

СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**Юсупов Фарход Махкамович**

*д-р тех. наук., зав. лаб. институт общей и неорганической химии АН РУз.,
Узбекистан, г Ташкент
E-mail: azizbek.kucharov94@mail.ru*

Маманазаров Муродали Мамадали угли

*базовый докторант (PhD), институт общей и неорганической химии АН РУз.,
Узбекистан, г Ташкент
E-mail: mmm271294@gmail.com*

Кучаров Азиз Алишер угли

*базовый докторант (PhD), институт общей и неорганической химии АН РУз.,
Узбекистан, г Ташкент
E-mail: azizbek.kucharov94@mail.ru*

Саидоббозов Саидмансур Шамшидинович

*магистрант, Национальный Университет Узбекистана,
Узбекистан, г Ташкент
E-mail: mmm271294@gmail.com*

PROPERTIES OF SPHERICAL GRANULES BASED ON ALUMINUM OXIDE**Farhod Yusupov**

*d. t. s., prof. of Institute of General and Inorganic Chemistry of Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent*

Murodali Mamanazarov

*Phd student Institute of General and Inorganic Chemistry of Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent*

Azizbek Kucharov

*Phd student Institute of General and Inorganic Chemistry of Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent*

Saidmansur Saidabbosov

*master degree of National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Методом тарельчатого гранулирования приготовлены сферические гранулы на основе оксида алюминия. Исходным сырьем служили продукты термоактивированный гидроксид алюминия (ТХА). Изучены технологические основы получения гранул, изучены влияние угла наклона гранулятора, времени пребывания гранул в грануляторе и влияние температуры во время термической обработки гранулы на плотность гранулы, диаметр, удельную поверхность, механическую прочность и общий объем пор.

ABSTRACT

Spherical granules based on alumina were prepared by the method of plate granulation. The starting material was thermally activated aluminum hydroxide (TXA) products. The technological fundamentals of producing granules were studied, the influence of the angle of inclination of the granulator, the residence time of the granules in the granulator, and the effect of temperature during heat treatment of the granule on the density of the granule, diameter, specific surface, mechanical strength, and total pore volume were studied.

Ключевые слова: гидроксид алюминия, тарельчатое гранулирование, свойства гранул, температуры прокаливания, катализатор, Клаусс, угол наклона гранулятора.

Keywords: aluminum hydroxide, plate granulation, properties of granules, calcination temperatures, catalyst, Klaus, granulator tilt angle.

Введение. Оксид алюминия благодаря своим уникальным свойствам на протяжении длительного времени широко применяется в катализе, и годовое производство оксида алюминия и систем на его основе в мире превышает 115 млн тонн. Оксид алюминия применяют как катализатор для дегидратации спиртов, в процесс Клауса, в реакциях крекинга и гидрокрекинга нефтепродуктов и др.; как компонент – для синтеза сложных катализаторов (алюмохромовых, алюмомолибденовых, алюмокобальтмолибденовых, алюмоникельмолибденовых); в качестве носителя – для нанесенных металлических (Pt, Pd, Ni) и оксидных катализаторов, используемых, соответственно, в реакциях гидрирования, гидрогенолиза, риформинга и др., а также для обезвреживания промышленных выбросов [1].

Получение сферических гранул методом тарельчатого гранулирования в аппарате, представляющем собой наклонный вращающийся диск с бортиками, является удобным и простым методом формования. Гранулирование заключается в формировании сферических агломератов из равномерно смоченных частиц и/или в наслаивании сухих частиц на смоченные зародыши-центры гранулообразования при непрерывном вращении смоченных частиц в грануляторе. Этот процесс обусловлен действием капиллярно-адсорбционных сил сцепления между частицами. Под действием отрицательного гидростатического давления жидкой фазы в порах (капиллярах) и натяжения жидкостных пленок в месте контакта частиц (пленочные контакты) происходит уплотнение структуры, вызванное силами взаимодействия между частицами в плотном динамическом слое [2].

Первым разработчиком промышленной технологии получения сферического оксида алюминия методом окатывания порошков флаш-продукта была фирма Rhone Poulenc (Франция, 1959 г.) [3, 4].

На свойства гранул, получаемых тарельчатым гранулированием, влияют:

- конструктивные характеристики и режимы работы гранулятора (диаметр, угол наклона и скорость вращения тарели);
- технологические параметры процесса (время окатывания, время и условия гидратации свежеформованных гранул, условия термической обработки);
- физико-химические свойства используемых материалов (природа и дисперсность исходного порошкового сырья, природа и количество вводимого на стадии окатывания увлажняющего порошок раствора, природа вводимых добавок) [5]

Экспериментальная часть.

Методика приготовления образцов алюмооксидной гранулы основана на следующих стадиях:

- подготовка сырья и его размол (дезинтегрирование);
- гранулирование методом окатывания;
- физико-химическая обработка влажных гранул;
- рассев гранул;
- прокаливание;
- повторный рассев гранул и затаривание готового продукта.

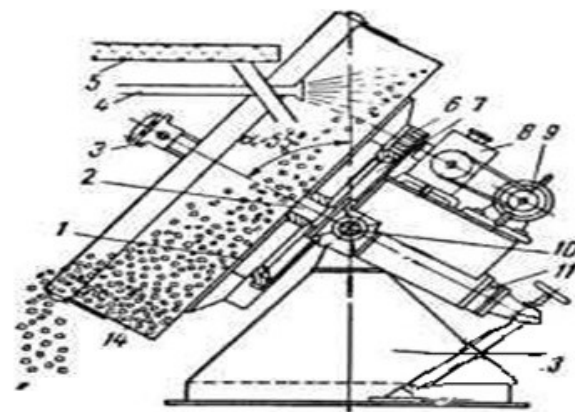


Рисунок 1. Тарельчатый гранулятор диаметром 2000 мм: 1 - тарелка, 2 - вал, 3 - стойка, 4 - форсунка, 5 - шнек, 6 и 7 - шестерни, 8 - редуктор, 9 - электродвигатель, 10 - ось стакана, 11 - стакан вала, 12 - винт, 13 - станина, 14 - обечайка

Качество грануляции и физико-химические свойства гранулы могут изменяться в широких пределах в зависимости от целого ряда факторов, таких как фракционный состав, расход и физико-химические характеристики исходного сырья, химической активности и массовой доли потерь при прокаливании, его влажности и химического состава, расхода порошка, подаваемого на стадию гранулирования, а также природы и объема раствора связующего, угла наклона и скорости вращения гранулятора [6,7,8].

Для приготовления катализатора используют продукт термоактивированный гидроксид алюминий (ТХА), который подвергают механохимической активации в дезинтеграторе путем ударного воздействия частиц между собой или о штифты дисков.

Дезинтегрированный продукт, который, в основном, состоит из частиц размером менее 100 мкм, при этом доля фракции менее 50 мкм должна быть не менее 75 %, дозируют на тарельчатый гранулятор при скорости $n=18$ об/мин, в котором одновременно подают тонко распыленный раствор связующего.

После гранулятора полученный полупродукт с влажностью 20-25 % поступает в реактор физико-химической обработки, где его выдерживают в насыщенных парах воды не менее 2 часов при температуре 85-90 °С.

Затем гранулы подвергают расसेву. Затем гранулы сушили при 120 °С в течение 24 ч, после чего прокаливали при 420—550 °С в токе осушенного воздуха (точка росы не выше -40 °С). Нагревание гранул происходило со скоростью 70 °С/ч. Продолжительность прокаливания после выхода на режим составляла 4 ч.

Результаты и их обсуждение.

В таблице 1 показано, как угол наклона гранулятора влияет на физико-механические свойства гранулы. Результаты показывают, что с увеличением

угол наклона гранулятора диаметр гранул уменьшается, а механическая прочность и насыпная плотность увеличиваются.

Таблица 1.

Зависимость физико-механических свойств от угла наклона гранулятора

Угол наклона гранулятора, С ⁰	53	55	57	59	61	63
Диаметр гранулы, мм	5,2	4,9	4,6	4,5	4,1	3,6
Механическая прочность гранулы, МПа	5,0	5,2	5,4	5,8	6,1	6,4
Насыпная плотность гранулы, г/см ³	0.692	0.703	0.709	0.721	0.761	0.784

Одним из важнейших факторов является время пребывания гранул на грануляторе или время закатывания, условно определяемое как отношение массы гранул на грануляторе к скорости подачи на него порошка, выраженной в кг/мин. Эту величину можно принять за характеристику продолжительности процесса формирования и уплотнения сферических гранул за счет соударений гранул друг с другом и с поверхностью гранулятора [9].

В таблице 2 представлены зависимости величины удельной поверхности и общего объема пор от времени пребывания гранул на грануляторе.

С увеличением времени пребывания гранул на грануляторе общий объем пор уменьшается вследствие уплотнения гранул, механической прочности и насыпной плотности увеличиваются.

Таблица 2.

Зависимости физико-механических свойств от времени пребывания гранул в грануляторе

Время, мин	10	15	20	25	30
Удельная поверхность, м ² /г	290	295	293	291	294
Механическая прочность, МПа	3,2	4,5	5,2	5,8	6,1
Общий объем пор, см ³ /г	0,5	0,47	0,45	0,38	0,31
Насыпная плотность, г/см ³	0,682	0,695	0,708	0,715	0,725

Результаты показывают, что удельная поверхность не зависит от угла наклона гранулятора и времени пребывания гранул на грануляторе. Удельная

поверхность зависит от свойств исходного сырья и термической обработки гранулы.

Таблица 3.

Влияние температуры прокаливания на характеристики гранул

Температуры прокаливания, С	420	450	500	550
Удельная поверхность, м ² /г	280	290	310	315
Механическая прочность, МПа	4,5	4,9	5,8	6,0
Общий объем пор, см ³ /г	0,32	0,36	0,45	0,48
Насыпная плотность, г/см ³	0.695	0.702	0.698	0.701

Термообработка образцов проведена при 420 °С, поскольку такая температура обеспечивает разложение образующихся на стадии термопаровой обработки гидроксидов (псевдобемита или байерита) и формирование высокодисперсных низкотемпературных фаз ($\eta+\gamma+\chi$)-Al₂O₃ в соответствии с данными [10]. Повышение температуры от 420 до 500 °С улучшает некоторые свойства гранул, в частности общий размер, удельную поверхность и прочность гранул.

Продолжение повышения температуры мало влияет на свойства.

Свойства гранул, приготовленных с добавками, введенными в увлажняющий раствор различных электролитов, приведены в табл. 4. Использование раствора электролита в качестве увлажняющего раствора увеличивало удельная поверхности и общий объем поры, NaOH и боратная кислота увеличивали прочность, но спирт немного уменьшал прочность .

Таблица 4.

Влияние добавок электролитов в увлажняющий раствор на характеристики гранул

Увлажняющий раствор		H ₂ O	10 % NaOH	10 % C ₂ H ₅ OH	10 % H ₃ BO ₃
Удельная поверхность, м ² /г		280	325	310	330
Механическая прочность, МПа		4,5	7,2	4,2	6,3
Общий объем пор, см ³ /г		0,32	0,41	0,45	0,38
V пор (N ₂), см ³ /г, диаметром, нм	1,7-300	0,26	0,17	0,35	0,27
	<1,7	0,05	0,22	0,07	0,08
Насыпная плотность, г/см ³		0,695	0,720	0,698	0,717

Было обнаружено, что электролитические агенты оказывают сильное влияние на размер поры. Из-за добавления NaOH количество микропор увеличилось, в то время как макропоры немного уменьшились. в этиловом спирте, напротив, количество макропор увеличилось, а микропоры уменьшились. Добавление борной кислоты практически не влияло на размер поры. Добавление электролита также не оказывало существенного влияния на насыпная плотность.

Было обнаружено, что добавление различных выгорающих веществ к исходному сырью оказывало различное влияние на различные свойства гранулы. Как и ожидалось, добавление выгорающих агентов значительно уменьшило прочность и насыпная плотность. Добавление выгорающих веществ увеличило общий размер пор. добавление выгорающих веществ увеличивало количество макропоры, оно также увеличивало средний размер пор. Также процентное содержание горючих веществ и размер частиц могут влиять на свойства гранул.

Таблица 5.

Характеристики гранул, приготовленных с выгорающими добавками

Увлажняющий раствор		Без добавок	8 % древесной муки.	8 % уголь АУ-КУ	8 % Целлюлоза
Удельная поверхность, м ² /г		290	285	265	240
Механическая прочность, МПа		6,0	3,2	3,8	4,3
Общий объем пор, см ³ /г		0,32	0,41	0,40	0,38
V пор (N ₂), см ³ /г, диаметром, нм	1,7-300	0,26	0,34	0,29	0,27
	<1,7	0,05	0,07	0,1	0,05
Насыпная плотность, г/см ³		0,710	0,635	0,658	0,677

Выводы. Было установлено, что с помощью тарельчатого гранулирования можно получать гранулы с различными физико-механическими и адсорбционно-каталитическими свойствами. Было обнаружено, что на свойства гранул также влияют технические характеристики процесса грануляции и различные добавки к сырью. Было показано, что технические характеристики в основном влияют на плотность гранул, механическую прочность и общий объем гранул и не влияют на относительные поверхностные, микро-, мезо- и макропористые количества. Было установлено, что адсорбционно-каталитические свойства, удельной поверхности, размера поры гранул зависят главным образом от типа и свойств первичного сырья и его различных добавок.

На основе полученных данных по влиянию условий приготовления на свойства гранул можно было ожидать, что гранулы, приготовленные с добавкой

NaOH в увлажняющий раствор, после термообработки при 420°C будут характеризоваться лучшими сорбционными характеристиками за счет более высоких значений удельной поверхности и объема пор по сравнению с гранулами без добавок, а также за счет химического модифицирования поверхности, согласно [9]. С другой стороны, гранулы с увеличенной долей макропор будут более активны в реакциях, контролируемых внутренней диффузией, например в реакции Клауса. Действительно, гранулы, приготовленные с добавлением древесной муки, как было показано, продемонстрировали более высокую каталитическую активность в процессе Клауса [12].

Полученные закономерности позволили предложить способы получения гранул с различающимися текстурными характеристиками для использования в качестве высокоэффективного осушителя и в качестве катализатора процесса Клауса.

Список литературы:

1. А.С.Иванова. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение// Кинетика и катализ. Новосибирск. 2012.
2. О.А. Калименова, М.В. Акимова. Источники потерь серы и пути повышения эффективности работы установок Клауса и сульфур на гпз ООО «Газпром добыча Оренбург» // Газовая промышленность. Москва. 2017.
3. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. М.: Химия, 1971. С. 31—32, 36—37
4. Rhone Poulenc US patent 2,915,365 (1959)

5. И.А. Голубева. Ф.С. Морозкин. Основные направления повышения эффективности процесса Клауса// Газовая сера: проблемы и пути решения. НефтеГазоХимия. Москва. 2013.
6. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. М.: Химия, 1992. С. 42
7. P.D. Clark, N.I. Dowling, M. Huang. Practical aspects of Claus catalysis// Sulphur. - 23-26 October, 2005. - P. 131-146
8. Б.П. Золотовский, Р.А. Буянов, Г.А. Бухтиярова, Е.А. Тарабан, В.И. Мурин и др. Разработка технологии и создание производства сферических алюмооксидных носителей, адсорбентов и катализаторов / II Журнал прикладной химии. - 2007. - Т. 70. - № 2. С. - 299-30
9. Исупова Л.А., Данилова И.Г., Данилевич В.В., Ушаков В.А. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 11 С. 1504—1512.
10. Данилевич В.В, Исупова Л.А., Кагырманова А.П., Харина И.В., Зюзин Д.А, Носков А.С. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 673—680.
11. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 264 с
12. Пат. 2527259 РФ; опубл. 27.08.2014.