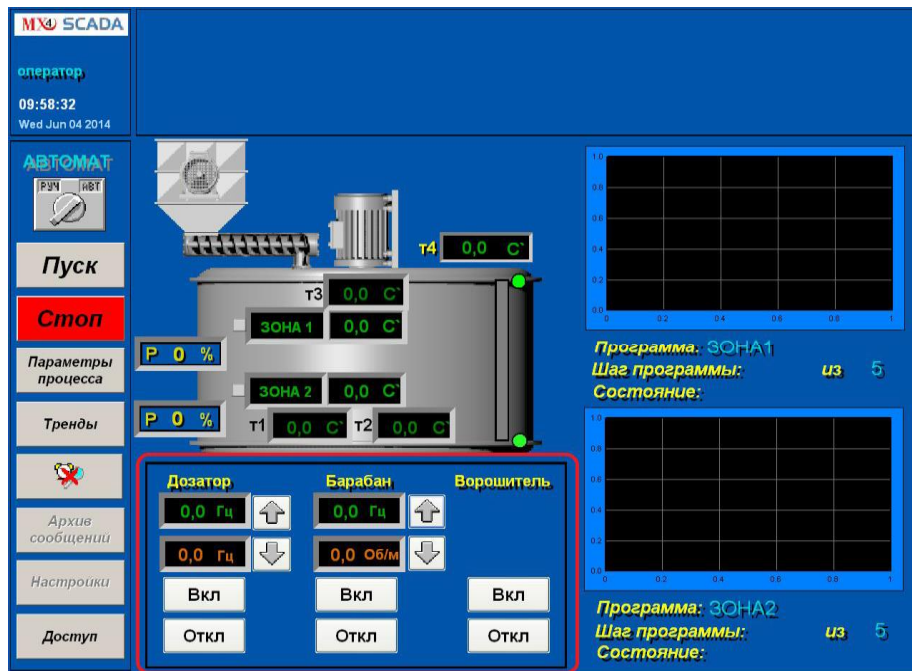


Рисунок 3.12 – Основная мнемосхема системы управления усовершенствованным центробежным реактором барабанного типа ЦЕФЛАР™

Усовершенствованный центробежный реактор барабанного типа и система управления реактором изготовлены по техническому заданию Института катализа СО РАН в 2014 году на предприятии ООО «Сибирский машиностроительный завод» (г. Новосибирск).

3.5 Внедрение усовершенствованного опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа в производство

Внедрение усовершенствованного реактора БТ ЦЕФЛАР™ и технологии ЦТА в производство предваряли наработки опытных партий активного гидроксиоксида алюминия на опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™ на сырье заказчика – ООО «Кит-Строй СПб» (г. Санкт-Петербург). Условия процесса ЦТА были подобраны таким образом, чтобы потери массы при прокаливании (ППП) находились в диапазоне 4-5%. Продукт с таким низким значением ППП является наиболее подходящим для синтеза полых корундовых микросфер. Температура процесса ЦТА составляла 860 К, скорость подачи сырья – 50 кг/ч, частота вращения барабана – 60 об/мин, отбор пара производили на минимально-возможном уровне. Размер первой партии по ГГ был равен 50 кг. ППП активного гидроксиоксида алюминия составили 4,7%. Первую опытную партию заказчик использовал для изучения возможности синтеза из активного гидроксиоксида алюминия полых корундовых микросфер (рисунок 3.13) в высокотемпературном поле (оборудование заказчика).

По результатам успешных испытаний ООО «Кит-Строй СПб» приняло решение о закупке усовершенствованного центробежного реактора барабанного типа ЦЕФЛАР™ и синтезе второй партии активного гидроксиоксида алюминия объемом 1000 кг по ГГ. Вторая опытная партия предназначалась для обеспечения сырьем поисковых работ по получению полых корундовых микросфер с различными свойствами на время изготовления и поставки усовершенствованного центробежного реактора барабанного типа ЦЕФЛАР™.

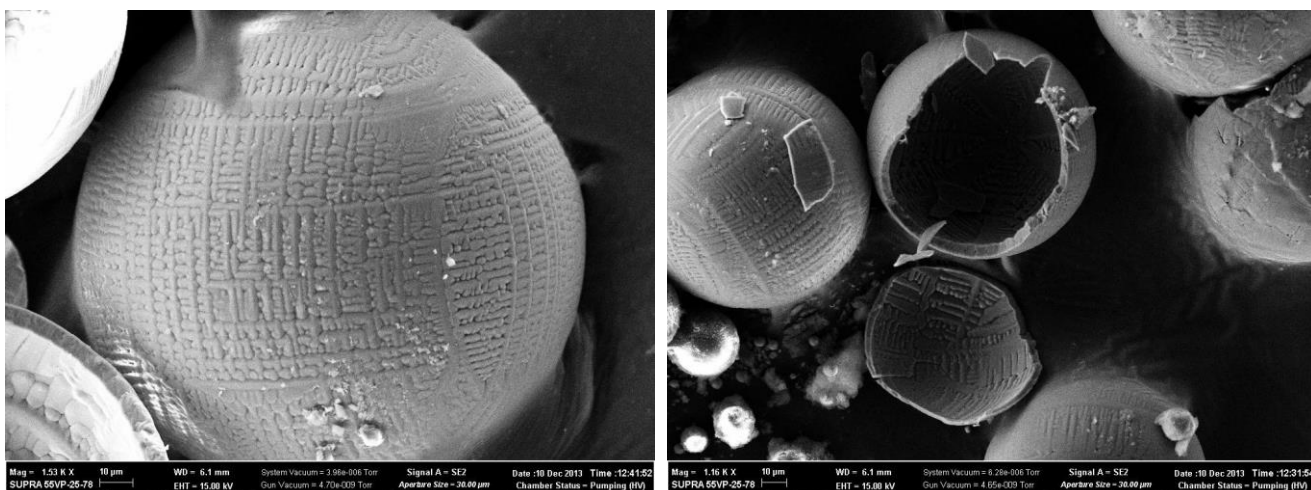


Рисунок 3.13 – Микрофотографии полых корундовых микросфер, полученных путём обработки активного гидроксидов алюминия в высокотемпературном тепловом потоке

Техническое задание на изготовление усовершенствованного реактора и современной системы управления было разработано в конце 2013 года. Заказ на изготовление реактора был размещен в ООО «Сибирский машиностроительный завод» (г. Новосибирск), новая система управления была разработана и изготовлена ООО «Электротехнические системы Сибирь» (г. Новосибирск). Реактор был поставлен в 2014 году на территорию предприятия-заказчика в г. Санкт-Петербург (рисунок 3.14). Силами Института катализа проведены шеф-монтажные работы и приемо-сдаточные испытания, по результатам которых реактор был признан годным для дальнейшей эксплуатации специалистами предприятия. Проведено обучение персонала навыкам работы на реакторе. Отработана технология ЦТА на сырье, предоставленном ООО «Кит-Строй СПб». По результатам работ оформлен Акт испытаний и сдачи оборудования (см. Приложение).



Рисунок 3.14 – Усовершенствованный центробежный реактор барабанного типа ЦЕФЛАР™ после проведения шеф-монтажных работ на территории ООО «Кит-Строй СПб» (г. Санкт-Петербург)

3.6 Заключение к главе 3

Предложен новый способ осуществления процесса быстрой термической обработки гидраргиллита, основанный на использовании в качестве поверхности нагрева расположенного вертикально полого вращающегося цилиндра (барабана).

Разработана схема лабораторного центробежного реактора барабанного типа.

На натурной модели центробежного реактора без узлов подачи сырья, нагрева и охлаждения экспериментальным путём определены оптимальные размеры барабана и диапазон угловой скорости его вращения при которых

обеспечивается устойчивый, продолжительностью 1-1,5 с, контакт частиц ГГ с поверхностью нагрева. Так, высота барабана должна составлять 350 мм, диаметр 200 мм, а угловая скорость вращения, обеспечивающая устойчивое движение частиц – 8,4-11,5 рад·с⁻¹ (80-110 об/мин). Время пребывания частиц на поверхности барабана при комнатной температуре регулируется угловой скоростью вращения и размером частиц исходного материала. При увеличении скорости вращения τ_n возрастает, при уменьшении – падает. Частицы большего размера имеют меньшее τ_n . Кроме того, на примере со свободнопадающей частицей ГГ показано, что в результате перехода от натурной модели к лабораторному реактору с узлом нагрева τ_n может возрасти до двух раз только за счет повышения вязкости воздуха.

Максимально допустимая (теоретическая) производительность центробежного реактора с таким барабаном при условии движения частиц в виде монослоя зависит от их размера и времени пребывания и находится в диапазоне от 12,6 до 37,9 кг/ч для частиц размером 40 мкм при τ_n от 1 до 3 с, соответственно; для частиц размером 80 мкм – 25,3-75,9 кг/ч; а для частиц размером 120 мкм – 37,9-113,8 кг/ч. При подаче сырья в одной точке, так, как это происходит на лабораторном центробежном реакторе барабанного типа, при $\tau_n=1$ с для частиц диаметром 80 мкм производительность составляет 14,6 кг/ч, а при $\tau_n=3$ с – 4,9 кг/ч. Движение частиц обрабатываемого порошка по внутренней поверхности барабана в виде монослоя является *первым условием* при выборе размеров барабана для осуществления процесса быстрой термической обработки гидраргиллита.

На основе данных, полученных на натурной модели реактора, в Институте катализа был разработан и изготовлен компактный лабораторный центробежный реактор барабанного типа, который в дальнейшем использовали для определения основных параметров процесса быстрой термической обработки гидраргиллита: оптимальной температуры обработки, уточненной угловой скорости вращения барабана, скорости подачи исходного сырья и т.д.

Разработанная система управления лабораторным центробежным реактором барабанного типа, с использованием современных электронных устройств,

позволяет регулировать температуру и скорость вращения барабана в широком диапазоне, а также выводить информацию о температуре по зонам на экран персонального компьютера.

Достигнутая производительность опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа ЦЕФЛАР™ составляет 50 кг/ч. Размеры барабана данного реактора были определены на основе, в том числе, *второго условия* при выборе размеров поверхности нагрева – величина поверхностной плотности теплового потока составляет 2,9 Вт/см², которая фактически является максимальной при выработке тепловой энергии воздушными ТЭНами в оболочке из нержавеющей стали. Номинальная угловая скорость вращения барабана установлена исходя из равенства центробежных сил для барабанов различного диаметра.

Изменения, внесенные при масштабном переходе в конструкцию реактора, направленные в том числе на снижение расхода энергии на процесс ЦТА, показали свою высокую эффективность. Так, в результате улучшения теплоизоляции и размещения половины ТЭНов внутри барабана, были снижены удельные затраты энергии на процесс ЦТА в 1,5-2 раза по сравнению с лабораторным реактором барабанного типа ЦЕФЛАР™ до уровня 3,6 кДж/г ГГ.

Суммарная наработка активного гидроксиоксида алюминия, полученного как в ходе отработки технологии ЦТА, так и по заказу отечественных предприятий, составила более 5000 кг. Реактор показал высокую надежность и износостойкость при работе с абразивным материалом.

Разработан усовершенствованный реактор, в котором были устранены все недостатки, выявленные в ходе многолетней эксплуатации опытно-промышленного реактора ЦЕФЛАР™ в Научно-технологическом отделе прикладного катализа Института катализа. Усовершенствованный реактор поставлен ООО «Кит-Строй СПб» (г. Санкт-Петербург) для получения активного гидроксиоксида алюминия с низким значением потерь массы при прокаливании (не более 5 мас. %), используемого как исходный материал при синтезе полых корундовых микросфер в высокотемпературном тепловом потоке.

ГЛАВА 4. ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО ГИДРОКСИОКСИДА АЛЮМИНИЯ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ГИДРАРГИЛЛИТА В ЦЕНТРОБЕЖНОМ РЕАКТОРЕ БАРАБАННОГО ТИПА

4.1 Исследование влияния параметров процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа на свойства получаемого продукта

В экспериментах по отработке режимов процесса быстрой термической обработки гидраргиллита (процесс ЦТА) в лабораторном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™ изменяли следующие параметры:

- 1) температура процесса;
- 2) частота вращения барабана;
- 3) скорость подачи исходного материала.

Под температурой процесса понимали значение температуры в точке установки термопары Т2 внутри барабана (рисунок 3.3).

В общем случае температурная диаграмма процесса ЦТА с момента начала нагрева реактора и до остановки процесса ЦТА выглядит следующим образом (рисунок 4.1).

1. Стадия нагрева. На данном участке происходит выполнение первого шага программы любого эксперимента – нагрев барабана и воздуха, заключенного в барабане. Для предотвращения резких колебаний температуры скорость нагрева, как правило, составляет 973-1173 град/час. Продолжительность участка достигает 60 минут. Из рисунка 4.1 видно, что температура воздуха в местах установки термопар ниже температуры в зоне ТЭНов. После завершения стадии нагрева максимальное значение температуры внутри барабана ни в одной из точек измерения температуры Т1, Т2 и Т3 (рисунок 3.3) не достигает температуры ТЭНов (в данном примере $T_{ТЭН}=923$ К, а максимальное значение температуры воздуха внутри барабана равняется 863 К), что обусловлено высокими теплотерями в окружающую среду через патрубок 26 (рисунок 3.3). Воздушная среда в

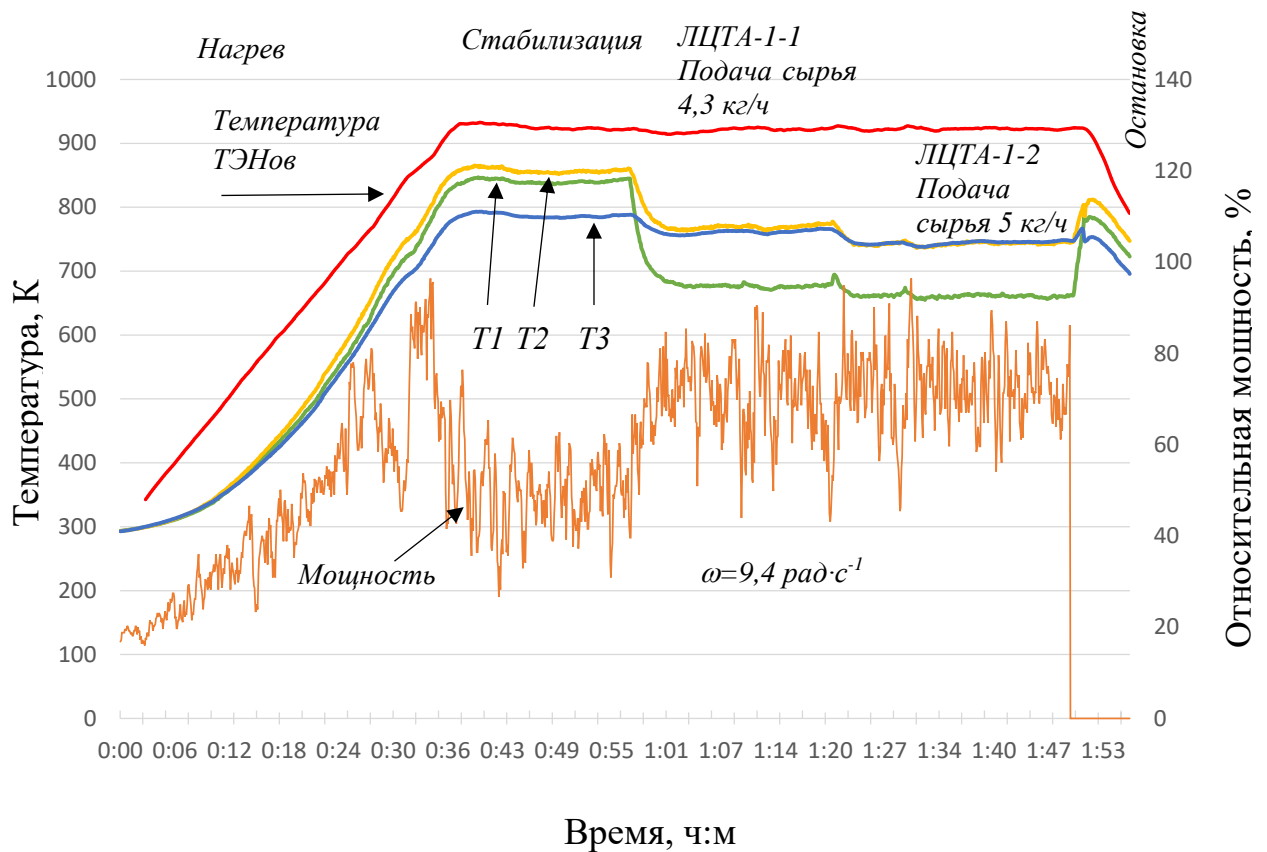


Рисунок 4.1 – Температурная диаграмма процесса ЦТА в зависимости от времени и стадии процесса на примере образцов ЛЦТА-1-1 и -1-2

лабораторном центробежном реакторе БТ в ходе процесса ЦТА является неизолированной и вследствие этого «захолаживается» поступающим из комнаты воздухом. Кроме того, измеряющие термопары внутри реактора находятся на некотором удалении от поверхности реактора, что также оказывает влияние на значения температур.

2. *Стадия стабилизации.* После нагрева ТЭНов до заданного значения температуры реактор выдерживают в режиме холостого хода (то есть без подачи исходного сырья) в течение 15-30 минут. Участок необходим для стабилизации температуры по зонам.

3. *Стадия наработки.* В момент подачи сырья происходит значительное снижение температуры внутри реактора, что связано с расходом энергии на нагрев частиц и эндотермическую реакцию термического разложения гидраргиллита. Наиболее существенное снижение температуры при наработке активного

гидроксид алюминия (например, образец ЛЦТА-1-1, рисунок 4.1) наблюдается в верхней части барабана. Температура в точке Т1 уменьшается практически на 170-180 К, так как, по-видимому, именно в верхней части барабана выделяется наибольшее количество паров воды в ходе эндотермической реакции. В средней части барабана (точка Т2) температура снижается меньше – приблизительно на 100 К. Наименьшее понижение температуры внутри реактора можно наблюдать в нижней зоне реактора (точка Т3) – только на 20-30 К, что может свидетельствовать о приближении к завершению активной фазы процесса ЦТА и прекращению интенсивного выделения паров воды. Дальнейшее понижение температуры в точках Т1, Т2 и Т3 ходе процесса ЦТА вызвано увеличением G с 4,3 кг/ч (образец ЛЦТА-1-1) до 5 кг/ч (образец ЛЦТА-1-2).

Также на рисунке 4.1 при подаче сырья можно наблюдать рост подводимой к ТЭНам мощности (в относительных единицах) по сравнению со стадией стабилизации. Рост подводимой мощности обусловлен необходимостью компенсации той части энергии, которая расходуется на нагрев частиц и процесс ЦТА. Среднее значение мощности ТЭНов при наработке продуктов ЛЦТА-1-1 составляет 6,01 кВт, а ЛЦТА-1-2 – 6,32 кВт. Для сравнения на стадии стабилизации подводимая к ТЭНам мощность равняется 4,18 кВт. Данная мощность идет полностью на компенсацию тепловых потерь в окружающую среду.

4. Стадия охлаждения. Вслед за прекращением подачи сырья и, соответственно, эндотермической реакции, происходит резкий, но непродолжительный подъем температуры внутри реактора. После этого реактор остывает.

4.1.1 Влияние температуры процесса быстрой термической обработки гидраргиллита на свойства получаемого продукта

Одним из существенных параметров процесса ЦТА, непосредственно влияющих на характеристики получаемого в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАРTM продукта, является температура процесса.

По данным ТА в условиях медленного нагрева (не более 10 К/мин) частичная дегидратация ГГ начинается при температуре 496-528 К (первый эндотермический эффект или «предэффект» на рисунке 4.2), что соответствует частичному переходу ГГ в бемит по уравнению:



Основная потеря массы в процессе нагревания гидраргиллита происходит при более высокой температуре порядка 603 К (второй эндотермический эффект). При данной температуре исходный материал теряет в виде паров воды до 22-25% от первоначального веса. Данный эндотермический эффект соответствует дегидратации ГГ в малоактивный в химическом отношении $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35]. Последний эндотермический эффект, который соответствует на рисунке 4.2 максимуму при температуре 814 К, приходится на дегидратацию бемита, сформировавшегося при разложении ГГ. По данным работы [39] при равновесном нагреве ГГ в наиболее крупных частицах может образовываться до 25% бемита.

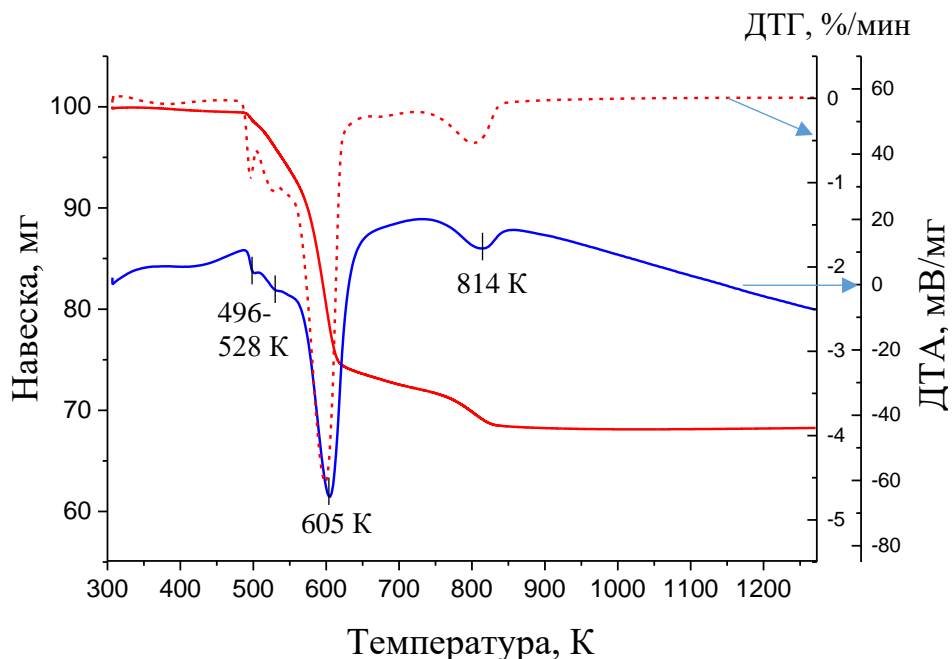
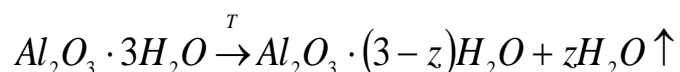


Рисунок 4.2 – Термограмма гидраргиллита (ЗАО «БазэлЦемент-Пикалёво»)

Как уже было отмечено ранее в литературном обзоре, свойства продуктов дегидратации ГГ меняются коренным образом, если нагрев ГГ производить при

скоростях до 1000 градусов в секунду и более. При высоких скоростях нагрева и малых временах обработки термическое разложение ГГ протекает по реакции:



где T – температура частицы; z – количество удалённых молей воды.

На рисунке 4.3 показана типичная термограмма активного гидроксидоксида алюминия (продукт ЛЦТА-2), полученного на лабораторном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™.

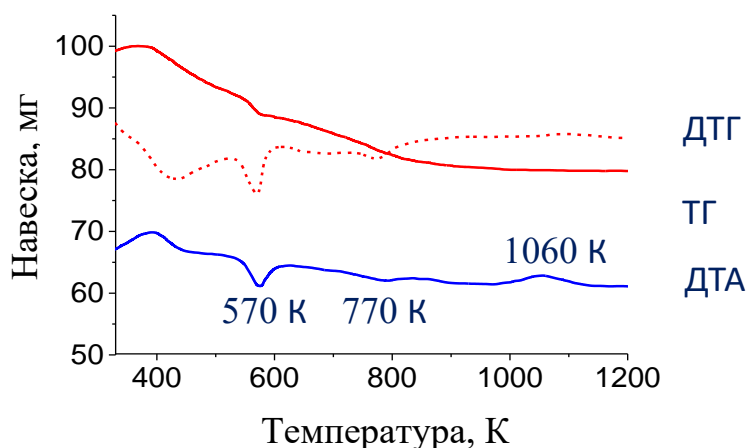


Рисунок 4.3 – Термограмма продукта ЛЦТА-2

На кривой ДТА термического анализа (рисунок 4.3) продукта ЛЦТА-2 присутствуют следующие эффекты:

1. эндотермический при температуре ~ 390 К, который в данном образце сопровождается потерей 7 мг адсорбированной при хранении воды (общая масса исследуемой навески 100 мг). В зависимости от условий хранения образца потери на этом участке могут либо отсутствовать, либо достигать 12-15% при высокой относительной влажности в помещении;

2. эндотермический при температуре 570 К. Соответствует дегидратации гидраргиллита, неразложившегося в ходе процесса ЦТА;

3. эндотермический при температуре 770 К. Эффект сопровождается небольшой потерей воды и соответствует дегидратации бемита, сформировавшегося вследствие образования высокого парциального давления паров воды внутри наиболее крупных частиц;

4. экзотермический при температуре 1060 К (на кривой ДТА исходного ГГ отсутствует, рисунок 4.2). С точки зрения научной литературы, данный эффект соответствует кристаллизации «аморфной» фазы, формирующейся в условиях быстрого нагрева и дегидратации. Считается, что при данной температуре «аморфная» фаза продукта термического разложения переходит в η - Al_2O_3 [35].

Таким образом, по данным термического анализа процесса ЦТА приводит к снижению количества кристаллических фаз и остаточного содержания воды в образце, а также формированию новой «аморфной» фазы, о наличии которой свидетельствует экзоэффект при температуре 1055-1070 К.

Очевидно, что на остаточное содержание воды и кристаллических фаз в активном гидроксиде алюминия можно влиять путем изменения температуры. Как следует из данных, приведенных в таблице 4.1, повышение температуры процесса с 770 до 880 К приводит к снижению потерь массы при прокаливании с 8,3% у образца ЛЦТА-3 до 3,1% у образца ЛЦТА-6. При низкой температуре в продукте быстрой термической обработки ГГ возможно образование бемита, несмотря на то, что скорость нагрева частиц может составлять несколько тысяч градусов в секунду. При этом по мере повышения температуры содержание бемита уменьшается вплоть до его полного исчезновения. Вероятно, и при более высоких значениях (образец ЛЦТА-6) в крупных частицах ГГ может образовываться бемит. Однако в отличие от более низких температур (образцы ЛЦТА-2 – 5), температура в реакторе настолько высока, что τ_n исходного материала на поверхности барабана достаточно для того, чтобы бемит перешел в «аморфную» фазу, но не успел при этом выкристаллизоваться в γ - Al_2O_3 (по данным рентгенофазового анализа). На такой механизм реакции так же указывают данные работы [101], авторы которой обнаружили, что дегидратация ГГ в течение 6 минут при температуре 823-923 К протекает в соответствии со следующими двумя основными путями:

ГГ → Аморфная фаза;

ГГ → бемит → Аморфная фаза.

Остаточное содержание ГГ в образцах ЛЦТА-2 – 5 связано с тем, что в наиболее крупных гранулах исходного материала из-за низкой температуры не успевает пройти разрушение кристаллической структуры гидроксида. Причем содержание «неразложившегося» ГГ тем выше, чем ниже температура.

Количество молей воды в образце гидроксиоксида алюминия, относящейся к «аморфной» фазе (по данным РФА – разупорядоченной χ подобной фазе оксида алюминия), которую можно описать формулой $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, наиболее высоко для образцов ЛЦТА-2-4 (таблица 4.1). Наименьшие значения n ($<0,2$) наблюдаются при высокой температуре процесса (ЛЦТА-5 и 6).

Таблица 4.1 – Свойства активного гидроксиоксида алюминия, получаемого при различных значениях температуры процесса быстрой термической обработки гидраргиллита

№ ЛЦТА	T, К	$S_{уд}$, м ² /г	ГГ, %	Бемит, %	ППП ¹ , %	n^2	$(3-z)^3$
2	820	245	1,4	3,8	4,7	0,22	0,28
3	770	200	6,1	10	7,7	0,29	0,47
4	790	240	2,6	8,6	6,1	0,26	0,37
5	830	235	0,7	3,4	4,5	0,19	0,27
6	880	230	0	0	3,1	0,18	0,18

1 – потери массы при прокаливании до 1273 К

2 – параметр n , относящийся к активной фазе активного гидроксиоксида алюминия, а именно к разупорядоченному χ - Al_2O_3 ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$)

3 – число молей воды на моль Al_2O_3 всего в образце

Максимальные значения величины удельной площади поверхности наблюдаются у образцов, полученных при 790-830 К. $S_{уд}$ снижается как при увеличении температуры выше этого интервала, так и при снижении.

Стоит заметить, что величина удельной площади поверхности исходного ГГ составляет 0,4 м²/г, а величина ППП достигает 34-35%. Резкий рост удельной поверхности связан с формированием в первичных частицах во время процесса ЦТА развитой системы микро- и мелких мезопор.

Таким образом, в результате процесса ЦТА формируется продукт, величина удельной площади поверхности которого на два порядка выше значения удельной площади поверхности исходного материала, а ППП при этом снижается от 4 до 10 раз. Увеличение температуры приводит к росту удельной площади поверхности продуктов и снижению остаточного содержания кристаллических фаз ГГ и бемита, а также к снижению величины потерь массы при прокаливании. По данным термического анализа количество не относящейся к кристаллическим фазам ГГ или бемита, по-видимому, «аморфной» фазы может достигать 100% (образец ЛЦТА-6), если термическую обработку ГГ вести при высоких значениях температуры (>880 К).

4.1.2 Влияние частоты вращения барабана на свойства продукта, получаемого в ходе быстрой термической обработки гидраргиллита

Время пребывания частиц материала на поверхности вращающегося барабана также является одним из основных параметров процесса ЦТА, влияющих на свойства продукта. На лабораторном реакторе τ_n регулируется путем изменения частоты вращения барабана (f) частотным преобразователем двигателя привода реактора. При увеличении f время пребывания частиц на поверхности барабана возрастает, а при уменьшении – снижается.

В таблице 4.2 приведены данные по свойствам образцов активного гидроксиоксида алюминия, полученных при различных значениях f .

Таблица 4.2 – Свойства активного гидроксиоксида алюминия, получаемого при различных значениях частоты вращения барабана лабораторного центробежного реактора

№ ЛЦТА	f , об/мин	$T_{гэн}$, К	T , К	ГГ, %	Бемит, %	ППП, %	n	$3-z$
7	80	960	800	2,9	6,7	6,0	0,26	0,36
8	90	960	800	2,2	5,0	5,3	0,24	0,32
9	95	960	800	2,0	4,7	5,1	0,23	0,31

Из представленных в таблице 4.2 данных следует, что увеличение частоты вращения барабана и, следовательно, времени пребывания частиц на его внутренней поверхности, приводит к снижению потерь массы при прокаливании, остаточного содержания бемита и неразложившегося гидраргиллита. То есть, увеличение f барабана повышает степень дегидратации исходного материала.

Таким образом, показано влияние f барабана на свойства активного гидроксиоксида алюминия: повышение f приводит к возрастанию степени дегидратации продукта быстрой термической обработки гидраргиллита и снижению числа молей воды в «аморфной» фазе.

4.1.3 Влияние скорости подачи сырья на свойства продукта, получаемого в ходе термической обработки гидраргиллита

Изменение G оказывает влияние на свойства продукта быстрой термической обработки ГГ, равно как и предыдущие параметры процесса ЦТА. Так, при увеличении G для протекания эндотермической реакции требуется подвести к частицам большее количество тепла. Кроме того, даже в случае «достаточного» количества подводимой тепловой энергии может потребоваться больше времени для нагрева сырья, так как по мере увеличения G частицы ГГ могут начать «наслаиваться» друг на друга, образуя тем самым движение в несколько слоев. Частицы, заключенные внутри слоя, будут нагреваться только после нагрева внешнего слоя. То есть, можно предположить наличие градиента температур по ширине слоя частиц в случае их многослойного движения.

В таблице 4.3 приведены свойства активного гидроксиоксида алюминия, получаемого при различных значениях расхода сырья на лабораторном центробежном реакторе барабанного типа.

Из данных таблицы 4.3 следует, что увеличение G с 2,6 до 5 кг/ч при постоянном значении T приводит к снижению степени дегидратации – увеличивается ППП с 5,4% у образца ЛЦТА-10 до 6,5% у образца ЛЦТА-12. Снижение степени дегидратации при увеличении расхода сырья связано с

увеличением количества времени, необходимого для нагрева частиц до температуры дегидратации, заключенных в утолщенном слое (связано с увеличением расхода сырья) движущихся по поверхности барабан частиц.

Таблица 4.3 – Свойства активного гидроксиоксида алюминия, получаемого при различных значениях расхода сырья в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа

№ ЛЦТА	G , кг/ч	T , К	ГГ, %	Бемит, %	ППП, %	n	$z-z$
10	2,6	780	2,3	6,7	5,4	0,23	0,32
11	4,2	780	2,9	8,0	6,0	0,25	0,36
12	5,0	780	3,5	8,7	6,5	0,27	0,39

Прирост фазы бемита, по-видимому, обусловлен следующими причинами (в порядке убывания степени важности):

1) повышением парциального давления паров воды над частицами в межслоевом пространстве, что препятствует отводу паров воды из внутреннего объема частиц;

2) увеличением продолжительности нагрева до начала дегидратации ГГ: частицы ГГ дегидратируются до бемита, но переход до «аморфной» фазы не успевает произойти.

Таким образом показано, что изменение G при прочих равных условиях оказывает влияние на характеристики синтезируемого активного гидроксиоксида алюминия. При увеличении G снижается степень дегидратации, а при уменьшении, наоборот, повышается. Также при повышении расхода сырья возможен прирост фазы бемита, как за счет увеличения продолжительности нагрева частиц до начала дегидратации, так и за счет роста парциального давления паров воды.

Максимальный расход сырья на лабораторном центробежном реакторе БТ не превышает 5 кг/ч, так как дальнейшее увеличение расхода может привести к увеличению доли бемита и непрореагировавшего ГГ, с одной стороны за счет чрезмерного наслоения частиц на поверхности барабана, а с другой стороны из-за

возрастания количества отбираемого на эндотермическую реакцию тепла, которое может превысить доступную мощность ТЭНов.

4.2 Особенности процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа

Процесс ЦТА в опытно-промышленном и лабораторных реакторах в целом протекает аналогичным образом. Однако ввиду внесенных в конструкцию реактора изменений, а также из-за увеличенной на порядок производительности в процессе ЦТА, протекающем в опытно-промышленном реакторе, наблюдаются некоторые особенности в фазовом составе получаемого продукта ЦТА.

Так, при максимальной производительности реактора 50 кг/ч и температуре 820 К выделяется до 50 м³ пара в час. В результате в замкнутом объеме реактора создается повышенное, по сравнению с лабораторным центробежным реактором барабанного типа ЦЕФЛАР™, парциальное давление паров воды. В работе [102] приводятся данные которые указывают на то, что степень превращения ГГ в бемит при постоянном значении температуры обработки увеличивается вместе с ростом парциального давления паров воды. Парциальное давление паров воды в ходе процесса ЦТА на опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™ регулировали путем изменения диаметра диафрагмы, установленной в воздуховоде реактора при наработке образцов ЦТА-Б-2 и -3. При этом производительность вытяжной вентиляции оставалась на постоянном уровне (около 200 м³/ч). Было установлено, что увеличение диаметра диафрагмы и, как следствие, интенсивности отвода паров воды из зоны термической обработки ГГ приводит к снижению фазы бемита (таблица 4.4). При этом как и в случае с процессом ЦТА на лабораторном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™, на содержание фазы бемита можно также влиять путем изменения температуры (таблица 4.4, образец ЦТА-Б-4).

Таблица 4.4 – Свойства активного гидроксидоксид алюминия, получаемого на опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа

№ ЦТА-Б	G, кг/ч	Диаметр диафрагмы, мм	T, К	ГГ, %	Бемит, %	ППП, %	<i>n</i>	<i>z</i>
2	33	25	780	2,9	13,3	5,95	0,21	0,36
3		30		2,8	12,0	5,95	0,22	0,36
4	33	25	820	2,6	6,8	5,26	0,22	0,31
У		30	780	2,9	7,3	5,40	0,22	0,32

Подача сырья с разрывом струи в две точки ввода, расположенные диаметрально, на усовершенствованной модели центробежного реактора позволила снизить содержание бемита в получаемом продукте (образец ЦТА-У).

4.3 Физико-химические свойства активного гидроксидоксид алюминия

Частицы активного гидроксидоксид алюминия, как и исходный ГГ, являют собой округлые агломераты размером 2-170 мкм (рисунок 4.4), состоящие из кристаллитов различного размера, которые имеют почти правильную форму (рисунок 4.5).

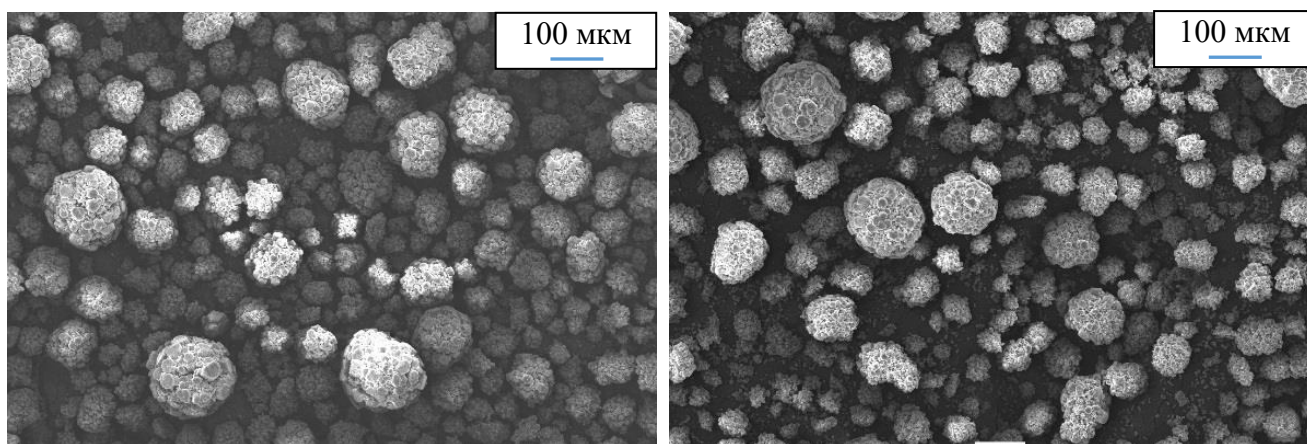


Рисунок 4.4 – Электронно-микроскопические снимки ГГ (слева) и активного гидроксидоксид алюминия (справа)

На поверхности частиц активного гидроксиоксида алюминия наблюдаются трещины щелевидной формы, которые у исходных частиц ГГ не обнаруживаются (рисунок 4.5).

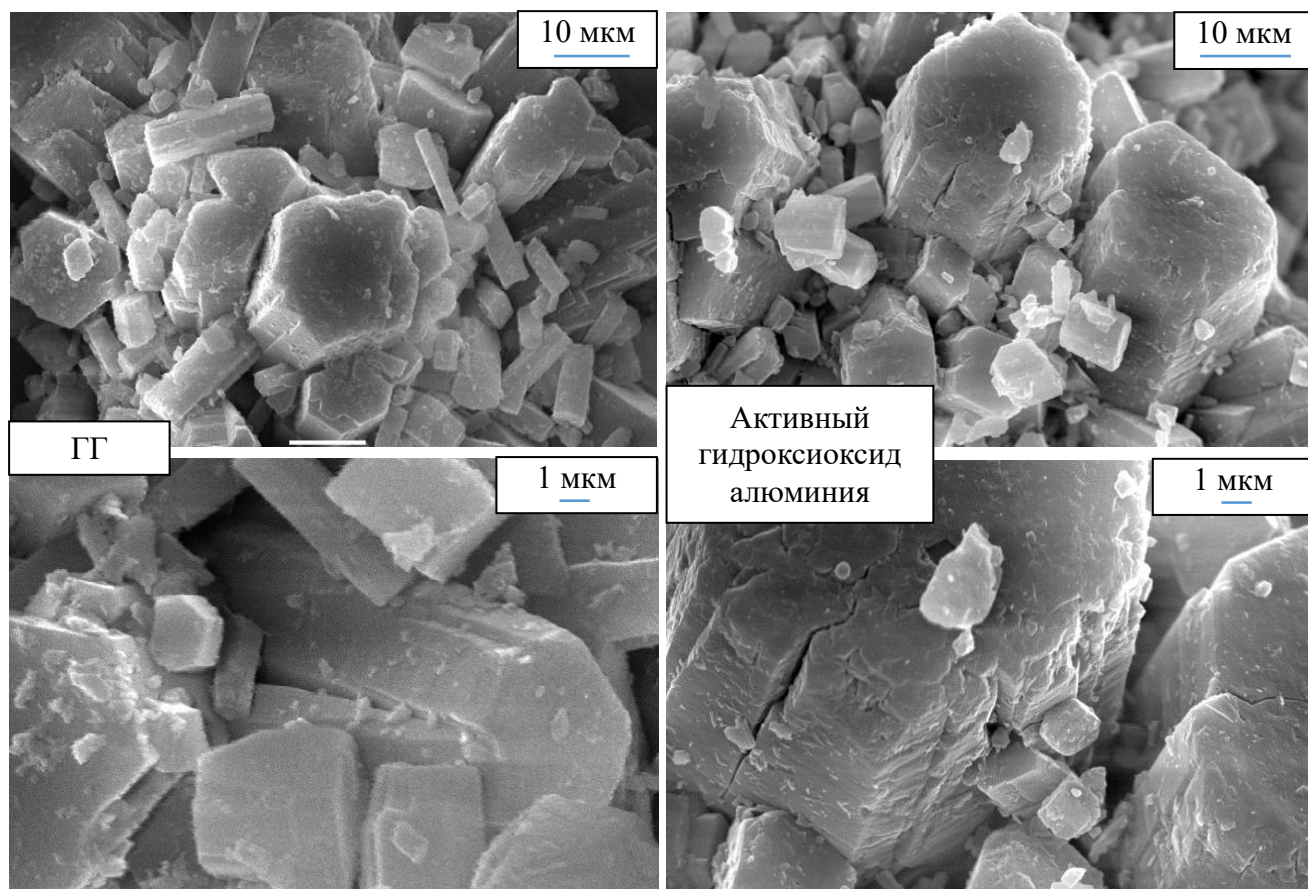


Рисунок 4.5 – Электронно-микроскопические снимки исходного ГГ (слева) и активного гидроксиоксида алюминия (справа)

По данным ПЭМ (рисунок 4.6) кристаллиты активного гидроксиоксида алюминия состоят из первичных частиц размером 2-5 нм и развитой системы микро- и мезопор, отсутствующих в кристаллитах исходного ГГ (рисунок 4.7).

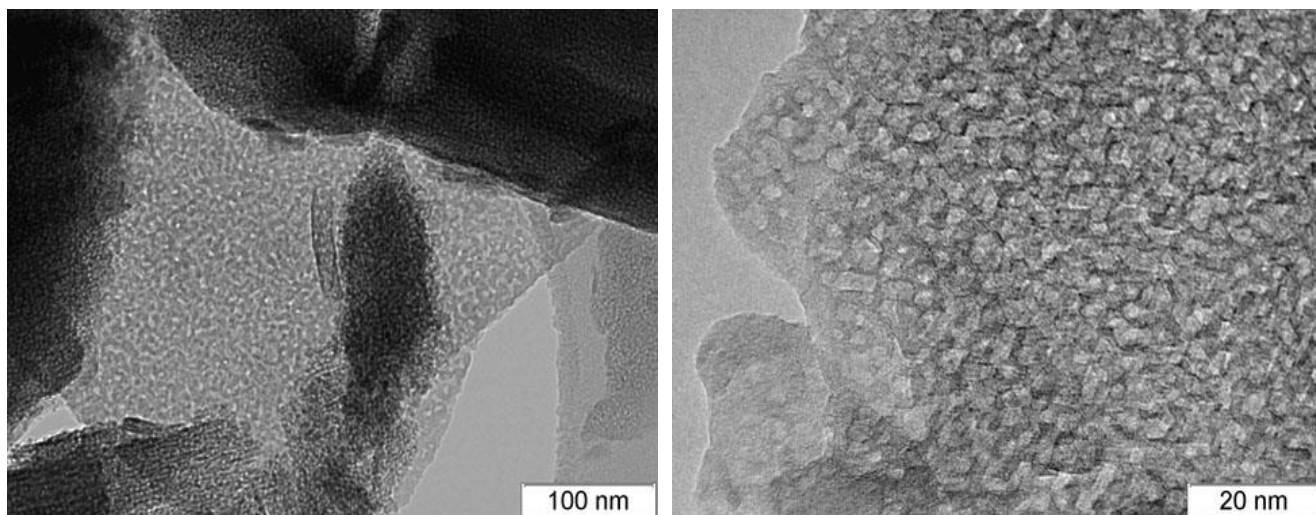


Рисунок 4.6 – Электронно-микроскопический снимок активного гидроксиоксида алюминия

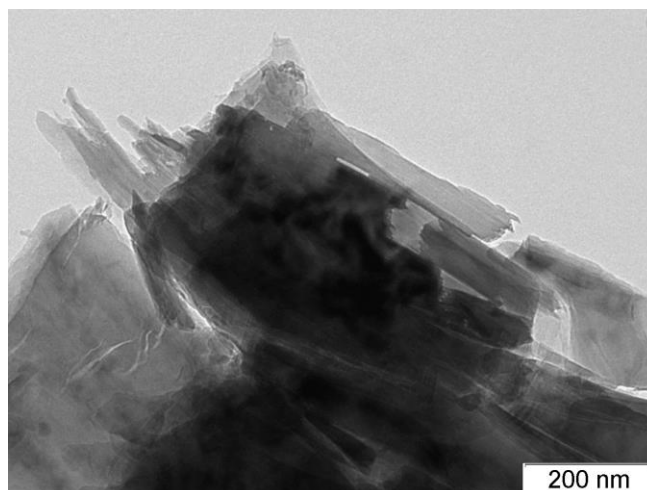


Рисунок 4.7 – Электронно-микроскопический снимок ГГ

На образование развитой системы микро- и мезопор также указывают данные, полученные посредством метода низкотемпературной десорбции азота (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Данные метода низкотемпературной десорбции азота для гидраргиллита и активного гидроксиоксида алюминия

Образец	Объем микропор (менее 2 нм, <i>t</i> -метод), см ³ /г	Объем мезопор (2-100 нм, ВЖН-метод), см ³ /г	S _{уд} , м ² /г
ГГ	0,00	0,00	0,4
Активный гидроксиоксид алюминия (ЛЦТА-2)	0,04	0,11	245,0

Объем мезопор (2-100 нм) у активного гидроксидоксид алюминия равняется 0,11 см³/г. По данным *t*-метода в активном гидроксидоксид алюминия также присутствуют микропоры размером менее 2 нм, объем которых составляет 0,04 см³/г. Величина удельной площади поверхности $S_{уд}$ продукта быстрой термической обработки ГГ дости 245 м²/г.

На рисунке 4.8 приведены кривые интегрального и дифференциального распределения объема пор по размеру пор для типичного активного гидроксидоксид алюминия (820 К), построенные по данным низкотемпературной десорбции азота (*VJH* метод).

Максимум на кривой дифференциального распределения объема пор по их размеру приходится на поры диаметром 4 нм, что сопоставимо с размерами первичных кристаллитов активного гидроксидоксид алюминия.

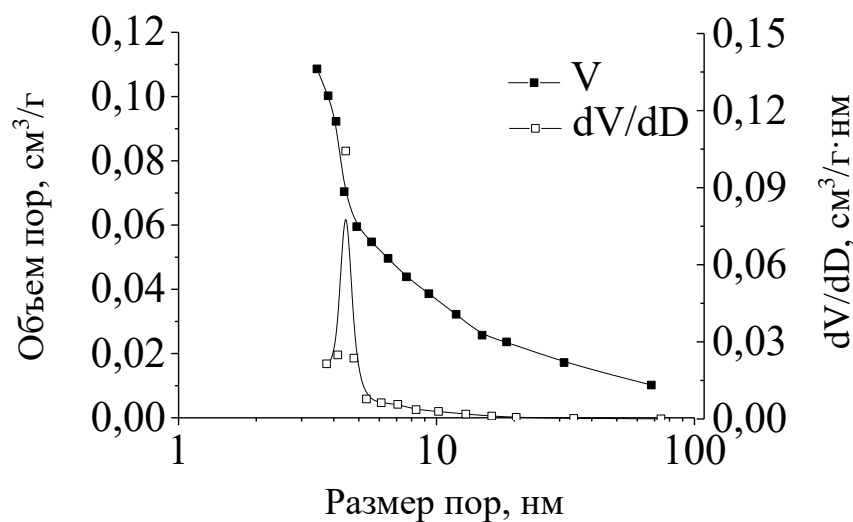


Рисунок 4.8 – Кривые распределения объёма пор по размеру пор активного гидроксидоксид алюминия

По данным ЯМР ²⁷Al, в гидраргиллите ионы Al(III) находятся в октаэдрической координации (рисунок 4.9, химический сдвиг 7,5 м.д.), а в таких оксидах алюминия как γ -, η -, и χ -Al₂O₃ еще и в тетраэдрической координации [103], которой соответствует сигнал с химическим сдвигом 63 м.д. При равновесном нагреве гидроксиды алюминия переходят в оксиды алюминия, при этом часть ионов Al(III) мигрирует из октаэдрической координации в

тетраэдрическую. На спектрах активного гидроксиоксида алюминия катионы алюминия помимо сигналов, соответствующих исходному гидраргиллиту и χ - Al_2O_3 , наблюдается промежуточный сигнал при химическом сдвиге 37 м.д., указывающий на наличие катионов Al в пятикоординированном состоянии [35].

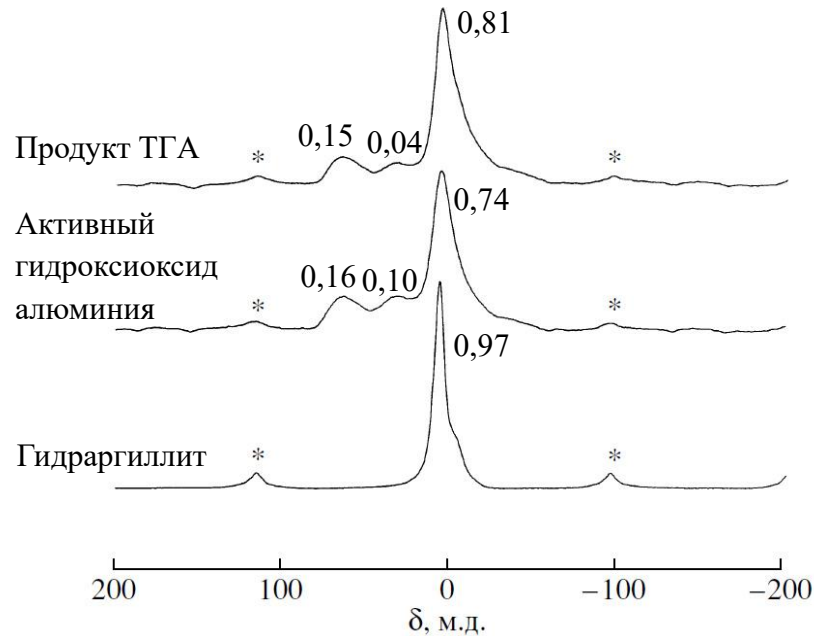


Рисунок 4.9 – Спектры ЯМР ^{27}Al гидраргиллита и продуктов его мгновенной термической обработки. * – боковые полосы от вращений образца

Соотношение интенсивностей тетраэдрического и октаэдрического пиков у активного гидроксиоксида алюминия меньше, чем у чистого χ - Al_2O_3 (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Данные ЯМР ^{27}Al анализа для гидраргиллита и продуктов на его основе, полученных при помощи термического разложения

Образец	$I_{\text{тетр}} / I_{\text{окт}}$	Координация ионов Al(III)		
		4 (63-68 м.д.)	5 (32-37 м.д.)	6 (3-8 м.д.)
ГГ	0	-	-	+
Активный гидроксид алюминия	0,22	+	+	+
ТГА	0,19	+	+	+
χ - Al_2O_3 [37]	0,4	+	-	+

То есть продукт быстрой термической обработки гидраргиллита, полученный в центробежном реакторе барабанного типа, находится в промежуточном состоянии между гидроксидом и оксидом алюминия.

По данным РФА содержание разупорядоченного χ подобного оксида алюминия в активном гидроксиде алюминия достигать 100% (рисунок 4.10). На присутствие разупорядоченного χ подобного оксида алюминия указывает наличие широкого гало в области $2\theta=67^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) [104] и отсутствие ярко выраженных пиков для других переходных форм оксида алюминия, прежде всего γ -, η - Al_2O_3 , которые можно наблюдать на соответствующих дифрактограммах [105].

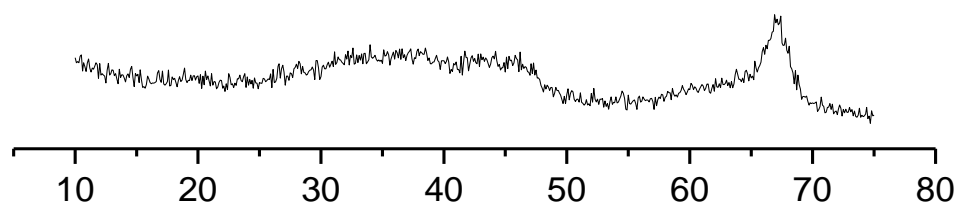


Рисунок 4.10 – Рентгеновская дифракционная картина ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$) продукта ЛЦТА-6

Следует заметить, что ранее в отечественной литературе χ подобный оксид алюминия относили к «рентгеноаморфной» фазе оксида алюминия [51].

На рисунке 4.11 показаны рентгеновские дифракционные картины образцов активного гидроксиде алюминия, ТГА (получен по промышленному способу ТХА) и чистого χ - Al_2O_3 . Как следует из данных РФА продукты, синтезированные путем быстрой термической обработки ГГ, кроме разупорядоченного χ подобного оксида алюминия могут содержать неразложившейся ГГ (в данном случае 5-7%) и небольшое количество бемита. Из рисунка 4.11 следует, что образцы активного гидроксиде алюминия и ТГА с точки зрения РФА достаточно идентичны.

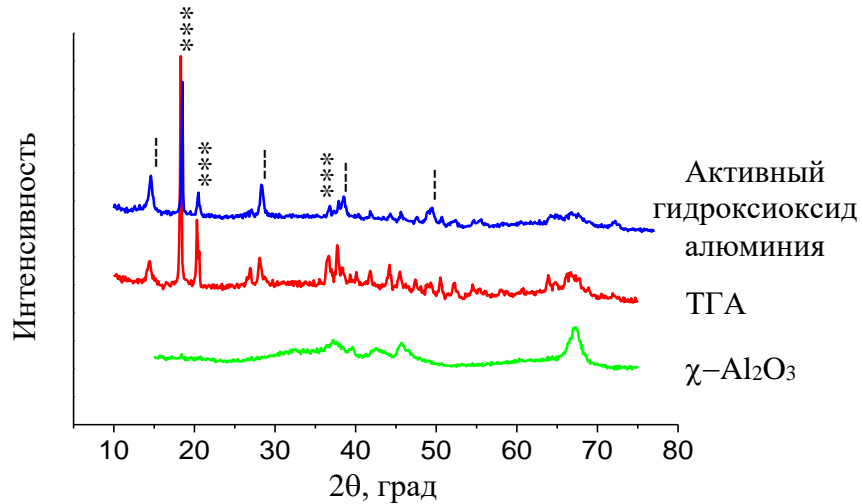


Рисунок 4.11 – Рентгеновские дифракционные картины ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$) образцов γ - Al_2O_3 , продукта ТХА ГГ (ТГА) и активного гидроксид алюминия. *** – пики гидраргиллита, --- – пики бемита

Сведения о растворимости (химической активности) в 20% растворе NaOH полученных на лабораторном центробежном реакторе барабанного типа образцов гидроксид алюминия приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Данные по растворимости в 20% растворе NaOH образцов активного гидроксид алюминия и исходного гидраргиллита

Образец ЛЦТА	T, К	ППП, %	3-z	$\langle n \rangle^1$	H_2O в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, мас. %	Всего Al^{3+} (г) в 1 г образца	Растворимость, г Al^{3+} /г образца	Растворимость, мас. %
8	800	5,3	0,32	0,24	4,0	0,501	0,285	56,8
2	820	4,7	0,28	0,22	3,7	0,504	0,276	54,7
4	790	6,1	0,37	0,26	4,4	0,497	0,270	54,2
12	780	6,5	0,39	0,27	4,6	0,495	0,269	52,4
13	840	4,3	0,26	0,19	3,2	0,506	0,240	47,5
14	700	19,6	1,38	0,33	5,5	0,426	0,165	38,8
15	870	3,0	0,18	0,17	2,9	0,513	0,189	36,9
16	860	2,9	0,17	0,16	2,8	0,514	0,154	30,0
ГГ	-	34,6		-	-	0,346	0,029	8,3

¹ – параметр n в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Как видно из данных, представленных в таблице 4.7, быстрая термическая обработка ГГ в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа

ЦЕФЛАР™ приводит к росту растворимости (химической активности) на один порядок по сравнению с исходным ГГ. Значение параметра « n », относящегося к основной фазе продукта быстрой термической обработки ГГ – разупорядоченному χ подобному оксиду алюминия – зависит от условий обработки.

На рисунке 4.12 представлена зависимость растворимости (химической активности) активного гидроксиоксида алюминия от количества воды, относящейся к основной фазе продукта – разупорядоченному χ подобному Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Регрессионная кривая химической активности проходит через максимум при содержании воды 4 мас. % и снижается при отклонении от этого значения как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения. Оптимальные значения содержания воды, при которых растворимость активного гидроксиоксида алюминия составляет не менее 50 мас. %, находятся в диапазоне 3,3-4,8 мас. % ($n=0,2-0,28$). Узость интервала обусловлена тем, что при более низком содержании воды продукт по своим свойствам приближается к $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при более высоком – к исходному гидраргиллиту.

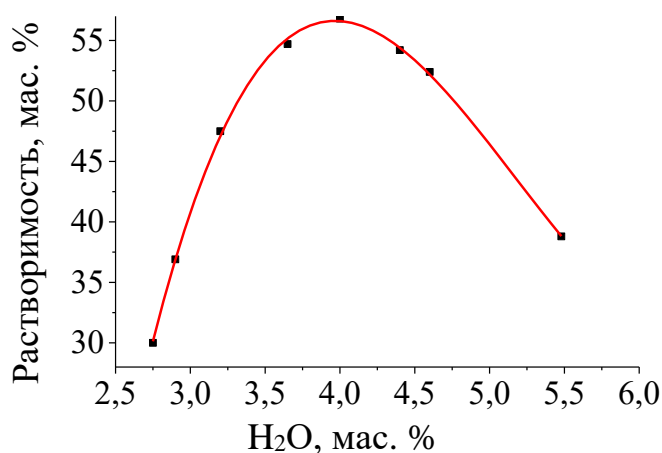


Рисунок 4.12 – Зависимость растворимости активного гидроксиоксида алюминия в 20% растворе NaOH от содержания воды в разупорядоченном χ подобном Al_2O_3

Получение продукта с высокой растворимостью (более 50 масс. %) в центробежных реакторах барабанного типа ведут при температуре 780-820 К.

Зависимости количества Al^{3+} , перешедшего в 20% раствор NaOH, от времени растворения (рисунок 4.13) указывают на то, что большая часть активного гидроксида алюминия и продукта ТГА растворяется в этих условиях за первые 15 минут. В целом способность к растворению у активного гидроксида алюминия превышает растворимость продукта ТГА, что можно связать с более высокой величиной удельной площади поверхности и, как следствие, большой дефектностью поверхности продукта, приводящей к более активному взаимодействию продукта с растворами электролитов.

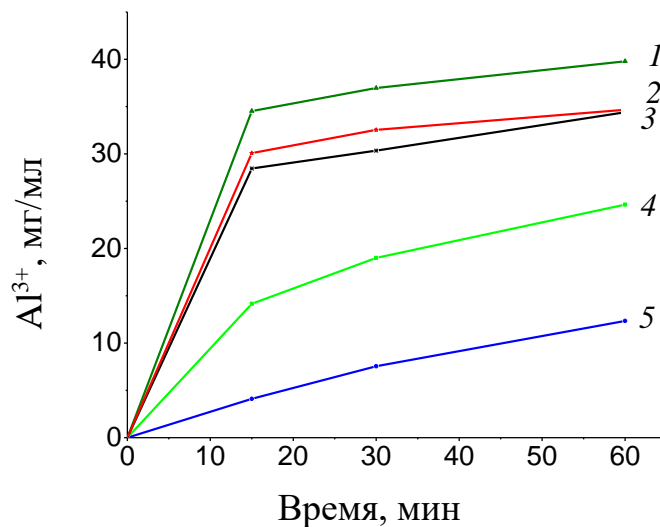


Рисунок 4.13 – Зависимость количества Al^{3+} , перешедшего в 20% раствор NaOH, от времени: 1,2 – активный гидроксид алюминия, 3 – продукт ТГА; 4 – псевдобемит, полученный методом осаждения [104], 5 – гидрагиллит

4.4 Последовательность твердофазных превращений активного гидроксида алюминия при его термической обработке до 1470 К

Известно, что продукт ТГА, полученный методом термохимической активации ГГ, кристаллизуется при термической обработке при 970 К в $\eta-Al_2O_3$ [49], а продукт активный гидроксид алюминия, полученный на раннем этапе разработки технологии ЦТА и содержащий 25% псевдобемита, в $\gamma-Al_2O_3$ [51]. Образование псевдобемита было связано с отсутствием отвода паров воды при наработке активного гидроксида алюминия в центробежном реакторе тарелочного типа ЦЕФЛАРTM и его частичной гидратацией собственными парами.

В связи с этим представляет интерес изучение последовательности твердофазных превращений активного гидроксидов алюминия, полученного в оптимальных условиях процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™.

В таблице 4.8 приведены сравнительные характеристики продуктов быстрой термической обработки ГГ, полученных различными способами. Образец ЦТА-Б-5 получен обработкой ГГ в опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™ (данная работа), «ЦТА-продукт» получен обработкой ГГ на центробежном реакторе тарелочного типа ЦЕФЛАР™ [51], и промышленный продукт ТГА получен обработкой ГГ в дымовых газах (ТХА ГГ) на Ачинском глиноземном комбинате. В целом можно отметить близость свойств активного гидроксидов алюминия, полученного из пикалевского ГГ в реакторах БТ и ТТ ЦЕФЛАР™ при различных температурах обработки, и их отличие от свойств продукта ТХА ГГ. Продукт ТХА ГГ характеризуется значительно меньшей величиной удельной поверхности и большим содержанием примесного натрия, что связано с исходным сырьем (продукт ТГА получают из ачинского ГГ, содержащего больше натрия).

Таблица 4.8 – Характеристики гидроксидов алюминия, полученных путём быстрой термической обработки гидраргиллита

Образец	Химический состав			Фазовый состав				S _{уд} , м ² /г
	Na ₂ O, %	Fe ₂ O ₃ , %	H ₂ O, моль/моль Al ₂ O ₃	ГГ	χ подобный Al ₂ O ₃	Бе	Пб	
ЦТА-Б-5	0,19	0,03	0,53	7	+	12,5	-	205
ЦТА-продукт [51]	0,19	0,03	0,75	-	+	-	25	165
ТГА [51]	0,30	0,05	1,01	5	+	5	-	90

1 – разупорядоченный χ подобный Al₂O₃

Фазовый состав оксидов, полученных прокаливанием продуктов быстрой термической обработки ГГ, представлен в таблице 4.9.

Согласно полученным данным (таблица 4.9) прокаливание активного гидроксиоксида алюминия, предварительно измельченного в шаровой мельнице до частиц размером 20 мкм (образец ЦТА-Б-5), при температуре 770 К в течение 6 часов приводит к появлению фазы γ - Al_2O_3 , что может быть следствием разложения содержащегося в образце ЦТА-Б-5 бемита.

Таблица 4.9 – Фазовый состав образцов, полученных путём прокаливания гидроксиоксидов алюминия

Т _{прокал} , К	ЦТА-Б-5		ЦТА-продукт [51]		Продукт ТГА [51]
	Фазовый состав	<i>a</i> , Å	Фазовый состав	<i>a</i> , Å	Фазовый состав
770	20% γ - Al_2O_3 + 80% χ подобный Al_2O_3	7,88 9	40% γ - Al_2O_3 + 60% рентгеноаморфный Al_2O_3	7,916	рентгеноаморфный Al_2O_3
970	45% γ - Al_2O_3 + 55% χ подобный Al_2O_3	7,90 7	60% γ - Al_2O_3 + 40% рентгеноаморфный Al_2O_3	7,913	25% η - Al_2O_3 + 75% рентгеноаморфный Al_2O_3
1170	54% γ - Al_2O_3 + 44% δ - Al_2O_3 +2% α - Al_2O_3	-	Плохо окристаллизованная δ - Al_2O_3	-	60% η - Al_2O_3 + 40% рентгеноаморфный Al_2O_3 , начало формирования θ - Al_2O_3
1370	27% θ - Al_2O_3 + 73% α - Al_2O_3	-	50% θ - Al_2O_3 + 50% α - Al_2O_3	-	~30% θ - + κ - Al_2O_3 + 65% α - Al_2O_3
1470	100% α - Al_2O_3	-	-	-	-

Повышение температуры прокаливания на 200 К приводит к образованию более окристаллизованного γ - Al_2O_3 , о чем свидетельствует симбатное увеличение интенсивностей линий на 37 и 45 градусах (рисунок 4.14). Формальный параметр *a* при этом приближается к параметру для «чистой» фазы γ - Al_2O_3 (7,915-7,920 Å) [106].

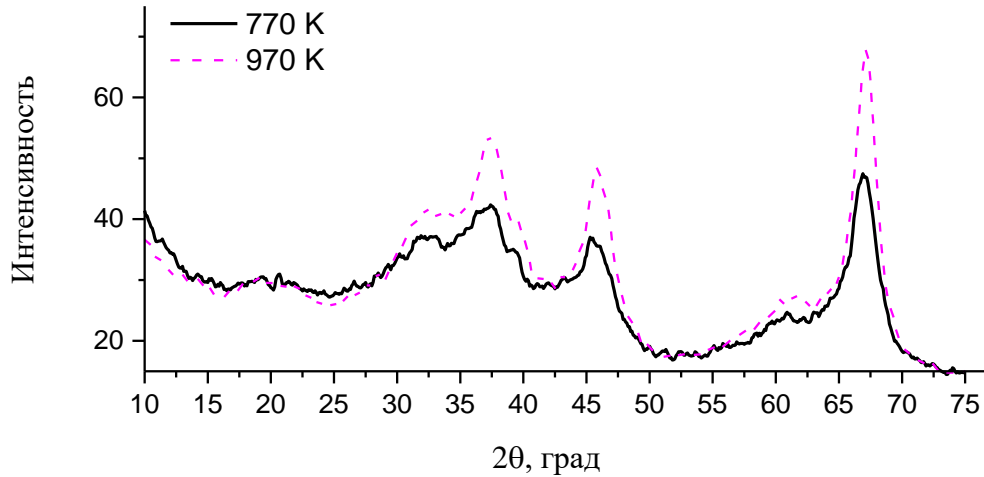


Рисунок 4.14 – Рентгеновские дифракционные картины образца ЦТА-Б-5, прокаленного при температуре 770 и 970 К

При дальнейшем повышении температуры прокаливания до 1170 К в образце в небольшом количестве (2%) начинает формироваться фаза α - Al_2O_3 (рисунок 4.15). За счет разупорядоченного χ подобного Al_2O_3 возрастает доля γ - Al_2O_3 до 54%, образуется δ - Al_2O_3 в количестве 44 мас. % (таблица 4.9).

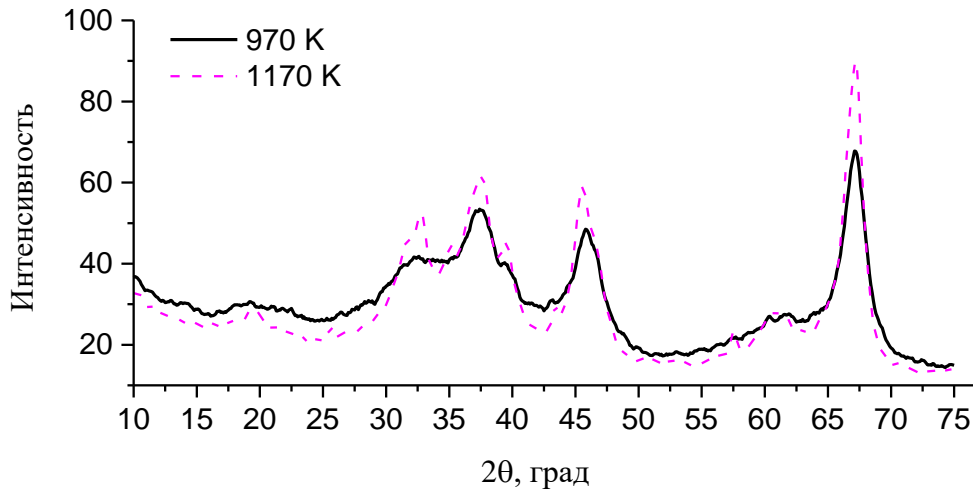


Рисунок 4.15 – Рентгеновские дифракционные картины образца ЦТА-Б-5, прокаленного при температуре 970 и 1170 К

При температуре 1370 К γ - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 переходят в θ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 (рисунок 4.16). Доля α - Al_2O_3 в образце возрастает до 73% (таблица 4.9).

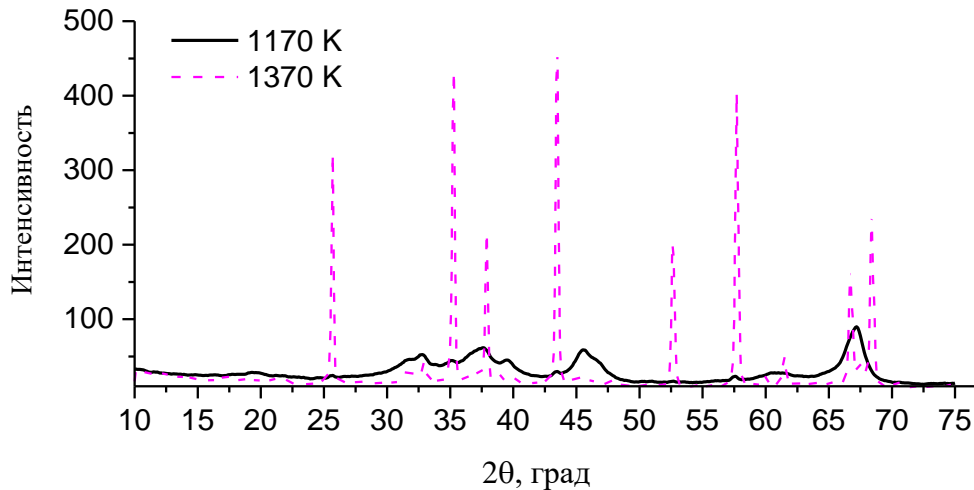


Рисунок 4.16 – Рентгеновские дифракционные картины образца ЦТА-Б-5, прокаленного при температуре 1170 и 1370 К

При температуре 1470 К из продукта ЦТА-Н-16 образуется 100% фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 4.17).

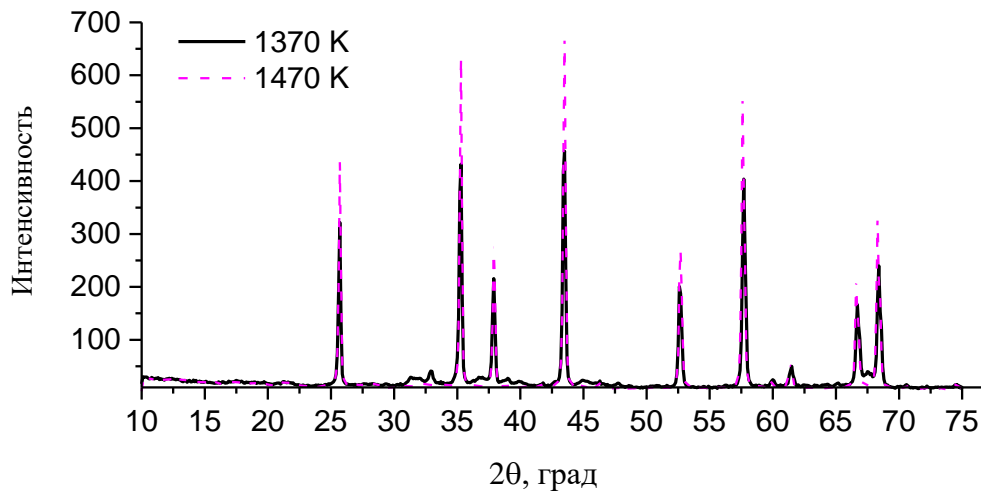


Рисунок 4.17 – Рентгеновские дифракционные картины образца ЦТА-Б-5, прокаленного при температуре 1370 и 1470 К

Сопоставление данных по термической обработке продукта ЦТА-Б-5 с результатами, полученными при термической обработке продукта ТГА и ЦТА (синтезирован в реакторе ТТ ЦЕФАРTM) в работе [51], указывают на то, что последовательность температурных превращений продукта ЦТА-Б-5 близка к «ЦТА-продукту», проанализированному в [51]. Различия носят лишь количественный характер и могут быть обусловлены условиями и точностью

экспериментов. Оба ряда фазовых превращений можно отнести к фазовым превращениям, свойственным гидроксидам бемитного ряда, различающихся, например, дисперсностью. Ряд превращений, наблюдаемый для продукта ТХА ГГ, можно отнести к ряду, характерному для байерита, поскольку в этом ряду фазовых переходов наблюдаются фазы $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, причем, фаза $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ не характерна для превращений «аморфного» гидроксида. Наличие фазы $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, по-видимому, вызвано разложением примеси неразложившегося ГГ. Не исключено, что наблюдаемые различные последовательности обусловлены различием в содержании остаточного количества воды в продуктах термической активации ГГ (различной степенью их дегидратации), что связано как с условиями процесса (повышенное парциальное давление паров воды), так и с различием в дисперсности исходных тригидроксилов алюминия. В пользу последнего заключения свидетельствует тот факт, что размер частиц исходного ачинского ГГ, из которого получен продукт ТГА, больше, чем у пикалевского ГГ, из которого получен активный гидроксид алюминия, на 10-20%. Возможно, что наиболее существенный фактор заключается в различии температур при наработке продуктов по технологиям ЦТА и ТГА. Если температуры наработки продуктов по технологии ЦТА в центробежных реакторах ТТ и БТ близки, то при обработке ГГ в токе дымовых газов температура на 100-200 К меньше.

Наблюдаемое более раннее формирование фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термообработке продукта ЦТА-Б-5, по-видимому, обусловлено меньшим размером частиц (частицы предварительно измельчены перед прокалкой) и более высокой степенью температурой процесса ЦТА.

Таким образом, установленная при термической обработке до 1470 К последовательность твердофазных превращений активного гидроксида алюминия, полученного в опытно-промышленном реакторе центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАРTM и измельченного в течение 6 часов на шаровой мельнице, соответствует последовательности превращений бемитов, а

наблюдаемые количественные различия могут быть обусловлены различиями в дисперсности ГГ и более высокой степенью дегидратации.

4.5 Сравнение характеристик активного гидроксиоксида алюминия с промышленными аналогами, получаемыми в потоке дымовых газов

На данный момент ведущим мировым производителем активного гидроксиоксида алюминия (торговое наименование FLR), получаемого путём быстрой термической обработки гидраргиллита в потоке горячих дымовых газов, является компания Axens (Франция). В России крупнейшим производителем термоактивированного гидроксиоксида алюминия (торговое наименование «продукт ТГА») по технологии, аналогичной компании Axens, считается ОАО «Ачинский глинозёмный комбинат».

Сравнение продуктов быстрой термической обработки гидраргиллита, полученных как в потоке дымовых газов, так в и центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™, показывает (таблица 4.10), что характеристики активного гидроксиоксида алюминия и FLR сопоставимы по величине удельной площади поверхности и суммарному объёму пор, при этом средний диаметр пор продукта FLR больше. Наименьший размер агломератов частиц наблюдается у продукта FLR, что связано с его дополнительным измельчением производителем перед термической обработкой гиббсита (гидраргиллита). Это делает затруднительным его использование в ряде технологий, например, приготовления катализаторов дегидрирования. Продукт ТГА существенно уступает продукту FLR и активному гидроксиоксиду алюминия по таким ключевым показателям как удельная площадь поверхности, суммарный объём пор, содержание примеси Na_2O , а также неразложившегося ГГ.

Таблица 4.10 – Характеристики активного гидроксиоксида алюминия, получаемого в центробежном реакторе барабанного типа, и промышленных аналогов, синтез которых ведут в потоке горячих дымовых газов

Показатель/продукт	ТГА (г. Ачинск)	FLR (Ахенс, Франция)	Активный гидроксиоксид алюминия
1. Внешний вид	Порошок белого цвета		
2. $S_{уд}$, м ² /г	170	230	245
3. Суммарный объем пор, см ³ /г	0,12	0,20	0,18
4. Средний размер пор, нм	2,2	4	3
5. Массовая доля потери массы при прокаливании при (900±20)°С, %	9,5-11,0	4,5-6,0	4,5-6,0
6. Массовая доля Al(OH) ₃ , %	12,0	0,0	следы
7. Массовая доля Na ₂ O, %	0,30	0,18	0,18
8. Средний диаметр агломератов частиц, мкм	88	11	80
9. Растворимость в NaOH, %	45	н.и.	55
10. Насыпная плотность, г/см ³	0,82	0,8	0,9

4.6 Сравнение энергоэффективности процессов быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежных реакторах и в потоке дымовых газов

Расход тепловой энергии в лабораторном центробежном реакторе БТ ЦЕФЛАР^{ТМ} на нагрев обрабатываемой частицы ГГ и химическую реакцию дегидратации был определен при помощи данных, регистрируемых регулятором температуры Термодат-17, по относительной мощности, подводимой к ТЭНам (рисунок 4.1).

Результаты обработки данных на примере образцов ЛЦТА-1-1 и -1-2 представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Потребляемая мощность ТЭНами и расход тепловой энергии на нагрев обрабатываемой частицы ГГ и химическую реакцию в ходе быстрой термической обработки гидраргиллита в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа

Стадия / Образец	Мощность ТЭНов, кВт		Расход энергии на участке наработки активного гидроксиоксида алюминия, кДж/г	
	Стадия стабилизации	Стадия дегидратации	Удельный	За вычетом тепловых потерь
ЛЦТА-1- 1	5,08	7,28	6,2	1,86
ЛЦТА-1- 2		7,56	5,4	1,82

Из таблицы 4.11 следует, что значительная часть теплоты, продуцируемой ТЭНами, идет на компенсацию тепловых потерь в окружающую среду при «холостом ходе» в то время, когда подача сырья не производится. Потребляемая мощность ТЭНов в данном режиме составляет – 5,08 кВт. После подачи исходного материала подводимая к ТЭНам мощность закономерно возрастает и начинает зависеть от расхода сырья. Так, при подаче в 4,3 кг/ч (образец ЛЦТА-1-1) подводимая к ТЭНам мощность на стадии наработки активного гидроксиоксида алюминия достигает 7,28 кВт (расход энергии 6,2 кДж/г), а при увеличении скорости подачи до 5 кг/ч (ЛЦТА-1-2) – 7,56 кВт (5,4 кДж/г).

Разница между подводимой к ТЭНам мощности на стадии стабилизации и на стадии наработки активного гидроксиоксида алюминия есть не что иное, как мощность, которая идет непосредственно на нагрев и термическую обработку ГГ.

Так, затраты энергии при наработке образцов ЛЦТА-1-1 и -1-2 равняются 1,8-1,9 кДж/г.

Расход энергии на процесс ЦТА в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа несколько больше, чем в случае термической обработки ГГ на центробежном реакторе тарельчатого типа [7,8], но меньше, чем для большинства

известных процессов термической обработки материалов в условиях сверхбыстрого нагрева.

Увеличенный расход энергии в лабораторном реакторе по сравнению с центробежным реактором тарельчатого типа обусловлен высокими теплопотерями в окружающую среду через патрубок 26 (рисунок 3.3), который служил для визуального контроля за процессом ЦТА. В ходе экспериментов на лабораторном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™ было приготовлено более 50 образцов активного гидроксиоксида алюминия суммарным весом более 500 кг. При этом реактор показал высокую эксплуатационную надежность – за все время его работы ни один из его элементов или механизмов не потребовал ремонта или замены.

Максимальная производительность реактора при обработке ГГ из-за высоких теплопотерь не превышала 5 кг/ч. Подводимая к ТЭНам мощность при расходе сырья 5 кг/ч достигала 80-90% от номинальной мощности установленных в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™ электронагревателей. Дальнейшее увеличение скорости подачи сырья приводило к ухудшению качества активного гидроксиоксида алюминия (снижению степени дегидратации, понижению удельной поверхности и т.д.).

Таким образом, путем анализа данных, полученных при помощи прибора Термодат, был установлен удельный расход энергии на нагрев обрабатываемой частицы ГГ и химическую реакцию в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™.

Стоит заметить, что несмотря на многолетнее использование процесса ТХА для получения термоактивированного гидроксиоксида алюминия удельные энергозатраты на процесс неизвестны. В то же время при ТХА ГГ в режиме пневмотранспорта на одном из действующих на территории РФ реакторе для быстрой термической обработки 150 кг/ч сжигают 50 м³ природного газа (при этом температура газа на выходе из топочной печи составляет 1200-1500 К).

Согласно [121] низшая теплота сгорания природного газа при стандартных условиях составляет 31,8 МДж/м³. Следовательно, на термическую обработку гидраргиллита в потоке горячих дымовых газов расходуется не менее 10,6 кДж/г ГГ.

Сравнение расхода энергии в реакторах ТХА и центробежных реакторах барабанного и тарелочного типа ЦЕФЛАРTM показывает (таблица 4.12), что процесс ЦТА значительно эффективнее, так как удельный расход энергии на процесс ЦТА с учетом всех потерь как минимум на 62% меньше по сравнению с известным расходом энергии только на нагрев воздуха в реакторе ТХА ГГ.

Таблица 4.12 – Характеристики процессов быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежных реакторах барабанного и тарелочного типа, и в потоке горячих дымовых газов

Процесс	Расход сырья, кг/ч	T, К	Время пребывания частиц в реакторе, с	Расход воздуха, м ³ /ч·кг	Затраты энергии, МДж/кг
ЦТА в барабанном реакторе	50 кг/ч	780-820	2-3	2	3,6 ¹
ЦТА в тарельчатом реакторе	40 кг/ч	770-1170	1-3	2	7,0 ¹
Активация в дымовых газах	150 кг/ч	1200-1500 ³	5-7 [37]	6-7	10,6 ²

1 – удельные энергозатраты

2 – расход энергии только на нагрев воздуха путём сжигания природного газа

3 – температура газа на выходе из топки

Превосходство процесса ЦТА в опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАРTM по сравнению с ТХА ГГ можно объяснить меньшими значениями рабочей температуры и меньшим расходом воздуха, так как в центробежных барабанных реакторах ЦЕФЛАРTM воздух используется только для удаления выделяющихся в ходе процесса ЦТА паров воды, а в реакторе ТХА

одно из основных назначений воздуха – организация движения частиц материала в режиме пневмотранспорта.

Эффективность процесса ЦТА в опытно-промышленном реакторе БТ ЦЕФЛАР™ по сравнению с реактором ТТ ЦЕФЛАР™ связана с особенностями конструкции реакторов. Так помимо неэффективности использования тарели из-за разрежения частиц, в реакторе ТТ тарель с нагревателями заключены в холодильнике реактора, что приводит к понижению температуры в зоне активации и необходимости в дополнительной компенсации тепловых потерь. В центробежном реакторе БТ ЦЕФЛАР™ зона охлаждения находится ниже зоны нагрева, а сами зоны отделены друг от друга конусом *12* (рисунок 3.6).

Выпуск активного гидроксиоксида алюминия на центробежных реакторах ЦЕФЛАР™ может быть особенно выгоден в малотоннажных производствах инновационной продукции для которых важна сырьевая независимость от более крупных поставщиков, но с менее качественной продукцией.

4.7 Применение процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежных реакторах барабанного типа и активного гидроксиоксида алюминия

Разработанный процесс быстрой термической обработки гидраргиллита в реакторе БТ ЦЕФЛАР™ позволяет получать высококачественный продукт с заранее заданными свойствами, необходимыми для различных приложений. Благодаря предварительной сушке ГГ и стабильным параметрам процесса воспроизводимость свойств активного гидроксиоксида алюминия находится на высоком уровне, что является критически важным при его дальнейшем использовании. Характеристики аналога - термоактивированного гидроксиоксида алюминия, полученного посредством промышленного процесса ТХА, из-за непостоянства влажности ГГ и особенностей технологического режима (длительный выход на режим, использование дымовых газов и др.) находятся в широких пределах. Непостоянство характеристик продукта ТХА ГГ и его

загрязненность продуктами сгорания топлив затрудняют его использование в научно-исследовательских работах, приводят к невоспроизводимости свойств, получаемых с использованием ТХА материалов, что осложняет их внедрение и использование в промышленности.

Благодаря тому, что центробежный реактор барабанного типа ЦЕФЛАР™ обеспечивает большую гибкость процесса термической обработки гидраргиллита, что позволяет оптимизировать условия процесса для получения продукта с необходимыми характеристиками из различного сырья, его применение представляет особый интерес в малотоннажных производствах.

Так, в 2013 году по результатам сравнительных исследований термоактивированных гидроксидов алюминия, представленных на отечественном рынке, активный гидроксид алюминия был выбран малым инновационным предприятием ООО «Кит-Строй СПб» (г. Санкт-Петербург) как сырье для получения микросферического полого корунда в высокотемпературном тепловом поле. Впоследствии для ООО «Кит-Строй СПб» был изготовлен усовершенствованный реактор барабанного типа ЦЕФЛАР™ для технологической линии получения этого инновационного продукта.

На основе активного гидроксиоксида алюминия и оптимизации условий его получения для различных приложений, в ИК СО РАН были разработаны новые катализаторы и сорбенты с улучшенными свойствами. Среди них:

- 1) высокоэффективные алюмооксидные осушители [107-111];
- 2) микросферический носитель для алюмохромового катализатора процесса дегидрирования [112,113];
- 3) катализатор дегидратации этанола в этилен [114];
- 4) улучшенный катализатор процесса Клауса [119].

4.7.1 Высокоэффективные алюмооксидные осушители, полученные с использованием активного гидроксиоксида алюминия

В 2009-2011 году в Институте катализа СО РАН были разработаны новые высокоэффективные алюмооксидные осушители на основе получаемого в центробежных реакторах барабанного типа активного гидроксиоксида алюминия [107-111]. Высокоэффективные осушители из активного гидроксиоксида алюминия получают либо в виде цилиндрических экструдатов методом экструзионного формования [107-110], либо в виде сфер методом дискового гранулирования [111].

Технология синтеза высокоэффективных алюмооксидных осушителей в виде цилиндрических экструдатов состоит из следующих стадий:

- 1) измельчение исходного гидроксиоксида алюминия;
- 2) гидратация в «мягких» условиях при температуре не выше 363 К измельченного гидроксиоксида алюминия в шаровой мельнице в растворе аммиака, либо в реакторе с мешалкой в растворе гидроксида натрия или азотной кислоты;
- 3) фильтрование;
- 4) сушка осадка;
- 5) пептизация осадка в смесителе с Z-образными лопастями азотной кислотой при величине кислотного модуля 0,1;
- 6) экструзионное формование путём продавливания пластичной массы через фильеру с диаметром отверстий 4 мм;
- 7) термическая обработка при температуре 690-820 К в потоке осушенного воздуха в течение 4 ч.

Согласно данным РФА в результате получают РФА осушители смешанного фазового состава $\eta + \chi + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающие высокой удельной площадью поверхности (до 400 м²/г по низкотемпературной адсорбции азота) и средним диаметром пор (включая микро- и мезопоры) до 3,5 нм. Статическая емкость адсорбентов по парам воды при относительной влажности 60% достигает 24,2 г

$\text{H}_2\text{O}/100$ г сорбента, а динамическая емкость (температура точки росы на выходе из адсорбера) – 8,2 г $\text{H}_2\text{O}/100$ г сорбента или 5,1 г H_2O в пересчете на 100 см^3 осушителя [107].

Получаемые из активного гидроксиоксида алюминия осушители, в отличие от синтезируемого по классической технологии переосаждения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладают более развитой поверхностью и характеризуются наличием микропор, а также было высокой механической прочностью на раздавливание по образующей.

Ресурсные испытания адсорбента показали, что минимальное значение температуры точки росы, достигаемые в ходе испытания высокоэффективных осушителей в динамических условиях, фактически не изменяется от цикла к циклу и достигают значения 214-215 К.

Динамическая емкость немодифицированных осушителей на основе байерита существенно превосходит динамическую емкость осушителей на основе псевдобемита [109].

Введение серной кислоты на стадии приготовления формуемой пасты, на основе гидроксидов алюминия, получаемых из активного гидроксиоксида алюминия путём его гидратации в растворах электролитов и содержащих байерит или псевдобемит, приводит к увеличению сорбционной ёмкости алюмооксидных осушителей, наиболее выраженному для образцов на основе псевдобемита [109]. Динамическая емкость таких осушителей возрастает до уровня, характерного для образцов на основе байерита (>5 г $\text{H}_2\text{O}/100$ см^3 для точки росы -40°C и времени контакта 1.5 с), а статическая – превосходит ее (повышение с 21.13 до 23.1 г $\text{H}_2\text{O}/100$ г). При этом изменяются фазовый состав и текстурные характеристики осушителей на основе псевдобемита, а на поверхности всех оксидов повышается брэнстедовская кислотность и формируются сильные льюисовские кислотные центры. При близких текстурных характеристиках осушителей наблюдается зависимость динамической емкости от кислотно-основных свойств поверхности [109].

Использование щелочных растворов NaOH и KOH на стадии приготовления формуемых паст на основе псевдобемитсодержащих гидроксидов, получаемых по технологии ЦТА, также позволяет приготовить прочные гранулы осушителей с высокими показателями статической и динамической емкости, соответствующими лучшим значениям, достигнутым ранее для осушителей на основе η -Al₂O₃ [110], на фоне увеличения среднего диаметра пор, снижения количества и силы льюисовских кислотных центров, появления новых суперсильных основных центров и увеличения суммарного количества основных центров различной силы.

В ряде случаев, использование гранул сферической формы может быть предпочтительнее из-за более низкого гидродинамического сопротивления слоя. Так, адсорбенты-осушители сферической формой гранул на основе активного гидроксиоксида алюминия обладают развитой пористой структурой, высокой удельной площадью поверхности (300-360 м²/г), прочностью на раздавливание и изготавливаются по экологически безопасной технологии дискового гранулирования, не содержащей сточных вод [111]. Осушители характеризуются высокой статической (до 23 г H₂O/100 г осушителя) и динамической емкостью (до 13 г H₂O/100 г осушителя) по парам воды. Технология изготовления сферических алюмооксидных осушителей включает в себя измельчение и последующее окатывание активного гидроксиоксида алюминия в дисковом грануляторе, термopаровую обработку, сушку и прокалку в токе осушенного воздуха при температуре 770-820 К.

На алюмооксидные осушители цилиндрической формы разработаны ТУ 2163-070-03533913-2011, лабораторной техникой регламент на приготовление опытных партий алюмооксидного осушителя КС-2 и Исходные данные для проектирования промышленного производства сорбента КС-2 мощностью 2500-3000 тонн в год.

4.7.2 Микросферический носитель для алюмохромового катализатора процесса дегидрирования

В ИК СО РАН разработан способ приготовления микросферического катализатора КДМ для процесса дегидрирования изобутана в кипящем слое [112,113] на основе активного гидроксидов алюминия. Данный катализатор призван заменить применяемый уже более 30 лет алюмохромовый катализатор ИМ-2201 в смеси с внедренным в 2000 году катализатором АОК-73-21 (производился до 2006 г). Последний катализатор не смог заменить катализатор ИМ-2201 из-за несовершенства его гидродинамических характеристик и, в значительной степени, из-за невоспроизводимости фазового состава носителя – термоактивированного гидроксидов алюминия производства Ачинского глиноземного комбината.

Для решения задачи усовершенствования микросферического катализатора марки АОК-73-21 в период с 2006 по 2011 г. в Институте катализа СО РАН совместно с ООО «НПК Синтез» (г. Барнаул) и катализаторным заводом ЗАО «Алтайлюминофор» (г. Яровое) был проведен цикл исследований, который привел к разработке нового катализатора КДМ на основе активного гидроксидов алюминия и его усовершенствованных модификаций.

Основные этапы разработки и промышленного внедрения катализатора КДМ:

2006 г. – отработка технологии приготовления носителя – активного гидроксидов алюминия на опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР и условий приготовления микросферического алюмохромового катализатора.

2007 г. – пуск модернизированной промышленной установки по технологии «ЦЕФЛАР» на ЗАО «Алтайлюминофор», наработка опытно-промышленных партий катализатора КДМ, промышленное испытание партий катализатора КДМ.

2008 г. по н.в. – промышленная эксплуатация катализатора КДМ в процессах дегидрирования изобутана (ООО «Тобольскнефтехим», ЗАО «Экоойл», ОАО «Каучук»).

На опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа проводился выбор оптимального исходного гидраргиллита, производимого БазэлЦемент-Пикалёво, Ачинским глинозёмным комбинатом и Богословским алюминиевым заводом, а также оптимизация структурных и текстурных характеристик активного гидроксиоксида алюминия, оптимальных для микросферического алюмохромового катализатора.

Принципиальная технологическая схема промышленного производства катализатора КДМ приведена на рисунке 4.18.

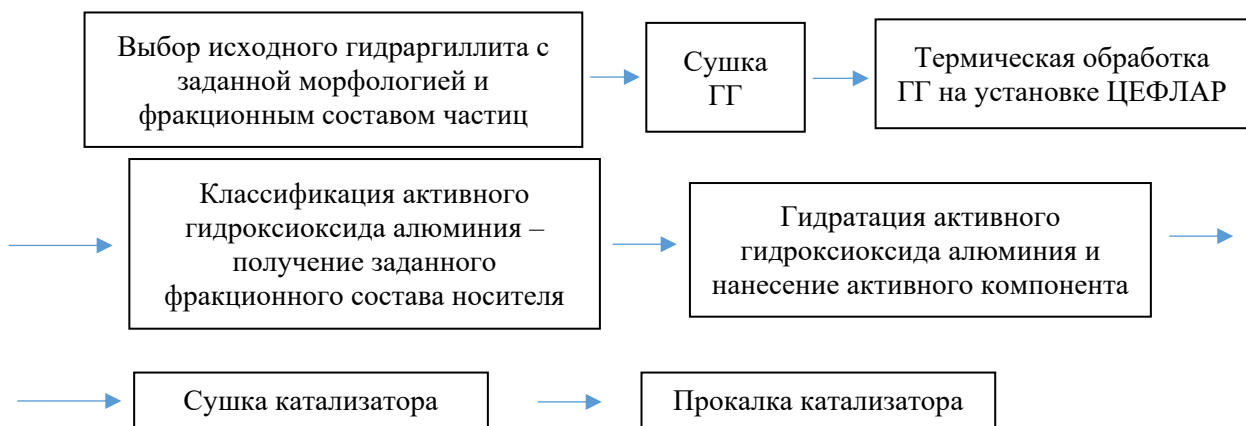


Рисунок 4.18 – Принципиальная технологическая схема получения катализатора КДМ

Было установлено, что носитель на основе активного гидроксиоксида алюминия позволяет получать активный компонент в высокодисперсном состоянии, обеспечивая, таким образом, высокую каталитическую активность катализатора [113]. Кроме того, носитель на основе активного гидроксиоксида алюминия обладает высокой термостабильностью, что позволяет получить более термостабильный катализатор. Высокая термостабильность данного катализатора привела к дополнительной возможности повысить селективность катализатора в

реакции дегидрирования на 3-5 масс. % без снижения выхода целевых олефинов при одновременном снижении выхода кокса за счет проведения термообработки катализатора при более высоких температурах, чем это сейчас принято на производствах катализатора данного типа.

В таблице 4.13 приведено сравнение каталитических свойств катализатора АОК-73-21 и катализатора КДМ, приготовленного на основе продукта ЦТА.

Таблица 4.13 – Каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана на лабораторной установке промышленных образцов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, приготовленных на основе активных гидроксиоксида алюминия

Образец	Исходное сырье	Прочность на истирание, %	Т, °С	Каталитические свойства		
				ВП*, масс. %	ВР*, масс. %	Х*, %
АОК-73-21	«флаш-продукт»	93	850	53.0	90.4	58,6
КДМ	Активный гидроксиоксид алюминия	95	850	57	90.5	63
			830	51.5	93.3	55,7

* ВП - выход олефина на пропущенный парафин, ВР – выход олефина на разложенный парафин (селективность), Х – конверсия парафина в стандартных условиях в реакторе с кипящим слоем катализатора при коротких циклах дегидрирования (10 мин) -регенерации (30 мин, 920 К)

Как видно из данных таблицы 4.13, использование активного гидроксиоксида алюминия, получаемого в центробежном реакторе барабанного типа, позволяет повысить выход олефина и конверсию парафина, и, что немаловажно при эксплуатации катализа в реакторе с кипящим слоем – прочность на истирание с 93 до 95%.

4.7.3 Катализатор дегидратации этанола в этилен

Производство катализаторов дегидратации этанола в этилен на основе активного гидроксиоксида алюминия, получаемого без переосаждения, по

экологически привлекательной технологии быстрой термической обработки представляет значительный интерес, в том числе коммерческий, поскольку такая технология более простая и менее затратная.

Однако, исследование промышленных образцов алюмооксидных катализаторов дегидратации этанола в этилен, например АОК-63-22, полученных по технологии быстрой термической обработки гидраргиллита в потоке дымовых газов, показало их недостаточную активность для коммерческого применения в процессе дегидратации этанола [115]. Активность таких катализаторов можно повысить путём оптимизации кислотных свойств за счёт уменьшения содержания щелочных металлов (Na) и/или кислотного модифицирования активной поверхности катализатора. Используемые для кислотного модифицирования соляная и серные кислоты из-за наличия на поверхности катализатора соответствующих ионов Cl^- и SO_4^- способствуют дезактивации катализатора [116-118], поэтому при разработке катализатора дегидратации на основе активного гидроксиоксида алюминия для предотвращения нежелательных эффектов от остаточных ионов модифицирующего кислотного агента, в том числе, применяли раствор азотной кислоты, которая разлагается без остатка на стадии термической обработки гидроксиоксида алюминия.

Технология синтеза катализатора дегидратации этанола в этилен [114], получаемого на основе активного гидроксиоксида алюминия, состоит из следующих стадий:

1. измельчение исходного гидроксиоксида алюминия;
2. гидратация в растворе азотной кислоты при температуре 348 К измельченного гидроксиоксида алюминия в реакторе с мешалкой;
3. фильтрование и отмывка осадка от примеси ионов натрия дистиллированной водой или разбавленным 0,3% раствором азотной кислоты;
4. сушка отмытого осадка;
5. пептизация осадка в смесителе с Z-образными лопастями растворами азотной или соляной кислот;

6. экструзионное формование путём продавливания пластичной массы через фильеру с диаметром отверстий 4 мм;

7. термическая обработка при температуре 823 К в потоке осушенного воздуха в течение 4 ч.

В таблице 4.14 приведены условия получения и текстурные характеристики катализаторов дегидратации этанола в этилен, полученных с использованием технологии ЦТА, а также образца сравнения, полученного по технологии переосаждения.

Таблица 4.14 – Условия получения и текстурные характеристики катализаторов дегидратации этанола в этилен

Образец	Приготовление		S _{уд} , м ² /Г	V _{пор} , см ³ /Г	Диаметр пор, нм
	отмывка	пептизация			
1	H ₂ O	HCl	311	0,35	4,5
2	H ₂ O	HNO ₃	208	0,35	6,7
3	HNO ₃	HCl	255	0,32	5,0
4	HNO ₃	HNO ₃	256	0,31	4,8
Образец сравнения ИК-ВГО-01	переосаждение		205	0,7	9,4

Как следует из данных, представленных в таблице 4.14 текстурные характеристики образцов, получаемых из активного гидроксиоксида алюминия и по технологии переосаждения, существенно отличаются.

Было установлено [114], что кислотнo-модифицированный алюмооксидный катализатор (образец № 2), полученный по технологии ЦТА и характеризующийся наименьшей суммарной концентрацией Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), в реакции дегидратации этанола в этилен превосходит по активности промышленные образцы при 370°С: катализатор АОК-63-22, полученный по технологии термоактивации гидраргиллита в потоке дымовых газов, и носитель катализатора ИК-ВГО-01, полученный по технологии переосаждения; можно полагать, что такой катализатор перспективен в целях практического применения (рисунок 4.19).

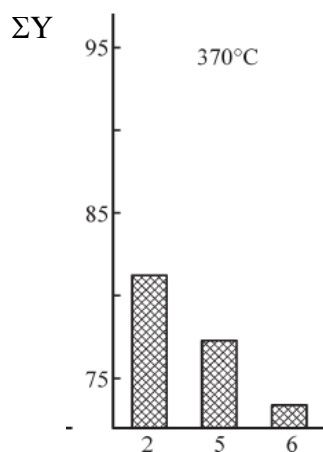


Рисунок 4.19 – Сравнение активности в дегидратации этанола кислотномодифицированного катализатора дегидратации этанола в этилен (образец № 2) и промышленных катализаторов, получаемых по технологиям переосаждения (образец № 5, носитель для катализатора ИК-ГО-01) и термоактивации (образец № 6 [2], катализатор АОК-63-22). ΣY — суммарный выход полезных продуктов (мол. %) [114]

Превосходство катализатора дегидратации этанола в этилен, получаемого по технологии ЦТА, связано с совокупностью условий получения катализатора, определяющих, по-видимому, дефектную природу поверхности оксида.

4.7.4 Улучшенный катализатор процесса Клауса

В 2011-2012 году в Институте катализа с использованием технологии ЦТА разработано новое поколение катализаторов процесса Клауса марки АК-НКЗ с оптимизированными пористой структурой и фазовым составом [119].

Путём быстрой термической обработки на опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа гидраргиллита, выпускаемого различными российскими предприятиями, было установлено, что наибольшее значение величины удельной площади поверхности у оксида алюминия наблюдается в том случае, если в качестве сырья для получения активного гидроксидоксид алюминия использовать технический гидрат глинозёма производства БазэлЦемент-Пикалёво. В этом случае значение $S_{уд}$ превышает

280 м²/г, что позволяет достичь величин $S_{уд}$ характерных для катализаторов, получаемых методом переосаждения или масло-капельного формования.

В результате использования активного гидроксидов алюминия и метода дискового гранулирования, а также путем введения специальных порообразующих добавок, возможно получение катализатора процесса Клауса с тридисперсной пористой структурой, состоящей из мезо-, макро- и ультрамакропор, который содержит в своем составе χ -Al₂O₃ и рентгеноаморфную фазу оксида алюминия в количестве 65-100% и γ -Al₂O₃.

На рисунке 4.20 приведены кривые выхода серы для различных катализаторов в зависимости от времени реакции ($2H_2S + SO_2 \leftrightarrow 3/nS_n + 2H_2O$), определенные на лабораторной установке в условиях, максимально приближенных к промышленному реактору (1,5 % об. H₂S, 0,75 % об + 30 % об. H₂O в гелии, температура – 493 К, время контакта – 0,2 с, фракция катализатора 4-5 мм).

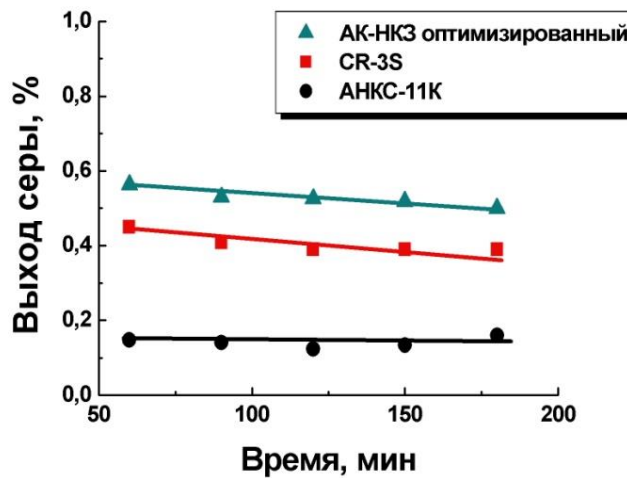


Рисунок 4.20 – Активность нового катализатора АК-НКЗ в сравнении с лучшими катализаторами получения газовой серы марки CR-3S (Axens) и АНКС-11К

Свойства катализаторов процесса Клауса приведены в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Свойства катализаторов процесса Клауса

Катализатор	Прочность, МПа	Насыпная плотность, г/см ³	$V_{\text{пор}3-10\text{нм}}$ / $V_{\text{пор}>1000\text{нм}}$, см ³ /г	Выход серы, %
АНКС-11К (ООО «НИАП- Катализатор»)	5	0.67	12.5	15
CR-3S (Axens, Франция)	7	0.71	2.3	46
АК-НКЗ оптимизированный	8	0.69	2.1	53

По совокупности параметров – низкая насыпная плотность (меньше 0,7 г/см³), достаточная прочность и высокая активность в реакции Клауса на реальном зерне катализатора с оптимизированной структурой превосходит промышленные аналоги.

Технология синтеза улучшенного катализатора процесса Клауса была внедрена на катализаторной фабрике ООО «НКЗ» (г. Новомичуринск).

Начиная с 2012 года выпущено и поставлено на предприятие ООО «Газпром добыча Астрахань» более 80 т катализатора процесса Клауса по технологии, разработанной ИК СО РАН.

4.8 Заключение к главе 4

В результате экспериментальных исследований было установлено влияние на физико-химические свойства получаемого продукта таких параметров процесса ЦТА как температура, частота вращения барабана и скорость подачи сырья.

Показано, что повышение температуры обработки сырья приводит к снижению доли кристаллических фаз неразложившегося ГГ и бемита, образующегося в результате гидротермальных условий в объеме наиболее крупных частиц исходного материала. Также снижаются потери массы при прокаливании и количество молей воды в так называемой «аморфной части» активного

гидроксиоксида алюминия (по данным РФА – разупорядоченном χ подобном оксиде алюминия), соответствующего химической формуле $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Увеличение частоты вращения барабана приводит к возрастанию степени дегидратации активного гидроксиоксида алюминия и снижению остаточного содержания конституционной воды в образцах. Регулирование скорости подачи сырья также влияет на физико-химические свойства образцов, полученных в центробежном реакторе барабанного типа. Увеличение скорости подачи снижает степень дегидратации, а повышение – увеличивает ее.

Установлены характеристики процесса ЦТА, необходимые для образования высокодисперсного активного гидроксиоксида алюминия с высокой растворимостью в растворе гидроксида натрия, в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа:

1. температура 780-820 К при скорости подачи сырья 5 кг/ч;
2. частота вращения барабана 80-95 об/мин;

, и в опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа:

3. температура 780-820 К при скорости подачи сырья 50 кг/ч;
4. частота вращения барабана 56-65 об/мин.

Как и случае с продуктом ТГА, получаемым в потоке дымовых газов в процессе термохимической активации гидраргиллита, активный гидроксиоксид алюминия:

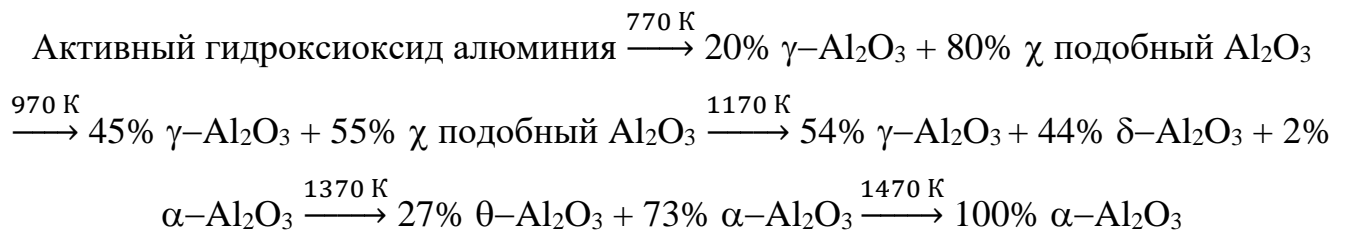
1. представляет собой псевдоморфозу по отношению к исходному гидраргиллиту;
2. обладает схожим фазовым составом;
3. имеет микро- и мезопоры, обуславливающие высокую удельную поверхность (до 250 м²/г);
4. по данным ЯМР ²⁷Al характеризуется атомами алюминия в 4, 5 и 6-ти координированном состоянии.

Величина растворимости активного гидроксиоксида алюминия определяется оптимальным содержанием воды, относящейся к основной фазе продукта –

разупорядоченному χ подобному оксиду алюминия Al_2O_3 . Наибольшие значения растворимости (выше 50 масс. %) наблюдается у продуктов, полученных при $T=780-820$ К и характеризующихся содержанием конституционной воды в диапазоне 3,3-4,8 мас. %. Узость интервала обусловлена тем, что при более низком содержании конституционной воды гидроксид алюминия по своим свойствам приближается к $\chi-Al_2O_3$, а при более высоком – к исходному гидраргиллиту. Содержание конституционной воды снижается при увеличении температуры и/или времени пребывания частиц на поверхности нагрева, и повышается при увеличении расхода сырья.

По сравнению с продуктом ТГА активный гидроксид алюминия, получаемый в центробежных реакторах, отличается более высокой растворимостью (химической активностью) и несколько повышенной способностью к гидратации в водных растворах [120].

По данным РФА определена последовательность твердофазных превращений активного гидроксид алюминия при его термической обработке до 1470 К:



Установленная последовательность температурных превращений активного гидроксид алюминия, полученного в опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™, соответствует последовательности превращений бемита, при этом $\alpha-Al_2O_3$ начинает формироваться при температуре на 200 К меньше, чем в случае с промышленным байеритоподобным термоактивированным гидроксидом алюминия.

Установлено, что значительная часть от подводимой к ТЭНам мощности в лабораторном реакторе барабанного типа расходуется на компенсацию тепловых потерь в окружающую среду, которые составляют до 6,2 кДж из расчёта на 1 г

гидраргиллита. Без учета тепловых потерь расход энергии на нагрев обрабатываемой частицы и химическую реакцию дегидратации достигает 1,8-1,9 кДж/г сырья.

Изменения, внесенные при масштабном переходе в конструкцию центробежного реактора барабанного типа, направленные в том числе на снижение расхода энергии на процесс ЦТА, показали свою высокую эффективность. Так, в результате улучшения теплоизоляции и размещения половины ТЭНов внутри барабана, были снижены суммарные затраты энергии на процесс ЦТА в 1,5-2 раза по сравнению с лабораторным реактором БТ ЦЕФЛАР™. Размеры барабана опытно-промышленного центробежного реактора определены с учетом необходимости свободного размещения с его внешней и внутренней стороны двух зона нагрева, суммарная мощность которых (50,4 кВт) должна обеспечивать термическую обработку 50 кг ГГ в час.

Выработано *второе условие* при выборе размеров барабана, согласно которому величина поверхностной плотности теплового потока при свободном размещении ТЭНов, как внутри, так и снаружи барабана, должна составлять 2,9 Вт/см² поверхности нагрева. Данная величина является предельной в случае генерации тепла обычными воздушными ТЭНами.

Разработан усовершенствованный реактор, в котором были устранены все недостатки, выявленные в ходе многолетней эксплуатации опытно-промышленного центробежного реактора барабанного типа ЦЕФЛАР™ в Научно-технологическом отделе прикладного катализа Института катализа. Реактор поставлен ООО «Кит-Строй СПб» для получения активного гидроксида алюминия, являющегося предшественников полых корундовых микросфер. Продукт, получаемый в усовершенствованном центробежном реакторе барабанного типа, признан наиболее подходящим для получения полых корундовых микросфер путём обработки в высокотемпературном тепловом потоке.

Показано, что технология ЦТА эффективнее используемого в промышленности способа получения активного гидроксида алюминия в токе

дымовых газов (ТХА процесс). Удельные затраты энергии на быструю термическую обработку в центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™ составляют 3,6 кДж/г ГГ, в то время как в реакторе ТХА только на нагрев воздуха расходуют 10,6 кДж из расчета на 1 г сырья.

Технология получения активного гидроксидов алюминия была освоена в Научно-технологическом отделе прикладного катализа ИК СО РАН, по результатам пилотирования разработаны следующие технологические документы:

- ТУ на активный гидроксид алюминия, ИК-02-76;
- Временный технологический регламент на производство активного гидроксидов алюминия (ИК-02-76).

В 2008 году за разработку установки ЦЕФЛАР™ Институт катализа СО РАН был награжден золотой медалью на VIII Московском международном салоне инноваций и инвестиций, который проходил на ВВЦ.

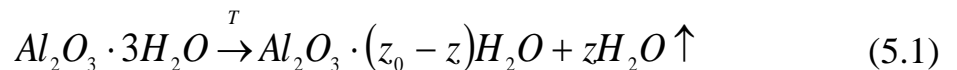
ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГИДРАРГИЛЛИТА

5.1 Модель теплового состояния частицы гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа

Многочисленные эксперименты по быстрой термической обработке ГГ в центробежных реакторах барабанного типа ЦЕФЛАР™ показали, что физико-химические свойства получаемого продукта зависят от температуры обработки и угловой скорости вращения барабана, которые определяют температуру частиц и время термообработки. Поэтому нами было подробно изучено тепловое состояние частиц гидраргиллита с учетом происходящих физических и химических процессов во время их быстрой термической обработки в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™.

Процесс центробежной термической активации гидраргиллита в реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™ можно разделить на следующие стадии:

- 1) нагрев частиц гидраргиллита, что приводит к протеканию химической реакции в соответствии с уравнением:



где T – температура частицы; $z_0=3$; z находится в диапазоне от 2 до 2,9 [104].

- 2) охлаждение активного гидроксидоксида алюминия в охладителе.

Затраты энергии на процесс ЦТА будут складываться из расходов на нагрев частицы Q_1 и непосредственно на термическую обработку частицы ГГ Q_2 . Суммарные затраты энергии составят $Q_3 = Q_1 + Q_2$.

При составлении математической модели не рассматривалось возможное протекание побочной химической реакции образования из ГГ хорошо окристаллизованного бемита ($AlOOH$), так как формирование последнего в значительных количествах наблюдалось лишь при определенных условиях

процесса ЦТА (низкая температура ТЭНов, крупные частицы исходного материала и др).

При описании теплового состояния порошка ГГ в центробежном реакторе БТ были приняты следующие допущения: а) исходный материал представляет собой монодисперсный порошок; б) порошок движется разреженным монослоем, так что взаимовлияние частиц можно не учитывать (приближение одиночной частицы); в) частицы имеют сферическую форму; г) температурная неравномерность по объему частиц незначительна; д) контактный теплоподвод к частице от стенки барабана пренебрежимо мал.

Изменение температуры одиночной частицы при нагревании и во время химической реакции, без учета теплопередачи за счет контакта частицы с гладкой стенкой реактора можно описать следующим уравнением:

$$m(t)C_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = F\alpha(T_{\text{возд}} - T) + F\varepsilon\sigma(T_{\text{бар}}^4 - T^4) - \Delta H_r w(t)\nu, \quad (5.2)$$

где T – температура частицы, К; t – время нагрева, с; $m(t)$ – масса частицы, кг; C_p – удельная теплоемкость частицы, Дж/кг·К; F – площадь поверхности частицы, м²; $T_{\text{возд}}$ – температура воздуха, К; $T_{\text{бар}}$ – температура барабана, К; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/м²·К; ε – приведенная степень черноты; σ – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/м²·К⁴. ΔH_r – тепловой эффект реакции (5.1), отнесенный к 1 молю продукта реакции – воде, Дж/моль Н₂О, $w(t)$ – скорость химической реакции, моль Н₂О/моль Al₂O₃·с; ν – количество Al₂O₃ в исходном образце, моль Al₂O₃.

Первый член правой части уравнения (5.2) обозначим как $Q_{\text{кон}}$, а второй как $Q_{\text{изл}}$. $Q_{\text{кон}}$ характеризует теплоподвод за счет конвекции от горячего воздуха к частице, в то время как $Q_{\text{изл}}$ – за счет теплового излучения, производимого нагретой поверхностью барабана. Третий член – теплота, которая расходуется на проведение эндотермической реакции в единицу времени.

На величину конвективного потока тепла, помимо разницы температур и площади поверхности частицы, влияет коэффициент теплоотдачи α , который определяется из следующего соотношения:

$$\alpha = \frac{Nu\lambda}{d}, \quad (5.3)$$

где d – диаметр частицы, м; λ – коэффициент теплопроводности воздуха, Вт/м·К; Nu – критерий Нуссельта.

Для одиночной сферической частицы в случае ламинарного режима ее обтекания воздухом Nu рассчитывается по формуле:

$$Nu = 2 + 0,644\sqrt{Re}\sqrt[3]{Pr} \quad [122], \quad (5.4)$$

где Re – критерий Рейнольдса; Pr – критерий Прандтля.

Критерий Рейнольдса определяется по формуле

$$Re = \frac{\rho_{возд} Vd}{\mu}, \quad (5.5)$$

где $\rho_{возд}$ – плотность воздуха, кг/м³; V – скорость движения частицы по поверхности барабана, м/с; μ – вязкость воздуха, Па·с.

Критерий Прандтля определяется по формуле

$$Pr = \frac{\mu C_{возд}}{\lambda}, \quad (5.6)$$

где $C_{возд}$ – теплоемкость воздуха, Дж·кг/К.

Таким образом, α зависит от скорости движения частицы по поверхности барабана. Скорость движения частицы по поверхности барабана, так же, как и время пребывания (продолжительность стадии нагрева и дегидратации), можно определить из уравнения движения частицы по внутренней поверхности вертикального вращающегося барабана.

5.2 Модель движения частицы по поверхности вертикального барабана

При рассмотрении микромодели контактного взаимодействия сферической частицы ГГ с поверхностью барабана принимали, что она движется в режиме скольжения, без качения, так как:

- 1) сферическая частица ГГ имеет несколько точек опоры (рисунок 4.4), что позволяет занимать ей устойчивое положение;
- 2) величина момента силы тяжести недостаточна для придания частице вращения.

В режиме скольжения на частицу ГГ действуют силы сухого трения $F_{c.m.}$, вязкого трения $F_{в.т.}$, реакции опоры F_p , тяжести F_m , а также центробежная сила F_u (рисунок 5.1).

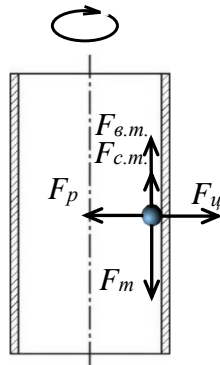


Рисунок 5.1 – Силы, действующие на частицу гидраргиллита при её движении вниз по внутренней поверхности вращающегося вертикального барабана

С учетом действующих сил, закон движения частицы по поверхности барабана описывает следующее уравнение:

$$m \frac{dV}{dt} = mg - km\omega^2 r - C \frac{\pi d^2}{4} \frac{\rho_{\text{возд}} V^2}{2}, \quad (5.7)$$

где g – ускорение свободного падения, м/с^2 ; k – коэффициент трения частицы о поверхность барабана; ω – угловая скорость вращения барабана, $\text{рад}\cdot\text{с}^{-1}$; r – внутренний радиус барабана, м ; C – коэффициент вязкого трения.

Первый член правой части уравнения (5.7) соответствует силе тяжести F_m , второй член – силе сухого трения $F_{c.m.}$, а третий – силе вязкого трения $F_{в.т.}$.

Значение коэффициента вязкого трения C зависит от режима обтекания частицы воздушной средой (ламинарный/турбулентный). Определим значение C для предельного случая, рассмотрев систему со свободно и равномерно падающей (осаждающейся) в атмосфере воздуха одиночной частицей ГГ. Очевидно, что при движении частицы вниз по поверхности вращающегося и расположенного вертикально барабана под дополнительным воздействием силы сухого трения и центробежной силы скорость движения будет меньше, и соответственно значение C меньше.

Предположим, что режим обтекания частицы диаметром 80 мкм (соответствует среднему размеру агломератов частиц порошка ГГ) при температуре воздуха 600 К является ламинарным ($Re < 1$). Тогда для расчета коэффициента вязкого трения C можно воспользоваться аппроксимационной формулой кривой Рэлея:

$$C = 24/Re \quad [94] \quad (5.8)$$

Условие равномерного движения при падении выполняется, когда зона стабилизации движения частицы несоизмеримо мала в сравнении с зоной осаждения [94]. В этом случае, закон равномерного движения частицы будет выполняться при равенстве следующих сил

$$F_m - F_A = F_{в.т.}, \quad (5.9)$$

или

$$\frac{\pi d^3}{6} (\rho_c - \rho_{возд}) g = C \frac{\pi d^2}{4} \rho_{возд} \frac{V^2}{2}, \quad (5.10)$$

где F_A – сила Архимеда, ρ_c – плотность частицы, кг/м³.

Тогда из (5.9) с учетом (5.8) получаем:

$$V = \frac{d^2 (\rho_c - \rho_{возд}) g}{18\mu} = 0,262 \text{ м/с} \quad (5.11)$$

При данной скорости осаждения значение Re будет составлять 0,825, а время, за которое частица диаметром 80 мкм пройдет путь 350 мм (соответствует высоте барабана лабораторного центробежного реактора), составит 1,34 с.

Таким образом установлено, что режим обтекания частицы воздухом для рассматриваемого случая действительно можно считать ламинарным.

Подтвердим справедливость ранее выдвинутого тезиса об условии равномерного падения частицы в атмосфере воздуха путем расчета продолжительности стадии стабилизации (времени релаксации). Известно, что при неустановившемся режиме обтекания частицы силы гидродинамического сопротивления будут отличны от сил, свойственных установившемуся режиму. Это объясняется тем, что, во-первых, вокруг частицы не сформирован профиль скоростей, при котором получены уравнения для стационарных условий обтеканий, во-вторых, это связано с изменением количества газа, обтекающего частицу [94].

При нестационарном обтекании на частицу, помимо силы тяжести и силы Архимеда, действует общая сила, которую можно представить в виде

$$P_E = P + P_m + P_B \quad [94], \quad (5.12)$$

где P – сила сопротивления при установившемся режиме обтекания; P_m – сила инерции присоединенной к частице массы жидкости (газа); P_B – нестационарная сила, вызванная формированием пограничного слоя (слоя Бассэ).

Для слабо нестационарных процессов силой Бассэ можно пренебречь [123].

Сила инерции присоединенной массы определяется уравнением

$$P_m = \frac{\pi d^3}{12} \rho_{\text{возд}} \frac{dV}{dt} \quad (5.13)$$

Запишем уравнение движения осаждающейся частицы с учетом (5.12):

$$\frac{\pi d^3}{6} \rho_{\text{ч}} \frac{dV}{dt} = \frac{\pi d^3}{6} (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{возд}}) - \frac{\pi d^3}{12} \rho_{\text{возд}} \frac{dV}{dt} - C \frac{\pi d^2}{4} \frac{\rho_{\text{возд}} V^2}{2} \quad (5.14)$$

Решение данного уравнения [92] дает следующее значения для времени релаксации:

$$t_p \equiv \frac{d^2 (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{возд}} / 2)}{18 \mu} \quad (5.15)$$

Для частицы диаметром 80 мкм при температуре воздуха 600 К время релаксации t_p составит 0,026 с. Таким образом, общее время осаждения 1,34 с,

определенное ранее, на 2 порядка превышает время релаксации, а, следовательно, инерционной составляющей в уравнении движения частицы можно пренебречь. То есть, осаждение частицы действительно происходит при постоянной скорости (режим равномерного движения) и расчеты (5.9) – (5.11) верны.

Вместе с тем, значение коэффициента вязкого трения (5.8) справедливо в случае движения частицы, когда влияние стенок на нее пренебрежимо мало.

Для оценки изменения коэффициента вязкого трения C при равномерном движении частицы по поверхности барабана было изучено движение модельной частицы в контакте со стенкой. Для этого в пластмассовую емкость с охлажденным до 283 К 50% раствором глицерина погружали стальной шарик диаметром 7 мм, который под действием находящегося за пределами емкости груза весом 2 г совершал поступательное движение вверх по наклонной опорной плоскости (рисунок 2.1). Опорная плоскость представляла собой линейку с ценой деления шкалы 1 мм, размещенную под углом 56° , 57° и 60° по отношению к горизонту.

Уравнение движения сферической частицы ГГ по наклоненной поверхности под действием постоянной силы F в соответствии с рисунком 2.1 будет выглядеть следующим образом

$$m \frac{dV}{dt} = F - \sin(\alpha) \left(F_m - F_{apx} \right) - \cos(\alpha) k \left(F_m - F_{apx} \right) - C \frac{\pi d^2}{4} \frac{\rho_{ж} V^2}{2}, \quad (5.16)$$

где k – коэффициент сухого трения.

Движение шарика фиксировали при помощи цифровой видеокамеры. Видеозаписи обрабатывали в видеоредакторе Sony Vegas Movie Studio. Полученный массив данных, содержащий информацию о положении шарика на шкале линейки в зависимости от времени, обрабатывали в программе MathCAD по методу наименьших квадратов. В результате расчетов получили, что при равномерном движении пройденное шариком за время t расстояние при угле, равном 60° , описывается уравнением $x(t) = 0,0306t - 0,00204$, при угле 57° – $x(t) = 0,0309t - 0,0024$, а при угле 56° – $x(t) = 0,0315t - 0,0025$. Определение в

MathCAD скорости равномерного движения шарика, критерия Re и коэффициента C для трех углов наклона линейки позволило определить $C(\text{Re})$ как:

$$C = \frac{24}{\text{Re}} + 6 \quad (5.17)$$

Путем численного решения уравнения (5.7) с использованием (5.17) было установлено, что полученная поправка к коэффициенту вязкого сопротивления не приводит к заметному изменению скорости движения частицы при малых значениях Re, поэтому с целью упрощения для дальнейших расчетов влиянием стенки на величину C можно пренебречь и использовать формулу (5.8).

Интегрирование дифференциального уравнения (5.7) с начальным условием: $t=0, V_0=V(0)=0$ и дальнейшие математические преобразования дают следующее выражение для скорости движения частицы по поверхности барабана в зависимости от времени:

$$V(t) = (g - k\omega^2 r) \frac{[\exp(bt) - 1]}{b}, \quad (5.18)$$

где $b = -\frac{18\mu}{\rho_c d^2}$.

На рисунке 5.2 приведены графики зависимости скоростей движения частиц ГГ различного диаметра от времени при ω барабана 9 и 13 рад·с⁻¹ (86 и 125 об/мин).

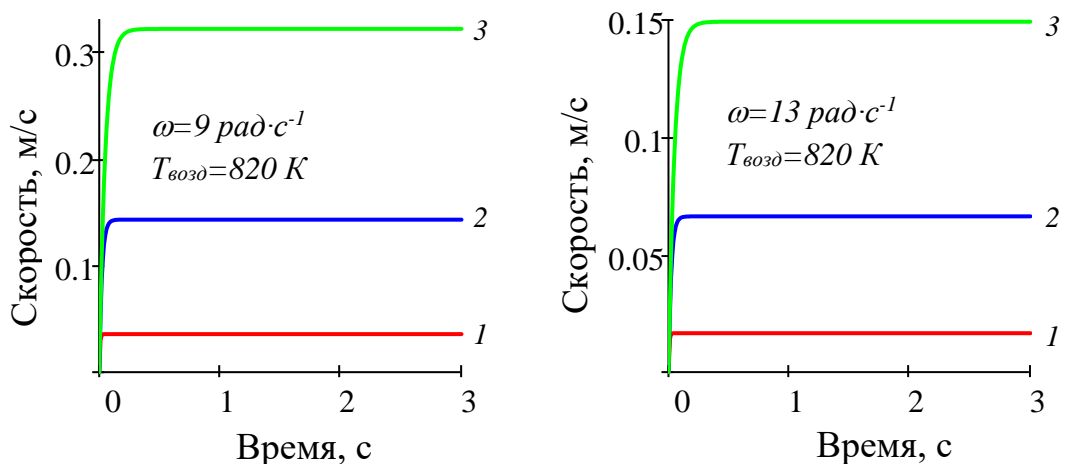


Рисунок 5.2 – Зависимость скорости движения частицы гидраргиллита от времени при разных значениях угловой скорости и диаметра частиц.

1 – $d=40$ мкм, 2 – $d=80$ мкм, 3 – $d=120$ мкм

На зависимостях можно выделить два участка: короткий участок, на котором скорость быстро увеличивается, и продолжительный участок равномерного движения. Из рисунка 5.2 следует, что скорость частиц тем выше, чем больше их диаметр и чем меньше угловая скорость вращения барабана.

Повышение вязкости воздуха с увеличением температуры обуславливает повышение коэффициента вязкого сопротивления, что приводит к снижению скорости движения частиц по поверхности барабана (рисунок 5.3). Так, при увеличении температуры воздуха с 293 К до 973 К скорость движения частицы размером 80 мкм уменьшается более чем в два раза – с 0,30 м/с до 0,13 м/с.

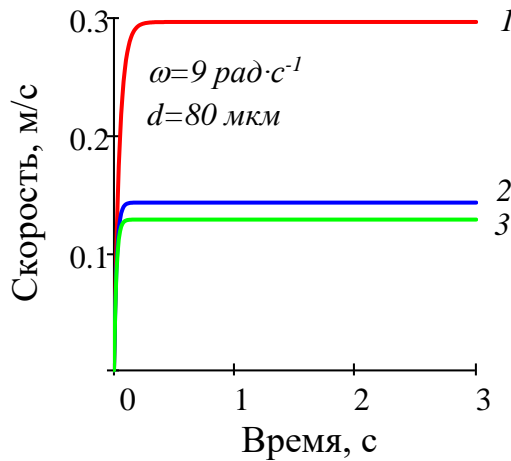


Рисунок 5.3 – Зависимость скорости движения частицы гидрагиллита от времени при разных различных значениях температуры воздуха. 1 – $T_{\text{возд}}=293 \text{ К}$, 2 – $T_{\text{возд}}=820 \text{ К}$, 3 – $T_{\text{возд}}=973 \text{ К}$

Увеличение скорости вращения приводит к увеличению силы сухого трения, в то время как сила вязкого трения уменьшается (рисунок 5.4).

Суммарное значение сил трения неизменно и равно силе тяжести, что обеспечивает равномерное движение частиц гидрагиллита по поверхности барабана.

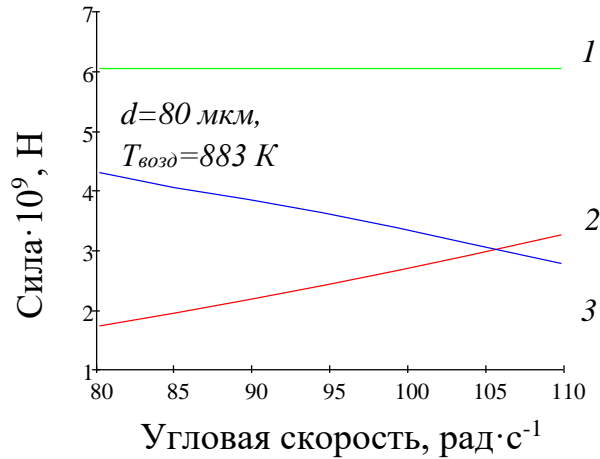


Рисунок 5.4 – Зависимости действующих на частицу гидраргиллита сил от угловой скорости вращения барабана. 1 – сила тяжести, 2 – сила сухого трения, 3 – сила вязкого трения.

Интегрирование уравнения (5.18) с начальным условием: $t=0, X_0=X(0)=0$ дает следующее выражение для величины пройденного частицей пути вертикально вниз по поверхности барабана в зависимости от времени:

$$X(t) = (g - k\omega^2 r) \frac{[-\exp(bt) + bt + 1]}{b^2} \quad (5.19)$$

На рисунке 5.5 приведены графики зависимости величины пройденного частицей пути вертикально вниз по поверхности барабана частиц ГГ различного диаметра от времени при ω барабана 9 с^{-1} и $T_{\text{возд}}=820 \text{ К}$.

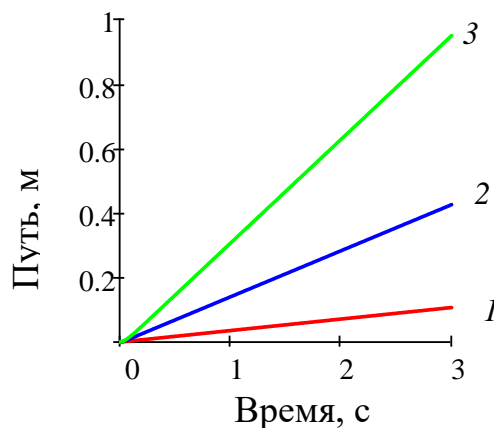


Рисунок 5.5 – Зависимость пройденного вертикально вниз частицей пути по поверхности барабана от времени при разных d и $T_{\text{возд}}=820 \text{ К}$. 1 – $d=40$ мкм, 2 – $d=80$ мкм, 3 – $d=120$ мкм

Расчетное время пребывания на поверхности барабана определяли в программе MathCAD исходя из равномерной скорости движения частицы и длины пройденного пути равной 0,35 м ($t=S/V$). Равномерную скорость движения частицы рассчитывали по уравнению (5.18) при времени \gg времени, когда производная (5.18) по времени становилась равной нулю, т.е. при отсутствии ускорения. Результаты по определению времени пребывания частиц на поверхности барабана (таблица 5.1) в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными (глава 3, таблица 3.1), что может свидетельствовать в пользу принятой модели движения частиц и сделанных допущений.

Таблица 5.1 – Расчетное время пребывания частиц гидраргиллита на поверхности барабана лабораторного реактора в зависимости от температуры воздуха и угловой скорости вращения барабана

Диаметр частицы, мкм	Время пребывания, с			
	8,4 рад·с ⁻¹		0 рад·с ⁻¹	
	293 К	820 К	293 К	820 К
80,5 ¹	1,09	2,27	0,78	1,62
82 ²	1,05	2,19	0,75	1,56
98 ³	0,74	1,53	0,53	1,09

1 – соответствует среднеарифметическому диаметру частиц диаметром 71-90 мкм;

2 – соответствует медианному размеру частиц нерассеянной фракции;

3 – соответствует среднеарифметическому диаметру частиц диаметром 90-106 мкм.

Как уже упоминалось выше, время пребывания частиц на поверхности барабана можно регулировать путём изменения температуры и частоты вращения барабана (величины центробежной силы). В таблице 5.2 приведены данные по времени пребывания частицы диаметром 80 мкм на поверхности вертикального вращающегося барабана и величине центробежной силы при оптимальных значениях частоты вращения барабана лабораторного реактора, определённых ранее, – 80-95 об/мин и температуре процесса 780-820 К. Из полученных путём расчёта модели движения частицы по поверхности барабана данных следует, что

время пребывания частицы диаметром 80 мкм находится в диапазоне от 2,3 до 2,7 с, а величина центробежной силы, действующей на частицу, при этом составляет – 4,4-6,2 нН. Таким образом, полученные данные позволяют сформулировать *третье условие* при выборе размеров барабана, которое определяет необходимое время пребывания частиц средним диаметром 80 мкм на поверхности барабана (2,3-2,7 с) при температуре процесса 780-820 К и величине центробежной силы 4,4-6,2 нН.

Таблица 5.2 – Данные по времени пребывания частицы диаметром 80 мкм на поверхности барабана при оптимальных значениях температуры процесса и частоты вращения барабана

Температура/ частота вращения барабана	80 об/мин (8,4 рад·с ⁻¹)		90 об/мин (9,4 рад·с ⁻¹)		95 об/мин (10 рад·с ⁻¹)	
	τ_n , с	$F_{ц}$, нН	τ_n , с	$F_{ц}$, нН	τ_n , с	$F_{ц}$, нН
780 К	- ¹	-	2,51 (ЛЦТА-10-12)	5,48	-	-
800 К	2,25 (ЛЦТА-7)	4,35	2,55 (ЛЦТА-8)	5,48	2,73 (ЛЦТА-9)	6,17
820 К	2,32 (ЛЦТА-2)	4,35	-	-	-	-

1 – при данных условиях эксперимент не проводился, либо не наблюдалось образование активного гидроксида алюминия с высокой растворимостью в электролитах (выше 50 мас. %)

Увеличение частоты вращения барабана выше 95 об/мин нецелесообразно, так как в этом случае возрастает время пребывания частиц на поверхности нагрева до таких величин, при которых будет существенно нарушаться первое правило при выборе размеров барабана – движение частиц должно осуществляться в виде монослоя.

5.3 Расчет параметров модели теплового состояния частицы гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа

5.3.1 Расчет коэффициента теплоотдачи на стадии нагрева и химической реакции

Значения коэффициента теплоотдачи α , вычисленные по (5.3) с учетом значений скорости равномерного движения частицы при температуре процесса 780-820 К и частоте вращения барабана 80-95 об/мин приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Значения параметров моделей движения и конвективного теплообмена для частицы гидраргиллита диаметром 80 мкм

$T_{возд}, K$	Угловая частота вращения барабана, рад·с ⁻¹	Скорость равномерного движения, м/с	Re	Nu	α , Вт/м ² ·К
780	9,4	0,141	0,14	2,21	1597
800	8,4	0,154	0,15	2,22	1628
	10,0	0,128	0,12	2,20	1614
820	8,4	0,152	0,14	2,21	1650

Значения коэффициента теплоотдачи в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа превышают на три порядка α , используемый в работе [85] при расчете тепловой модели термического разложения частицы ГГ. При этом следует заметить, что в работе [85] из-за низкого значения α разложение частицы ГГ начиналось лишь спустя несколько секунд с момента начала её нагрева.

5.3.2 Расчет зависимости температуры частицы от времени на стадии нагрева и химической реакции

Известно, что дегидратация гидраргиллита относится к химическим реакциям первого порядка [57, 85]. Несмотря на то, что реакция хорошо известна, кинетические корреляции, представленные в литературе для различных температурных интервалов и механизмов протекания разложения ГГ, сильно отличаются друг от друга. Например, эффективная энергия активации,

рассчитанная в различных работах, находится в диапазоне от 14 до 272 кДж/моль [48,57,85,102,124,125].

Наиболее близкий к ЦТА процесс исследуется в работе [57], когда термическую активацию ГГ проводят в токе воздуха при температуре от 883 до 943 К и времени пребывания частиц в реакторе «пневмотранспорта» менее 1 с.

Скорость реакции $w(t) = \frac{dz}{dt}$ описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dz}{dt} = k(z_0 - z) \quad [57], \quad (5.20)$$

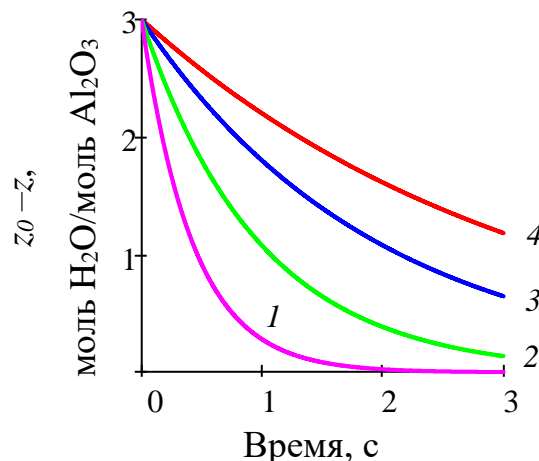
где $k = 8,85 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{66,5}{RT}\right)$ – эффективная константа скорости реакции, с^{-1} ;

$z_0 = 2,79$ моль H_2O /моль Al_2O_3 , n – количество молей удаленной воды на моль Al_2O_3 .

Интегрирование дифференциального уравнения (5.20) с начальным условием: $t=0, z(0)=0$ и дальнейшие математические преобразования дают следующее выражение для $(z_0 - z)$ в зависимости от времени:

$$(z_0 - z) = z_0 \exp(-kt) \quad (5.21)$$

Построим зависимость содержания воды в активируемом образце $(z_0 - z)$ от



времени при различных значениях температуры (рисунок 5.6).

Рисунок 5.6 – Зависимость содержания воды в активируемом образце в зависимости от времени. 1 – 973 К, 2 – 883 К, 3 – 820 К, 4 – 780 К

Как следует из зависимостей на рисунке 5.6, содержание воды в продукте термической активации снижается как при повышении температуры, так и при увеличении времени обработки, что согласуется с экспериментальными данными. Вместе с тем, данные, приведенные в таблице 5.4, указывают на то, что значения $(z_0 - z)$, определенные экспериментально, и расчетные значения для частицы диаметром 80 мкм, полученные из уравнения (5.21), отличаются в 3-4 раза.

Таблица 5.4 – Экспериментальные и расчетные данные по содержанию воды в продукте термической активации гидраргиллита в зависимости от температуры

Образец ЛЦТА	Т, К	Эксперимент	Расчет	
		$z_0 - z$, моль H ₂ O/моль Al ₂ O ₃	τ_n , с	$z_0 - z$, моль H ₂ O/моль Al ₂ O ₃
12	780	0,39	2,37	1,44
2	820	0,28	2,45	0,86

Таким образом, константа скорости реакции из [57] не может быть использована для расчета по уравнению (5.2).

Учитывая большие различия в кинетических закономерностях и несоответствие расчета уравнения (5.21) экспериментальным данным, необходимо произвести оценку кинетики реакции дегидратации ГГ в реакторе БТ ЦЕФЛАР™.

На рисунке 5.7 приведены экспериментальные данные, полученные на лабораторном реакторе БТ ЦЕФЛАР™ в интервале температуре 760-820 К, соответствующие уравнению

$$\ln(z_0 - z) = -kt + \ln(z_0) \quad (5.22)$$

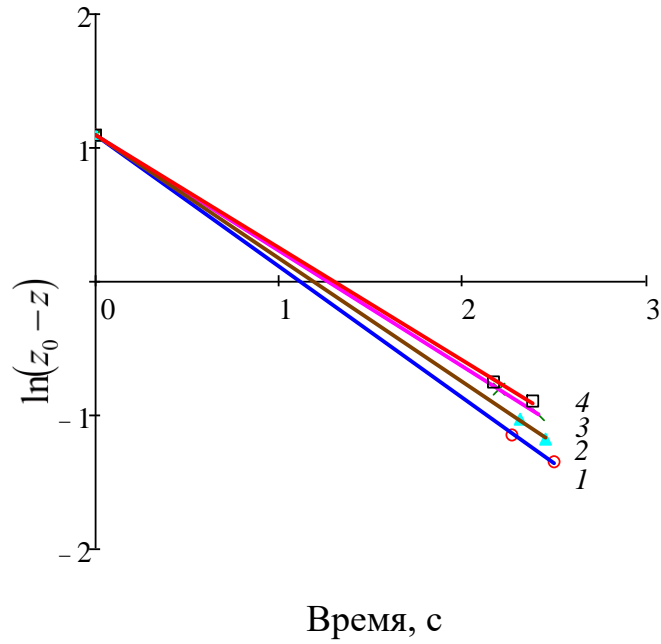


Рисунок 5.7 – Зависимость $\ln(z_0 - z)$ от времени. 1 – 820 К, 2 – 790 К, 3 – 770 К, 4 – 760 К

Полученные константы скоростей реакции из рисунка 5.7 при различных температурах были использованы для построения графика (рисунок 5.8) в координатах уравнения Аррениуса ($\ln k$ от $1/T$) и определения энергии активации.

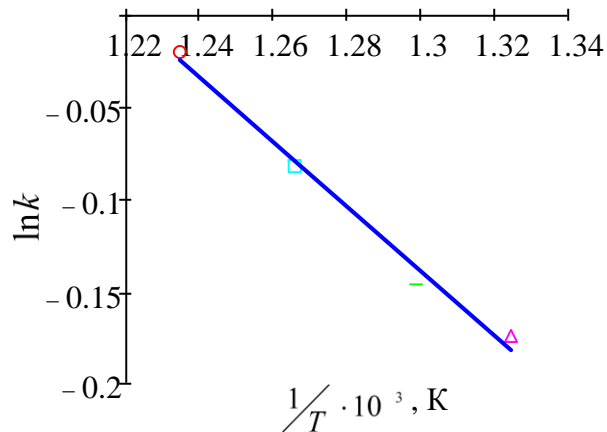


Рисунок 5.8 – График в координатах уравнения Аррениуса

В соответствии с полученными данными константа скорости реакции дегидратации ГГ составит:

$$k = 8,5 \exp\left(-\frac{14,5 \cdot 10^3}{RT}\right) \quad (5.23)$$

Таким образом, эффективная энергия активации реакции дегидратации ГГ, осуществляемой в лабораторном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™, составляет 14,5 кДж/моль, что соответствует значению энергии активации 14 кДж/моль, полученной в работе [101].

В соответствии с (5.21) и новым значением эффективной константы скорости реакции (5.23) зависимость содержания воды в активируемом образце ($z_0 - z$) от времени при различных значениях температуры будет выглядеть следующим образом:

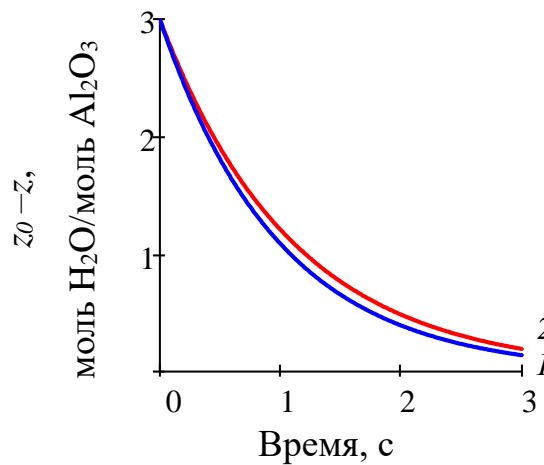


Рисунок 5.9 – Зависимость содержания воды в гидроксиде алюминия в зависимости от времени термической обработки. 1 – 820 К, 2 – 780 К

При условии сохранения объема в ходе ЦТА масса частицы гидраргиллита убывает согласно выражению:

$$m(t) = m(0) \frac{(M_{Al_2O_3} - (n_0 - n)M_{H_2O})}{M_{ГГ}}, \quad (5.24)$$

где $M_{Al_2O_3}$ – молярная масса Al_2O_3 , кг/моль; M_{H_2O} – молярная масса воды, кг/моль;

$M_{ГГ}$ – молярная масса ГГ, кг/моль; $m(0)$ – масса исходной частицы ГГ, кг.

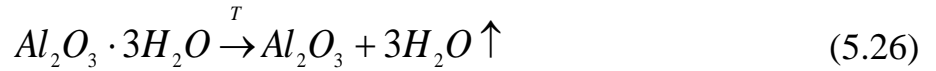
Удельная теплоемкость ГГ определяется как

$$C_p(T) = C_\mu(T) / M, \quad (5.25)$$

где M – молярная масса ГГ, кг/моль, а

$$C_\mu(T) = \frac{6.67 \cdot 10^5}{T^2} - \frac{2.668 \cdot 10^3}{T^{0.5}} + 2.209 \cdot 10^2 + 2 \cdot 3.006 \cdot 10^{-2} \cdot T \quad [126].$$

Если предположить, что в реакторе БТ ЦЕФЛАР™ дегидратация ГГ протекает до полного удаления воды, а температура частицы в конечном счете достигает температуры воздуха в реакторе, то при $z=3$ химическое уравнение (5.1) примет следующий вид:



Тогда энтальпия реакции (5.26) в соответствии с законом Кирхгофа составит:

$$\Delta H_r(T_{возд}) = \Delta H_r(T_0) + \int_{T_0}^{T_{возд}} \Delta C_p(T_0, T_{возд}) d(T) \quad (5.27)$$

Так как количество тепла, поглощающегося в единицу времени в ходе реакции (5.1) зависит от скорости реакции, то для определения температуры частицы в процессе ЦТА необходимо решить систему, состоящую из кинетического уравнения реакции дегидратации и уравнения теплового баланса одиночной частицы гидраргиллита (5.2):

$$\begin{cases} m(t)C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = F\alpha(T_{возд} - T) + F\varepsilon\sigma(T_{бар}^4 - T^4) - \Delta H_r w(t) \nu \\ \frac{dz}{dt} = k(z_0 - z) \end{cases} \quad (5.28)$$

На рисунке 5.10(а,б) представлены кривые эволюции теплового состояния обрабатываемых частиц диаметром 80 и 120 мкм при температуре воздуха 780 и 820 К, равной температуре барабана. Как следует из приведенных на рисунке кривых, частица ГГ за доли секунды нагревается до температуры, близкой к температуре воздуха, после чего температурная кривая асимптотически приближается к значению температуры окружающего ее воздуха.

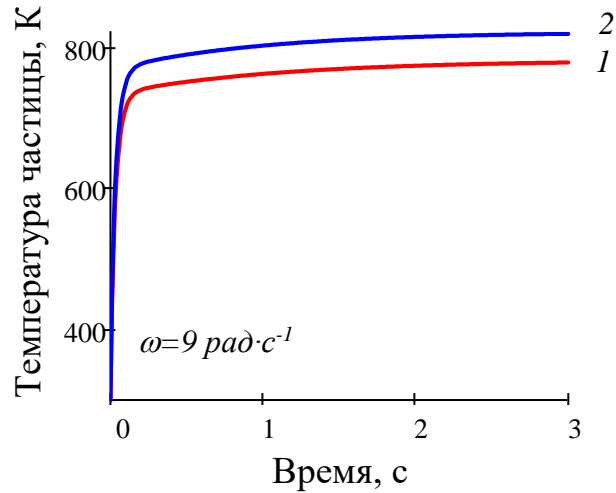


Рисунок 5.10а – Зависимость температуры частицы диаметром 80 мкм от времени при различных значениях температуры воздуха ($T_{\text{возд}}=T_{\text{бар}}$). 1 – $T_{\text{возд}}=780$ К,
2 – $T_{\text{возд}}=820$ К

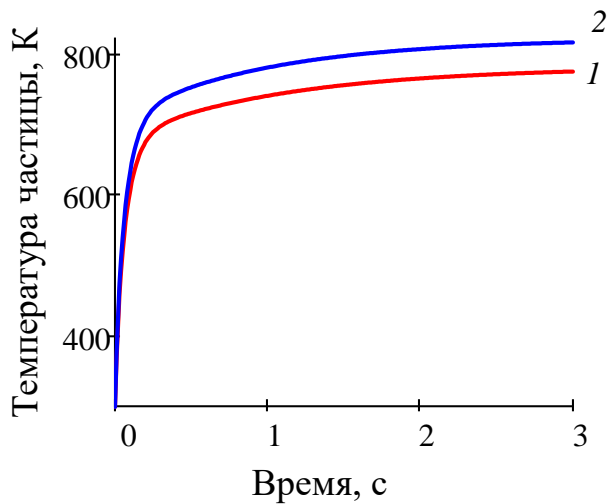


Рисунок 5.10б – Зависимость температуры частицы диаметром 120 мкм от времени при различных значениях температуры воздуха ($T_{\text{возд}}=T_{\text{бар}}$).
1 – $T_{\text{возд}}=780$ К, 2 – $T_{\text{возд}}=820$ К

Сравнение значений (рисунок 5.11) первого и второго члена правой части уравнения (5.2) указывает на то, что преимущественный вклад в нагрев частицы вносит конвективный механизм теплообмена, в то время как влияние радиационного нагрева от поверхности барабана незначительно. При этом скорость нагрева частиц превышает 1000 град/с.

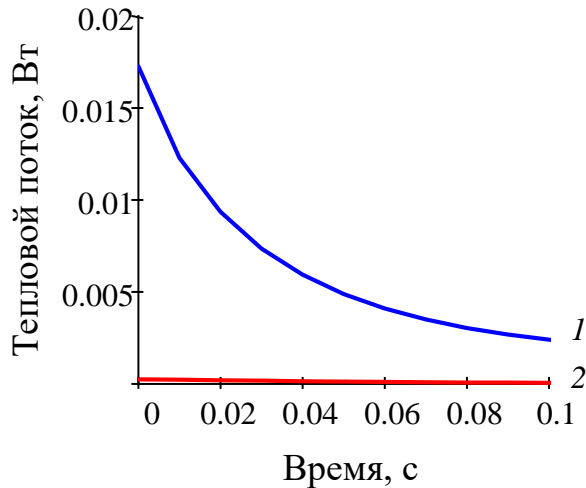


Рисунок 5.11 – Зависимость величины теплового потока при $T_{возд}=T_{бар}=820$ К.

1 – конвективный поток тепла, 2 – радиационный поток тепла

Таким образом, в результате оценки параметров модели теплового состояния частицы показано, что на первой стадии процесса ЦТА частица нагревается за доли секунды до температуры, близкой к температуре воздуха, после чего температурная кривая асимптотически приближается к значению температуры окружающего воздуха. Время пребывания частицы на поверхности барабана и степень дегидратации ГГ зависят от температуры воздуха. Так, при увеличении температуры воздуха скорость движения частицы снижается, а степень дегидратации возрастает.

5.3.3 Расчет стадии охлаждения активного гидроксидов алюминия

После схода с поверхности вращающегося барабана порошок поступает в охладитель конусообразной конструкции, центробежная сила при этом перестает действовать, вследствие чего возрастает скорость частицы. Также росту скорости способствует более низкая температура воздуха в охладителе, что делает вязкость воздуха меньше. Скорость движения частицы по поверхности охладителя определяется следующим уравнением:

$$V_{\circ}(t) = \frac{(c + bV_{равн})e^{bt} - c}{b} \quad (5.29)$$

где $c = g[\sin(\beta) - k \cos(\beta)]$; β – угол наклона стенки холодильника (60°).

На рисунке 5.12 показаны зависимость скорости движения частицы по поверхности охладителя от времени при различных начальных скоростях движения, равных скоростям равномерного движения по поверхности барабана (таблица 5.3). Температура воздуха внутри охладителя $T_{охл}$ принята равной 323 К.

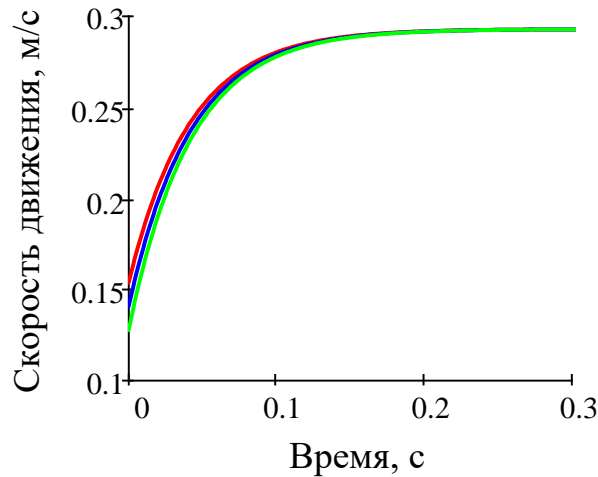


Рисунок 5.12 – Зависимость скорости движения частицы по поверхности охладителя от времени при различных начальных скоростях в момент схода частицы на поверхность охладителя. Зелёная кривая – начальная скорость 0,128 м/с, синяя – 0,141 м/с, красная – 0,154 м/с

Как можно заметить из рисунка, скорость движения частиц спустя 0,2 с становится равной 0,292 м/с в независимости от начальной скорости движения.

Зависимость температуры частицы на стадии охлаждения от времени показана на рисунке 5.13. Как следует из рисунка, значение температуры частицы достигает температуры окружающего воздуха 323 К так же за 0,2 с.

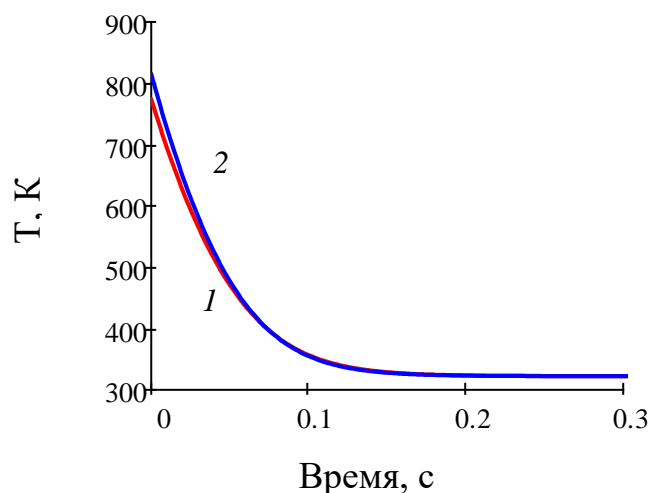


Рисунок 5.13 – Зависимость температуры частицы на стадии охлаждения от времени пребывания на поверхности охладителя. 1 – температура частицы после схода с поверхности барабана 774 К, 2 – 815 К

Таким образом, охлаждение частицы до безопасного значения температуры 323 К в охладителе реактора достаточно эффективно. Максимальная продолжительность пути, за который частица достигнет температуры окружающего воздуха составляет 5,9 см.

5.3.4 Эволюция теплового состояния частицы по стадиям процесса быстрой термической обработки гидраргиллита и охлаждения

На рисунках 5.14 и 5.15 представлены развертки эволюции теплового состояния частицы диаметром 80 мкм во время ее движения в лабораторном центробежном реакторе при $T_{возд}=T_{бар}=780$ К и 820 К и частоте вращения барабана $9,4 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$.

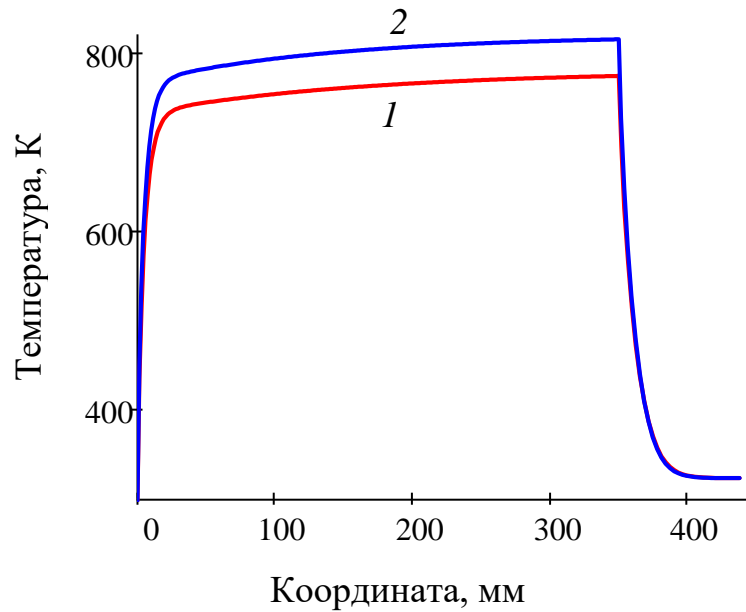


Рисунок 5.14 – Зависимость температуры частицы от пройденного частицей пути по поверхности барабана вдоль оси координат, направленной вниз, при различных значениях $T_{\text{возд}}=T_{\text{бар}}$. 1 – 780 К, 2 – 820 К.

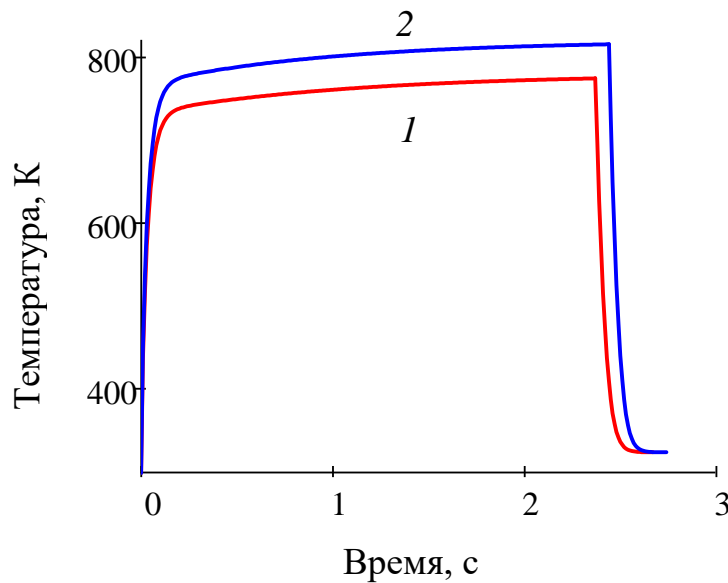


Рисунок 5.15 – Зависимость температуры частицы от времени при $T_{\text{возд}}=T_{\text{бар}}$. 1 – 780 К, 2 – 820 К.

Кривые на рисунках 5.14 и 5.15 можно разделить на три участка: 1) интенсивного нагрева частицы до температуры близкой к температуре воздуха и барабана; 2) медленного, практически асимптотического, приближения температуры обрабатываемой частицы к температуре воздуха и барабана; 3) интенсивного охлаждения продукта ЦТА до безопасного значения температуры.

5.3.5 Расчет затрат энергии на процесс быстрой термической обработки гидраргиллита

Проведем расчет затрат энергии на процесс быстрой термической обработки гидраргиллита исходя из разработанной модели теплового состояния частицы ГГ.

Расход энергии Q_1 на нагрев частицы будет определяться величиной интеграла

$$Q_1 = \left[\int_0^{\tau} \frac{F\alpha}{m} (T_{\text{возд}} - T(t)) + \frac{F\varepsilon\sigma}{m} (T_{\text{бар}}^4 - T^4) - \Delta H_r w(t) \nu \right] dt \quad (5.30)$$

При этом расход энергии Q_2 непосредственно на химическую реакцию составит

$$Q_2 = \int_0^{\tau} \Delta H_r w(t) \nu dt \quad (5.31)$$

Суммарные затраты энергии Q_3 будут определяться величиной интеграла

$$Q_3 = \left[\int_0^{\tau} \frac{F\alpha}{m} (T_{\text{возд}} - T(t)) + \frac{F\varepsilon\sigma}{m} (T_{\text{бар}}^4 - T^4) \right] dt \quad (5.32)$$

В таблице 5.5 приведены данные, полученные в результате расчета в программе MathCAD уравнений (5.30-5.32) для частицы гидраргиллита диаметром 80 мкм при различных значениях $T_{\text{возд}}=T_{\text{бар}}$ и угловой скорости вращения барабана лабораторного реактора ЦЕФЛАР™ равной 8,4 рад·с⁻¹. Кроме того в таблице приведены значения по остаточному содержанию воды в частице по прошествии времени τ_n и величины $Q_{\text{кон}}$ и $Q_{\text{изл}}$.

Таблица 5.5 – Значения Q_1 , Q_2 , Q_3 , $Q_{\text{кон}}$, $Q_{\text{изл}}$ и $z-z_0$ для частицы диаметром 80 мкм по прошествии τ_n при различных значениях $T_{\text{возд}}=T_{\text{бар}}$ и $\omega = 8,4$ рад·с⁻¹

$T_{\text{возд}}=T_{\text{бар}},$ К	$\tau_n, \text{с}$	$T(\tau_n),$ К	$Q_1,$ кДж/г	$Q_2,$ кДж/г	$Q_3,$ кДж/г	$Q_{\text{кон}},$ кДж/г	$Q_{\text{изл}},$ кДж/г	$(3-z)$
800	2,25	774,0	0,82	2,43	3,25	3,14	0,11	0,38
820	2,32	815,0	0,91	2,55	3,46	3,34	0,12	0,29

Из данных таблицы 5.5 следует, что основной расход энергии идет непосредственно на химическую реакцию дегидратации гидраргиллита. Сравнение

остаточного содержания молей воды, определенного из кинетики реакции и эксперимента, даёт хорошую сходимость. Так, при $T=800$ К (образец ЛЦТА-7) экспериментальное значение $(3-z)$ составляет 0,36 моль H_2O /моль Al_2O_3 , а при $T=820$ К (образец ЛЦТА-2) – 0,28 моль H_2O /моль Al_2O_3 .

5.4 Заключение к главе 5

Таким образом, в данном разделе предложена математическая модель процесса быстрой термической обработки гидраргиллита, реализуемого в разработанном в рамках данной работы лабораторном реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™.

Установлено время пребывания частиц различного размера на поверхности нагрева лабораторного реактора барабанного типа ЦЕФЛАР™ при температуре процесса. По сравнению с натурной моделью реактора без узлов нагрева и охлаждения из-за увеличения вязкости воздуха в лабораторном реакторе время пребывания частиц на поверхности барабана возрастает более чем в два раза и достигает 2,7 с для частицы диаметром 80 мкм при температуре воздуха 800 К и угловой скорости вращения барабана $10 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$. Полученные в результате расчета параметров модели движения частицы по поверхности барабана данные хорошо согласуются с результатами экспериментов, поставленными при комнатной температуре и позволяют определять время пребывания частицы на поверхности нагрева при температуре процесса, тогда как экспериментально время пребывания можно качественно определить только при комнатной температуре.

С учетом разработанной модели движения частицы по поверхности барабана определены значения коэффициента теплоотдачи. В зависимости от температуры воздуха значение α для частицы диаметром 80 мкм составляют 1600-1650 Вт/м²·К.

Произведена оценка константы кинетического уравнения дегидратации гидраргиллита в лабораторном реакторе БТ ЦЕФЛАР™. Определена эффективная энергия активации и эффективная константа скорости реакции первого порядка:

$$k = 8,85 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{66,5}{RT}\right).$$

Показано, что скорость нагрева частицы может достигать нескольких тысяч градусов в секунду, при этом сам нагрев частиц гидраргиллита осуществляется, главным образом, конвекцией горячего воздуха, в то время как влияние радиационного нагрева от поверхности барабана незначительно. Теплопередачу за счет контакта частиц с гладкой стенкой реактора не учитывали в связи с их сферичностью.

Получены развертки эволюции теплового состояния частицы по стадиям быстрой термической обработки гидраргиллита и охлаждения, которые можно разделить на три участка: 1) быстрый нагрев до температуры, близкой к температуре воздуха (0-0,1 с); 2) медленного, практически асимптотического, приближения температуры частицы к температуре воздуха (2-2,5 с); 3) интенсивного охлаждения частицы до безопасного значения температуре 50 К (0-0,2 с).

Расчетные затраты энергии на процесс ЦТА составляют $\sim 3,5$ кДж/г гидраргиллита, что сопоставимо с определёнными экспериментально затратами энергии на процесс ЦТА.

Модель позволяет проводить расчет времени пребывания частиц и максимальных затрат тепловой энергии на процесс ЦТА в зависимости от скорости вращения и размеров барабана, состава и размера частиц и температуры среды.

Полученное математическое описание процесса центробежной термической активации будет полезно при разработке типоразмерного по производительности ряда реакторов, а также при разработке процесса ЦТА для других материалов, поскольку позволит ускорить процесс изготовления реактора и свести к минимуму количество экспериментов по подбору условий обработки нового сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для достижения поставленной цели и решения сформулированных задач, согласно принятой методологии работы по разработке процесса получения активного гидроксидов алюминия быстрой термической обработкой гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа, проведены следующие исследования и математические расчёты:

1. Рассмотрено движение частиц гидраргиллита по поверхности вращающихся барабанов, расположенных вертикально;

2. Определён оптимальный размер поверхности нагрева и частоты её вращения;

3. Исследованы основные параметры процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа;

4. Проведён анализ физико-химических свойств гидраргиллита и синтезированных из него быстрой термической обработкой в центробежном реакторе барабанного типа гидроксидов алюминия;

5. Исследовано влияние параметров процесса быстрой термической обработки гидраргиллита на свойства получаемого продукта;

6. Проведён математический анализ процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа.

Разработан энергоэффективный процесс получения активного гидроксидов алюминия быстрой термической обработкой гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа, который основан на тонкослойном распределении порошка на вращающейся поверхности нагрева, его нагреве со скоростью более 1000 град/с, частичной дегидратации за короткий промежуток времени (порядка 2,5 с), и последующей быстрой закалке. Скорость движения частиц диаметром 80 мкм по поверхности нагрева не превышает 0,15 м/с, что как минимум на два порядка меньше по сравнению с известным процессом быстрой термической обработки гидраргиллита в потоке дымовых газов.

Активный гидроксид алюминия подобен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и представляет собой метастабильную промежуточную структуру, характеризующуюся наличием четырех-, пяти- и шести координированных по кислороду катионов алюминия, что нехарактерно как для исходного гидраргиллита, так и оксидов алюминия, получаемых путём равновесного нагрева гидроксида алюминия со скоростями не более 100 градусов в минуту. Удельная площадь поверхности продукта достигает 250 м²/г, тогда как у исходного гидраргиллита эта величина не превышает 0,4 м²/г.

Процесс отличается большой гибкостью и позволяет получать продукт с заранее заданными свойствами в зависимости от его дальнейшего применения. Так, в случае с использованием активного гидроксида алюминия в технологиях синтеза катализатора дегидрирования и полых корундовых микросфер продукт должен быть «перекаленным», то есть содержать минимальные остаточные количества конституционной воды. Вместе с тем, в случае использования активного гидроксида алюминия при приготовлении осушителей или катализатора дегидратации этанола в этилен содержание воды должно находиться в строго определенном диапазоне, который позволяет продукту активно взаимодействовать с растворами электролитов и подвергаться частичной регидратации с образованием новых соединений типа псевдобемита или байерита.

Производительность лабораторного центробежного реактора барабанного типа составила 5 кг/ч, а опытно-промышленного – 50 кг/ч. Усовершенствованный реактор производительностью 50 кг/ч поставлен малому инновационному предприятию ООО «КитСтрой-СПб» (г. Санкт-Петербург) для получения активного гидроксида алюминия, обладающего склонностью к более раннему по сравнению с промышленным продуктом ТГА формированию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данная особенность активного гидроксида алюминия позволяет проводить синтез полых корундовых микросфер в высокотемпературном тепловом потоке максимально эффективно.

К перспективам дальнейшей разработки темы можно отнести увеличение производительности центробежного реактора барабанного типа до 150 кг/ч по

гидраргиллиту, что позволит приблизить его к действующим на территории Российской Федерации промышленным установкам по синтезу термоактивированных гидроксидов алюминия.

Также планируется разработка процессов быстрой термической обработки ряда кислородсодержащих соединений, таких как гидроксид магния, железа, каолинит, бентонитовая глина и др.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В процессе быстрой термической обработки гидраргиллита в разработанном центробежном реакторе барабанного типа при температуре процесса 780-820 К формируется активный гидроксид алюминия общей формулой $Al_2O_3 \cdot (3-z)H_2O$ (где $z=2,6-2,7$), подобный χ оксиду алюминия ($\chi-Al_2O_3$), с метастабильной промежуточной структурой, характеризующейся наличием четырёх-, пяти- и шестикоординированных по кислороду катионов алюминия. Величина удельной площади поверхности в процессе термообработки возрастает с исходных 0,4 м²/г у гидраргиллита до 250 м²/г у продукта дегидратации, что связано с формированием развитой системы микро- и мезопор, отсутствующей у исходного материала. При этом частицы активного гидроксида алюминия представляют собой псевдоморфозу по исходному гидраргиллиту.

2. Растворимость активного гидроксида алюминия определяется оптимальным содержанием воды, относящейся к основной фазе продукта – разупорядоченному χ подобному Al_2O_3 ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$). Наибольшие значения растворимости (выше 50%) наблюдаются у продуктов, полученных при температуре 780-820 К, с содержанием воды в разупорядоченном χ подобном Al_2O_3 в диапазоне от 3,3 до 4,8 мас. % ($n=0,2-0,28$). Узость интервала обусловлена тем, что при более низком содержании воды продукт по своим свойствам приближается к $\chi-Al_2O_3$, а при более высоком – к исходному гидраргиллиту. Содержание воды снижается при увеличении температуры и/или времени пребывания частиц на поверхности нагрева, и повышается при увеличении расхода сырья.

3. Последовательность термических превращений активного гидроксида алюминия при прокаливании до 1470 К соответствует последовательности термических превращений бемита, при этом $\alpha-Al_2O_3$ начинает формироваться при температуре на 200 К меньше по сравнению с начальной температурой образования $\alpha-Al_2O_3$ из промышленного термоактивированного гидроксида алюминия.

4. Масштабный переход от лабораторной модели к опытно-промышленному центробежному реактору возможен при сохранении значений центробежной силы, времени термообработки и температуры процесса. Удельный расход энергии – 3,6 кДж/г – на термическую обработку гидраргиллита в опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа как минимум в три раза меньше по сравнению с расходом энергии при термической обработке гидраргиллита в потоке дымовых газов, что связано с тонкослойной организацией движения частиц по вращающейся поверхности нагрева без энергозатратного режима «пневмотранспорта».

5. Разработанная математическая модель движения частицы удовлетворительно отражает динамику изменения скорости движения и времени пребывания обрабатываемой частицы на поверхности нагрева в зависимости от параметров среды, размеров и частоты вращения барабана. Согласно расчету параметров модели, в результате уравнивания действующих сил частицы движутся с равномерной скоростью на протяжении большей части времени своего пребывания на поверхности барабана, при этом продолжительность пребывания частицы диаметром 80 мкм, соответствующей среднему размеру частиц исходного гидраргиллита, на барабане высотой 350 мм и диаметром 200 мм при его угловой скорости вращения $8,4-10 \text{ с}^{-1}$ и температуре 780-820 К составляет 2,3-2,7 с.

6. Разработанная математическая модель теплового состояния частицы позволяет определить температуру частиц различного размера по всем стадиям процесса термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа и остаточное содержание воды в активном гидроксиде алюминия в зависимости от времени пребывания частиц на поверхности нагрева и температуры процесса. Зависимости температуры частиц от времени состоят из трех участков: интенсивного нагрева (со скоростью более 1000 град/с) частиц до температуры близкой к температуре процесса; медленного, практически асимптотического, приближения температуры обрабатываемой частицы к температуре процесса; интенсивного охлаждения.

7. Возможность синтеза из активного гидроксиоксида алюминия новых алюмооксидных материалов с улучшенными свойствами и внедрение центробежного реактора в инновационное производство подтверждает достоверность и востребованность полученных результатов исследования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность д.х.н. Исуповой Л.А., к.х.н. Танашёву Ю.Ю., к.т.н. Лахмостову В.С., Соколову Д.Н., Захарову В.П., д.х.н. Мороз Э.М., к.х.н. Ушакову В.А., к.х.н. Амосову Ю.И., к.х.н. Пахомову Н.А. за помощь на разных этапах создания работы и совместное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова, А.С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение / А.С. Иванова // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, № 4. – С. 446-460.
2. Стайлз, Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы : теория и практика / Э.Б. Стайлз; под общ. ред. А.А. Слинкина; перевод с английского Л.А. Абрамовой. – М. : Химия, 1991. – 240 с.
3. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б.Г. Линсена; перевод с английского З.З. Высоцкого. – М. : Мир, 1973. – 648 с.
4. Исмагилов, З.Р. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах окружающей среды / З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина, Н.А. Корябкина. – Н. : ГПНТБ СО РАН, 1988. – 82 с.
5. Иванова, А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства / А.С. Иванова // Промышленный катализ в лекциях : выпуск 8. – М. : Издательство «Калвис», 2009. – С. 7-56.
6. Пат. 2915365 США, МПК С 01 F 7/44. Method of preparing activated alumina from commercial alpha alumina trihydrate / Saussol F. ; заявитель и патентообладатель Rechiney. – № 516719 ; заявл. 20.06.1955 ; опубл. 1.11.1959. – 4 с.
7. Пинаков, В.И. Центробежный флэш-реактор для термоударной обработки порошковых материалов на стадиях синтеза носителей и катализаторов / В.И. Пинаков, О.И. Стояновский, Ю.Ю. Танашев, А.А. Пикаревский, Б.Е. Гринберг, В.Н. Дряб, К.В. Кулик, В.В. Данилевич, Д.В. Кузнецов, В.Н. Пармон // Катализ в промышленности : специальный выпуск. – 2004. – С. 55-59.
8. Pinakov, V.I. TSEFLAR™ – the centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials / V.I. Pinakov, O.I. Stoyanovsky, Yu.Yu. Tanashev, A.A. Pikarevsky, B.E. Grinberg, V.N. Dryab, K.V. Kulik, V.V. Danilevich, D.V. Kuznetsov, V.N. Parmon // Chemical Engineering Journal. – 2005. – V. 107. – P. 157-161.
9. Справочник : Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

10. Leonard, A. Structure and Properties of Amorphous Silicoaluminas. III. Hydrated Aluminas and Transition Aluminas / A. Leonard, F. Cauwelaert, J. Fripiat // *The J. Phys. Chem.* – 1967. – V. 71, Is. 3. – P. 695-708.
11. Wefers, K. Oxides and hydroxides of aluminum : Alcoa technical paper No. 9 / K. Wefers, C. Misra. – Pittsburgh : Alcoa center, 1987. – 100 p.
12. Sanfilippo, D. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering / D. Sanfilippo, I. Miracca // *Catalysis Today.* – 2006. – V. 111, № 1-2. – P. 133-139.
13. Weckhuysen, B. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts / B. Weckhuysen, R. Schoonheydt // *Catalysis Today.* – 1999. – V. 51, Is. 2. – P. 223-232.
14. Sadrameli, S.M. Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review / S.M. Sadrameli // *Fuel.* – 2016. – V. 173. – P. 285-297.
15. Halliche, D. Carbon dioxide reforming of methane on modified Ni/ α -Al₂O₃ catalysts / D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi, M.M. Bettahar // *Catalysis Today.* – 1996. – V. 29. – P. 373-377.
16. Song, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel / C. Song // *Catalysis Today.* – 2003. – V. 86. – P. 211-263.
17. Klimov, O.V. Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology / O.V. Klimov [et al.] // *Catalysis Today.* – 2014. – V. 220-222. – P. 66-77.
18. Taylor, K.C. Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems / K.C. Taylor // *Catalysis Reviews: Science and Engineering.* – 1993. – V. 35, Is. 4. – P. 457-481.
19. Сеттерфилд, Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфилд; перевод с английского А.Л. Клячко, В.А. Швеца. – М. : «Мир», 1984. – 520 с.
20. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ. Учебное пособие для вузов / О.В. Крылов. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.

21. Паукштис, Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе / Е.А. Паукштис. – Новосибирск : Наука. Сибирское отделение, 1992. – 255 с.
22. Fleming, H.L. Adsorption on aluminas – current applications / H.L. Fleming ; Edited by A. Dabrowski // Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection, Vol. 1 : Applications in Industry, Studies in Surface, Sciences and Catalysis, Vol. 120. – Amsterdam : Elsevier, 1999. – P. 561-585
23. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
24. Dabrowski, A. Adsorption – from theory to practice / F. Dabrowski // Advances in Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 93. – P. 135-224.
25. В.А. Дзисько. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаулов, Д.В. Тарасова. – Новосибирск : Наука, 1978. – 384 с.
26. Ирисова, К.Н. Носители катализаторов гидроочистки на основе активной окиси алюминия / К.Н. Ирисова, Т.С. Костромина, Б.К. Нефедов. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – 49 с.
27. Вассерман, И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. – Л. : Химия, 1980. – 208 с.
28. Иванова, А.С. Влияние «активации» технического гидрата глинозема на процесс его растворения и физико-химические свойства получаемого переосажденного гидроксида алюминия нитратно-аммиачным способом / А.С. Иванова [и др.] // Химическая промышленность. – 1990. – № 3. – С. 163-165.
29. Тарасова, Т.В. Пути интенсификации процесса растворения гидроксида алюминия в азотной кислоте / Т.В. Тарасова [и др.] // Труды ГИАП: Исследование и разработка сырья для приготовления катализаторов. – М. – 1990. – С. 7-15.
30. Ламберов А.А. Разработка катализаторов процессов органического синтеза с использованием нового метода получения активного оксида алюминия: автореф.

- дис. ... докт. техн. наук : 05.17.04 / Александр Адольфович Ламберов. – Казань, 1999. – 32 с.
31. Ziegler, K. Linked polymerization of ethylene and its homologs / K. Ziegler // *Brennstoff Chem.* – 1954. – V. 35. – P. 321-325.
32. Mole, T. *Organoaluminum Compounds* / T. Mole, E.A. Jeffery. – New York : Elsevier Publishing Co., 1972. – 465 p.
33. Albert, F. Variationen der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Alkoxid-basierten Tonerden / F. Albert // *Heterogene Katalyse : Materials valley Workshop.* – Hanau am Main, 2009. – P. 36.
34. *Flash Reaction Processes : Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Flash Reaction Processes, Turkey, 6-8 May 1994* / Edited by T.W. Davies. – Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1995. – 375 p.
35. Буянов, Р.А. О природе термохимической активации кристаллических гидроксидов / Р.А. Буянов, О.П. Криворучко, Б.П. Золотовский // *Изв. СО АН СССР : Сер. Хим. Науки.* – 1986. – № 4. – С. 39-45.
36. Золотовский, Б.П. Разработка основ новой технологии получения широкого ассортимента алюмооксидных носителей и катализаторов / Б.П. Золотовский [и др.] // *Научные основы приготовления и технологии катализаторов : сборник научных трудов.* – Новосибирск, 1990. – С. 108-118.
37. Золотовский, Б.П. Научные основы механохимической и термохимической активации кристаллических гидроксидов при приготовлении носителей и катализаторов : дис. ... доктора хим. наук / Золотовский Борис Петрович – Н.: Изд-во Института катализа СО РАН, 1992. – 326 с.
38. Глинозем и бокситы компании Русал [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rusal.ru/clients/products/alumina.aspx> (дата обращения: 12.11.2015)
39. Misra, C. *Industrial Alumina Chemicals (ACS Monograph 184)* / C. Misra. – W. : American Chemical Society, 1986. – 164 p.

40. Tanev, P.T. Effect of grain size on the synthesis of active alumina from gibbsite by flash calcination and rehydration / P.T. Tanev, L.T. Vlaev // *Catalysis Letters*. – 1993. – № 19. – P. 351-360.
41. Zhu, B. Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite / B. Zhum, B. Fang, X. Li // *Ceramics International*. – 2010. – V. 36. – P. 2493-2498.
42. Zeng, W. Kinetics of thermal decomposition of synthetic gibbsite / W. Zeng, H. Zhou, Q. Chen, X. Chen // *Transactions of NFsoc*. – 1993. – V. 3, № 2. – P. 41-44.
43. Gan, B.K. In situ X-ray diffraction of the transformation of gibbsite to [alpha]-alumina through calcination: effect of particle size and heating rate / B.K. Gan, I.C. Madsen, J.G. Hockridge // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – V. 42. – P. 697-705.
44. Воробьев, Ю.К. Синтез алюмоокисных соединений – носителей и компонентов катализаторов. Физико-химическое исследование продуктов термического диспергирования гиббсита / Ю.К. Воробьев, Р.А. Шкрабина, Э.М. Мороз, В.Б. Фенелонов, Р.В. Заграфская, Т.Д. Камбаров, Э.А. Левицкий // *Кинетика и катализ*. – 1981. – Т. 22, № 6. – С. 1595-1602.
45. Шкрабина, Р.А. Исследование продуктов импульсного термического разложения гиббсита и получение на их основе различных гидроокисей и окисей алюминия : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / Шкрабина Римма Ароновна. – Новосибирск, 1982. – 209 с.
46. Ingram-Jones, V.J. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects / V.J. Ingram-Jones [et al.] // *Journal of Materials Chemistry* – 1996. – V. 6, Is. 1. – P. 73-79.
47. Neissendorfer, F. On the decomposition of hydrargillite investigated by synchrotron X-ray diffraction / F. Neissendorfer, U. Steinike, B.P. Tolochko, M.A. Sheromov // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1987. – V. 261, Is. 1-2. – P. 219-220.

48. Jovanovic, N. Properties of activated alumina obtained by flash calcination of gibbsite / N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janacovich, A. Terlecki-Baricevic // *J. Colloid and Interface science.* – 1992. – V. 150, №. 1. – P. 36-41.
49. Золотовский, Б.П. Исследование твердофазных превращений при прокаливании продукта термохимической активации гидраргиллита / Б.П. Золотовский, В.Е. Лойко, В.М. Мاستихин, Г.С. Литвак, Л.М. Плясова, Р.А. Буянов // *Кинетика и катализ.* – 1990. – Т. 31, № 4. – С. 1014-1017.
50. Парамзин, С.М. Твердофазные превращения при термообработке продуктов механохимической активации тригидроксидов Al(III) / С.М. Парамзин, Б.П. Золотовский [и др.] // *Изв. СО АН СССР : Сер. Хим. Науки.* – 1989. – № 1. – С. 33-38.
51. Кулько, Е.В. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе II. Структурные и текстурные свойства гидроксида и оксида алюминия, получаемых на основе продукта центробежно-термической активации гидраргиллита (ЦТА-продукта) / Е.В. Кулько [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 2007. – Т. 48, № 2. – С. 332-342.
52. Mista, W. Rehydration of transition aluminas obtained by flash calcination of gibbsite / W. Mista, J. Wrzyszc // *Thermochimica Acta.* – 1999. – V. 331. – P. 67-72.
53. Шкрабина, Р.А. Получение различных форм гидрооксидов алюминия – компонентов катализаторов – из продуктов термического диспергирования гиббсита / Р.А. Шкрабина, Э.М. Мороз, Т.Д. Камбарова, Л.Г. Хомякова, Т.Г. Бычкова, Э.А. Левицкий // *Кинетика и катализ.* – 1981. – Т. 22, № 6. – С. 1603-1608.
54. Zolotovskii, B.P. Low-waste production of alumina catalysts for gas sulfur recovery // B.P. Zolotovskii, R.A. Buyanov, G.A. Bukhtiyarova, V.V. Demin, A.M. Tsybulevskii // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1995. – V. 55. – P. 523-535.
55. Jaworska-Galas, Z. Morphological and phase changes of transition aluminas during their rehydration // Z. Jaworska-Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszc, M. Zawadzki // *Journal of materials science.* – 1993. – V. 28, Is. 8. – P. 2075-2078.

56. Bollmann, U. On preparation and reactivity of partial-crystalline aluminas / U. Bollman [et al.] // *Crystal Research and Technology*. – 1988. – V. 23, Is. 10-11. – P. 1303-1313.
57. Rozic, L. The kinetics of the partial dehydration of gibbsite to activated alumina in a reactor for pneumatic transport / L. Rozic, T. Novakovic, N. Jonakovic, A. Terlecki-Baricevic, Z. Grbavcic // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2001. – V. 66, Is. 4. – P. 273-280.
58. Rozic, L. The sorption and crystallographic characteristics of alumina activated in a reactor for pneumatic transport / L. Rozic [et al.] // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2006. – V. 71, Is. 11. – P. 1237-1246.
59. Rozic, L. Textural and fractal properties of CuO/Al₂O₃ catalyst supports / L.S. Rozic [et al.] // *Chemical engineering Journal*. – 2006. – V. 120, Is. 1-2. – P. 55-61.
60. Karoly, Z. Simultaneous calcination and spheroidization of gibbsite powders in an RF thermal plasma / Z. Karoly, J. Szepvolgyi, Z. Farkas // *Powder Technology*. – 2000. – V. 110. – P. 169-178.
61. Karoly, Z. Hollow alumina microspheres prepared by RF thermal plasma / Z. Karoly, J. Szepvolgyi // *Powder Technology*. – 2003. – V. 132. – P. 211-215.
62. Karoly, Z. Plasma spheroidization of ceramic particles / Z. Karoly, J. Szepvolgyi // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2005. – V. 44, Is. 2. – P. 221-224.
63. Salvador, S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products / S. Salvador // *Cement and Concrete research*. – 1995. – V. 25, № 1. – P. 102-112.
64. Meinhold, R.H. A comparison of the kinetics of flash calcination kaolinite in different calciners / R.H. Meinhold, S. Salvador, T.W. Davies, R.C.T. Slade // *Trans. IChemE*. – 1994. – V. 72, Part A. – P. 105-113.
65. Van De Steene, L. Controlling Powdered Fuel Combustion at Low Temperature in a New Entrained Flow Reactor / L. Van De Steene, S. Salvador, G. Charnay // *Combustion Science and Technology*. – 2007. – V. 159, Is. 1. – P. 255-279.

66. Henin, J.P. Suspension flash-calcining / J.P. Henin, A. Lectard // *Engineering and mining Journal*. – 1983. – V. 184, Is. 10. – P. 77-84.
67. Пат. 6168424 США, МПК⁷ F 27 B 15/02. Installation for thermal treatment of suspended powder substances, and use for flash calcining of mineral, in particular clayey, substances / Raynaud G., Pons O., Valmalette P., Salvador S., et al. ; заявитель и патентообладатель Demeter Technologies. – № 09/445,305 ; заявл. 05.06.1998 ; опубл. 02.01.2001.
68. Henin, J.P. FCB et la calcination flash / J.P. Henin, A. Pinoncely // *Ind. Miner. Mines et Carrieres Tech*. – 1986. – V. 6. – P. 249-252.
69. Davies, T.W. Equipment for the study of the flash heating of particle suspensions / T.W. Davies // *High Temperature Technology*. – 1984. – V. 2, Is. 3. – P. 141-147.
70. Bridson, D. Properties of flash-calcined kaolinite / D. Bridson, T.W. Davies, D.P. Harrison // *Clays & Clay Minerals*. – 1985. – V. 33, Is. 3. – P. 258-260.
71. Davies, T.W. Density reduction of kaolinite by flash heating / T.W. Davies // *Chemical Engineering Research and Design*. – 1985. – V. 63, Is. 2. – P. 82-88.
72. Davies, T.W. Structural changes in kaolinite caused by rapid dihydroxylation / T.W. Davies, R.M. Hooper // *J. of materials science letters*. – 1985. – V. 4, Is. 1. – P. 39-42.
73. Davies, T.W. Flash dehydroxylation of kaolinite: the effect of heating rate on the properties of the calcine / T.W. Davies // *J. of materials science letters*. – 1986. – V. 5, Is. 2. – P. 186-187.
74. Salvador, S. A semi-mobile flash dryer/calciner unit to manufacture pozzolana from raw clay soils – application to soil stabilization / S. Salvador, O. Pons // *Construction and building materials*. – 2000. – V. 14, Is. 2. – P. 109-117.
75. Пат. 9855418 Международный патент, МПК⁷ C 04 B 20/04. Installation for thermal treatment of suspended powder substances, and use for flash calcining of mineral, in particular clayey, substances / G. Raynaud, O. Pons, P. Valmalette, S. Salvador. ; заявитель и патентообладатель MALET SA ENTREPRISE. – № 19980605 ; заявл. 05.06.97; опубл. 05.06.98.

76. Demirbas, A. Production of sodium carbonate from soda ash via flash calcination in a drop tube furnace / A. Demirbas // *Chemical Engineering and Processing*. – 2002. – V. 41, Is. 3. – P. 215-221.
77. Пат. 2247288 Российская федерация, МПК⁷ F 27 В 1/00. Печь для прокали сыпучих материалов / Х.М. Джигкаев, Ю.С. Петров. ; заявитель и патентообладатель Х.М. Джигкаев, Ю.С. Петров. – № 2003125000/03 ; заявл. 11.08.2003 ; опубл. 27.02.2005. – 5 с. – 1 ил.
78. Dodson, D.E. An innovate gas-solid torbed reactor for the recycling industries / D.E. Dodson, V.I. Lakshmanan // *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. – 1998. – V. 50, Is. 7. – P. 29-31.
79. Shu, J. Hydrodynamic study of a toroidal fluidized bed reactor / J. Shu, V.I. Lakshmanan, C.E. Dodson // *Chemical Engineering and Processing*. – 2000. – V. 39, Is. 6. – P. 499-506.
80. Dodson, C.E. Torbed or not Torbed / C.E. Dodson // *The Chemical Engineer*. – 1996. – Is. 2. – P. 13-14.
81. Wagenaar, B.M. Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification / B.M. Wagenaar, W. Prins, W.P.M. Van Swaaij // *Chemical Engineering Science*. – 1995. – V. 49, Is. 24B. – P. 5109-5126.
82. Wagenaar, B.M. Particle dynamics and gas-phase hydrodynamics in a rotating cone reactor / B.M. Wagenaar, J.A.M. Kuipers, W.P.M. Van Swaaij // *Chemical Engineering Science*. – 1994. – V. 49, Is. 7. – P. 927-936.
83. Пат. 2186616 РФ, МПК⁷ В 01 J 8/10. Установка и способ термоударной обработки сыпучих материалов / В.И. Пинаков, О.И. Стояновский, Б.Е. Гринберг, В.Н. Дряб, А.А. Пикаревский, А.А. Мещеряков, А.И. Макаров, Ю.Ю. Танашев, В.Н. Пармон ; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Конструкторско-технологический институт гидроимпульсной техники СО РАН. – № 2001108157/12 ; заявл. 26.03.2001 ; опубл. 10.08.2002.
84. Jenkins, B. Improvements in the design and operation of Alumina flash calciners / B. Jenkins, C. Bertrand // *IFRF Combustion Journal*. – 2001. – Is. 10. – P. 2-18.

85. Amiri, A. A 1-D non-isothermal dynamic model for the thermal decomposition of a gibbsite particle / A. Amiri, A.V. Bekker, G.D. Ingram, I. Livk, N.E. Maynard // *Chemical Engineering and Design*. – 2013. – V. 91. – P. 485-496.
86. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М. : Химия, 1973. – 752 с.
87. Седов, Л.И. Методы подобия и размерности в механике / Л.И. Седов. – М. : Наука, 1977. – 440 с.
88. Шефер, К.И. Анализ дефектов в структурах гидроксидов и оксидов алюминия на основе рентгенографических данных : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 – Н.: Издательство Института катализа СО РАН, 2008. – 140 с.
89. ГОСТ 23401-90. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. – М., 1990. – 12 с.
90. Приборы серии СОРБИ [электронный ресурс]. – Режим доступа <http://meta-sorbi.ru/products/sorbim> (дата обращения: 10.12.2015).
91. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984. – 310 с.
92. Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 440 с.
93. Егунов, В.П. Введение в термический анализ : монография / В.П. Егунов. – Самара, 1996. – 270 с.
94. Островский, Г.М. Прикладная механика неоднородных сред / Г.М. Островский. – Санкт-Петербург : Наука, 2000. – 359 с.
95. Михеев, М.А. Основы теплопередачи / М.А. Михеев, И.М. Михеева. – М. : Энергия, 1977. – 344 с.
96. Пат. 2264589 Рос. Федерация, МПК⁷ F 26 В 7/00, F 26 В 11/12. Способ и устройство для импульсной тепловой обработки сыпучих материалов / Лахмостов В.С., Таншев Ю.Ю., Соколов Д.Н., Данилевич В.В., Золотарский И.А., Пармон В.Н.

; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. - № 2004109970/06 ; заявл. 01.04.2004 ; опубл. 20.11.2005.

97. Пат. 1742002 A1 Европейский патент, МПК⁷ F 26 B 7/00, F 26 B 11/12. Method and device for pulse heat treatment of bulk materials / Lahmostov V.S., Tanashev Y.Y., Sokolov D.N., Danilevich V.V., Zolotarskii I.A., Parmon V.N. ; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. - № 05731789.3 ; заявл. 28.03.2005 ; опубл. 10.01.2007.

98. Пат. 2008/0268395 A1 США, МПК⁷ C 10 B 21/20, F 27 D 15/02. Method and device for pulse heat treatment of bulk materials / Lahmostov V.S., Tanashev Y.Y., Sokolov D.N., Danilevich V.V., Zolotarskii I.A., Parmon V.N. ; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. - № 10/594,648 ; заявл. 28.03.2005 ; опубл. 02.07.2008.

99. Пат. 1950659 A КНР, МПК⁷ F 26 B 7/00, F 26 B 11/12. Method and device for pulse heat treatment of bulk materials / Lahmostov V.S., Tanashev Y.Y., Sokolov D.N., Danilevich V.V., Zolotarskii I.A., Parmon V.N. ; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. - № 200580014650.0 ; заявл. 28.03.2005 ; опубл. 07.11.2006.

100. Термодат-17Е5 [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.termodat.ru/catalog/programmnie-pid-regulyatori/termodat-17e5/> (дата обращения 14.12.2015).

101. Wang, H. Kinetic modelling of gibbsite dehydration/amorphization in the temperature range 823-923 K / H. Wang, B. Xu, P. Smith, M. Davies, L. DeSilva, C. Wingate // Journal of physics and chemistry of solids. – 2006. – V. 67. – P. 2567-2582.

102. Candela, L. Pore structure and Kinetics of the Thermal Decomposition of Al(OH)₃ / L. Candela, D.D. Perlmutter // AIChE journal. – 1986. – V. 32, Is. 9. – P. 1532-1545.

103. Mastikhin, V.M. Study of local environment and cation distribution in Al(III) oxides by ²⁷Al-NMR with sample rotation at a “magic” angle / V. M. Mastikhin, O. P. Krivoruchko, B. P. Zolotovskii, R. A. Buyanov // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1982. – V. 18, Is. 1. – P. 117-120.

104. Танашев, Ю.Ю. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе. I. Физико-химические свойства продуктов центробежной термоактивации гидраргиллита / Ю.Ю. Танашев, Э.М. Мороз, Л.А. Исупова, А.С. Иванова, Г.С. Литвак, Ю.И. Амосов, Н.А. Рудина, А.Н. Шмаков, А.Г. Степанов, И.В. Харина, Е.В. Кулько, В.В. Данилевич, В.А. Балашов, В.Ю. Кругляков, И.А. Золотарский, В.Н. Пармон // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 161-170.

105. Tsybulya, S.V. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al_2O_3 polymorphs / S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova // Physical Review B. – 2008. – V. 77, Is. 2. – P. 024112-1-024112-13.

106. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1977. – 880 p.

107. Данилевич, В.В. Высокоэффективные адсорбенты-осушители на основе оксида алюминия / В.В. Данилевич, Л.А. Исупова, А.П. Кагырманова, И.В. Харина, Д.А. Зюзин, А.С. Носков // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, 5. – С. 673-680.

108. Пат. 2455232 РФ, МПК⁷ С 01 F7/02, В 01 J 20/08, В 01 D 53/26. Адсорбент-осушитель и способ его приготовления / А.В. Глазырин, Л.А. Исупова, В.В. Данилевич, В.С. Бабенко, В.В. Молчанов, И.В. Харина, В.Ю. Кругляков, А.С. Носков, В.Н. Пармон ; заявитель и патентообладатель ИК СО РАН. – № 2010128676/05 ; заявл. 09.07.2010 ; опубл. 10.07.2012.

109. Данилевич, В.В. Влияние модифицирования алюмооксидных осушителей серной кислотой на их физико-химические свойства / В.В. Данилевич, Л.А. Исупова, Е.А. Паукштис, В.А. Ушаков // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55, № 3. – С. 1-8.

110. Данилевич, В.В. Оптимизация свойств алюмооксидных осушителей, полученных на основе продукта центробежной термической активации гидраргиллита / В.В. Данилевич, Л.А. Исупова, И.Г. Данилова, Р.А. Зотов, В.А. Ушаков // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, № 3. – С. 289-299.

111. Пат. 2448905 РФ, МПК⁷ С 01 F7/44. Осушитель и способ его приготовления /

Л.А. Исупова, В.В. Данилевич, И.В. Харина, В.В. Молчанов, В.С. Бабенко, А.С. Носков, В.Н. Пармон ; заявитель и патентообладатель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – № 2010113887/05 ; заявл. 08.04.2010 ; опубл. 27.04.2012.

112. Пахомов, Н.А. Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое / Н.А. Пахомов, О.А. Парахин, Е.И. Немыкина, В.В. Данилевич, М.П. Чернов, В.А. Печериченко // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С. 65-75.

113. Немыкина, Е.И. Влияние содержания хрома на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, приготовленного с использованием продукта центробежной термоактивации гиббсита / Е.И. Немыкина, Н.А. Пахомов, В.В. Данилевич, В.А. Рогов, В.И. Зайковский, Т.В. Ларина, В.В. Молчанов // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 6. – С. 929-937.

114. Овчинникова, Е.В. Исследование кислотно-модифицированных оксидов алюминия, получаемых по технологии центробежной термической активации, в дегидратации этанола / Е.В. Овчинникова, Л.А. Исупова, И.Г. Данилова, В.В. Данилевич, В.А. Чумаченко // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, №5. – С. 545-552.

115. Чумаченко, В.А. Активность промышленных катализаторов на основе оксида алюминия в дегидратации этанола в этилен / В.А. Чумаченко, Е.В. Овчинников // Катализ в промышленности. – 2015. – № 6. – С. 31-35.

116. Zotov, R.A. Characterization of the active sites on the surface of Al_2O_3 ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes / R.A. Zotov, V.V. Molchanov, A.M. Volodin, A.F. Bedilo // Journal of Catalysis. – 2011. – V. 278, Is. 1. – P. 71-77.

117. Чесноков, В.В. Природа активных центров оксида алюминия в реакции зауглероживания / В.В. Чесноков, Е.А. Паукштис, Р.А. Буянов, О.П. Криворучко, Б.П. Золотовский, Н.А. Прокудина // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, №3. – С. 649-654.

118. Прокудина Н.А. Зауглероживание катализаторов с различными кислотно-основными свойствами на основе оксида алюминия / Н.А. Прокудина, В.В. Чесноков, Е.А. Паукштис, Р.А. Буянов // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, №4. – С. 949-953.
119. Пат. 2527259 РФ, МПК⁷ В 01 J 21/04, В 01 J 37/00, С 01 В 17/04. Катализатор получения элементной серы по процессу Клауса, способ его приготовления и способ проведения процесса Клауса / Л.А. Исупова, О.Н. Коваленко, А.В. Глазырин, В.В. Данилевич [и др.] ; заявитель и патентообладатель ООО «НКЗ», ИК СО РАН. – № 2012155297/04 ; заявл. 19.12.2012 ; опубл. 27.08.2014.
120. Isupova, L.A. Physico-chemical properties of TSEFLARTM-treated gibbsite and its reactivity in the rehydration process under mild conditions / L.A. Isupova [et al.] // Chemical engineering journal. – 2005. – V. 107, Is. 1-3. – P. 163-169.
121. ГОСТ 5542-2014. Газы горючие природные промышленного и коммунального назначения. – М., 2015. – 9 с.
122. Справочник по теплообменникам: В 2-х т. Т.2 / Пер. с англ. под ред. О.Г. Мартыненко и др. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 352 с.
123. Фукс, Н.А. Механика аэрозолей / Н.А. Фукс. – М. : АН СССР, 1955. – 351 с.
124. Stacey, M.H. Kinetics of decomposition of gibbsite and boehmite and the characterization of the porous products / M.H. Stacey // Langmuir. – 1987. – V. 3. – P. 681-686.
125. Lopushan, V.I. Kinetics of phase transitions of gibbsite during heat treatment in air and in water vapor / V.I. Lopushan [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. – 2007. – V. 48, Is. 5. – P. 378-382.
126. Haas, J.L. Thermodynamic tabulations for selected phases in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O at 101.325 kPa (1 atm) between 273.15 and 1800 K / J.L. Haas, G.R. Robinson, B.S. Hemingway // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1981. – V. 10, Is. 3. – P. 575-669.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГГ – гидраргиллит

ЦТА – центробежная термическая активация

ГА – гидроксид алюминия

ТА – термический анализ

ДТА – дифференциально-термический анализ

ДТГ – дифференциально-термогравиметрическая кривая

ТХА – термохимическая активация

ЦЕФЛАР – центробежный флэш-реактор

ТТ – тарельчатый тип

БТ – барабанный тип

РФА – рентгенофазовый анализ

ЭМ – электронная микроскопия

ПИД – пропорционально-интегрально-дифференциальный регулятор

$T_{\text{ТЭН}}$ – температура ТЭНа

f – частота вращения барабана

G – скорость подачи исходного материала

$\tau_{\text{п}}$ – время пребывания

$S_{\text{уд}}$ – величина удельной площади поверхности

ППП – потери массы при прокаливании (1270 К)

ТГА – термоактивированный гидроксид алюминия

ПРИЛОЖЕНИЕ

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К.БОРЕСКОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УТВЕРЖДАЮ



Директор Института катализа
И.И.ПАРМОН, академик
В.Н.Пармон

2007 г.

ВРЕМЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ПРОДУКТ ЦЕНТРОБЕЖНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
ГИДРАРГИЛЛИТА – ЦТА ГГ

(ИК-02-76)

Срок действия регламента до << __ >> _____ 2007_ г.

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г. К. БОРЕСКОВА
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ОКП 21 7522

Группа Л 94



ПОТВЕРЖДАЮ

Заведующий директор

Института катализа СО РАН

В.Н.Пармон

« 11 » « январь » 2007 г.

ПРОДУКТ ЦЕНТРОБЕЖНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
ГИДРАРГИЛЛИТА -ЦТА ГГ

ИК-02-76

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

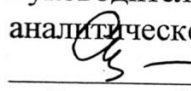
ТУ 2175-040-03533913-2007

(Вводятся впервые)

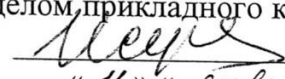
Литера "0"

Дата введения 29 января 2007 г.

СОГЛАСОВАНО

Руководитель информационно-
аналитического центра, д.х.н. В.И.Симагина

« 12 » « январь » 2007 г.

Заведующая научно-технологическим
отделом прикладного катализа, д.х.н. Л.А.Исупова

« 11 » « январь » 2007 г.

Руководитель группы приготовления
катализаторов НТО ПК В.Ю.Кругляков

« 11 » « январь » 2007 г.

Ведущий технолог НТО ПК

 В.А.Балашов

« 11 » « январь » 2007 г.

Старший лаборант -
исследователь НТО ПК Р.С.Проценко

« 11 » « январь » 2007 г.



VIII МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ИННОВАЦИЙ И ИНВЕСТИЦИЙ

ДИПЛОМ

награждается

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ

Институт катализа им. Г. К. Борескова

за разработку

Цефлар — компактная установка для
термоударной обработки порошковых
материалов

Министр образования и науки
Российской Федерации

А. А. Фурсенко

МОСКВА, ВВЦ, 2008

**АКТ
ИСПЫТАНИЙ И СДАЧИ ОБОРУДОВАНИЯ**

(в рамках выполнения 3-его этапа работ по договору №754и/13 от 20 декабря 2013 г.)

«01» августа 2014 года

г. Санкт-Петербург

Мы, нижеподписавшиеся, представитель Исполнителя – Заместитель директора Института катализа СО РАН Бальжинимаев Б.С., с одной стороны, и представитель Заказчика – Генеральный директор ООО «Кит-Строй СПб» Тарасов Д.А., с другой стороны, составили настоящий Акт о нижеследующем:

В период с «28» июня по «01» августа 2014 года на производственных площадях ООО «Кит-Строй СПб» проведены испытания опытного образца усовершенствованного центробежного флэш-реактора барабанного типа ЦЕФЛАР™, изготовленного в соответствии с договором №754и/13.

Согласно техническому заданию договора №754и/13 программа испытаний реактора состояла из двух частей:

- 1) Проверка работы реактора в режиме холостого хода в течение 3-х часов путем включения нагревателей и приводов;
- 2) Проведение испытаний реактора под нагрузкой путем термической активации гидраргиллита в течение 3-х часов.

В результате проведения испытаний установлено:

- 1) Программа испытаний выполнена в полном объеме;
- 2) Испытания подтвердили соответствие предъявленного оборудования требованиям технического задания;
- 3) Обработка сырья в реакторе приводит к образованию продукта центробежно термической активации (ЦТА).

Заключение

Поставленный опытный образец усовершенствованного центробежного флэш-реактора считать выдержавшим приемо-сдаточные испытания и пригодным к дальнейшей эксплуатации Заказчиком.

Настоящий Акт составлен в 2 (двух) экземплярах, один из которых находится у Заказчика, второй – у Исполнителя.

Подписи сторон:

Исполнитель:
Заместитель директора
Института катализа СО РАН
 / Б.С. Бальжинимаев



Заказчик:
Генеральный директор
ООО «Кит-Строй СПб»
 / Тарасов Д.А.
