

М. Ю. Лазарев, И. А. Махоткин, Ф. Ш. Шарафисламов

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИИ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СОТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ключевые слова: катализатор, реология, влажность.

Исследована реология каолиновой глины как связующего для изготовления сотовых блоков катализаторов. Определены оптимальные технологические параметры для изготовления сотовых катализаторов: влажность массы и давление в пресс-форме.

Keywords: The catalyst, rheology, humidity.

The rheology kaolin clay as binding for manufacturing of cellular blocks of catalysts is investigated. Optimum technological parameters for manufacturing of cellular catalysts are defined: humidity of weight and pressure in a compression mold.

Одной из ключевых стадий в производстве серной кислоты является контактное окисление SO_2 в SO_3 . Окисление осуществляется в полочном контактном аппарате. Основная доля гидравлического сопротивления в контактном аппарате составляет сопротивление слоя катализатора. В настоящее время в сернокислотной промышленности используют ванадиевые гранулированные катализаторы [1]. При работе с запыленными газами поры гранулированных катализаторов забиваются и гидравлическое сопротивление слоя резко возрастает. Для нормальной работы катализатора в условиях запыленных газов необходим катализатор с большой площадью свободного сечения. Такому условию отвечает катализатор изготовленный в виде сотового блока [2]. Производство сотовых катализаторов в России в промышленных масштабах отсутствует. В изготовление сотовых катализаторных блоков большое значение имеет подготовка сырья. Основные причины брака в производстве сотовых катализаторов – это некачественное формование изделия на фазе экструзии и растрескивание блоков на фазе удаления воды [3].

Процесс формования катализаторной массы связан с механическим воздействием на массу. Выбор аппаратуры и оптимальных технологических режимов определяется реологическими свойствами массы. Помимо этого знание реологии дает ценную информацию о структуре и свойствах катализатора.

Нами были проведены исследования реологии связующего компонента в изготовлении сотовых блоков.

В качестве связующего была выбрана каолиновая глина Вурманкасинского месторождения.

Химический состав глины, %:

SiO_222,44;
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$...12,10;
 Fe_2O_34,4;
 CaO1,7;
 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$2,5;
 MgO0,9;
 SO_3следы;
 п.п.п.5,85.

Карьерная влажность, %: летом – (17-20); зимой – (18-25). Число пластичности – (8,8-11,4), умеренно пластичная. Коэффициент чувствительности – 1,32, среднечувствительная. Усадка воздушная – 7,3. Общая усадка – 7,4%.

Гранулометрический состав, %:

Фракции: более 0,01 мм – 54,12;
 0,01–0,005 мм – 7,04;
 0,005–0,001 мм – 7,8;
 менее 0,001 мм – 31,04;

При проведении исследований применяли предварительно высушенную, измельченную на шаровой мельнице и просеянную через сито с размером ячейки 1 мм.

Реологические параметры среды исследовались на прессе ПСУ-50, путем продавливания через фильеру. В качестве фильеры использовались две пресс-формы капилляры для исключения входных эффектов, длиной 30 мм и 80 мм с диаметром 6 мм. Материал капилляров – Ст.3.

Известно, что в высокодисперсных системах вода находится в двух видах, связанной (адсорбированной) поверхностью частичек массы и свободной жидкости, занимающей поровое пространство. Именно свободная жидкость обеспечивает подвижность скелетных частичек при деформации [4].

На рис. 1 представлена зависимость давления прессования массы от расхода, при влажности массы 23%.

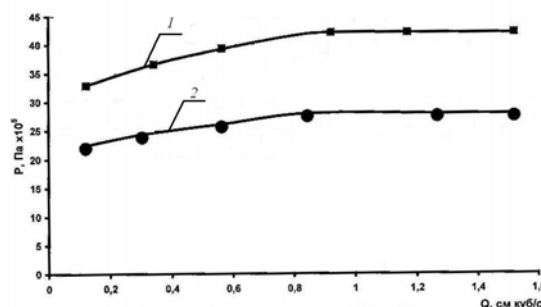


Рис. 1 - Зависимость давления прессования массы от расхода, при влажности массы 23%: 1 – прессование на капилляре $l = 80$ мм; 2 – прессование на капилляре $l = 30$ мм

Анализ с применением ЯМР показал, что при влажности глины (13-15%), свободная вода отсутствует, что приводит к потере текучести. При течении многофазных сред в трубах и капиллярах происходит расслоение фаз, а именно, частички твердой фазы перемещаются от оси к стенкам канала и от стенок канала к оси, образуя зону повышенной концентрации твердой фазы. В нашем случае также отмечается эффект разделения фаз при движении катализаторной массы через пресс - форму.

Вычитая входовой эффект из наблюдаемого перепада давления и после пересчета первичных данных по реологическому закону получаем кривую течения для капилляра бесконечной длины (рис.3). В результате можно видеть аналогичный ход кривых как на рис.1, т.е. после некоторого значения наблюдается излом.

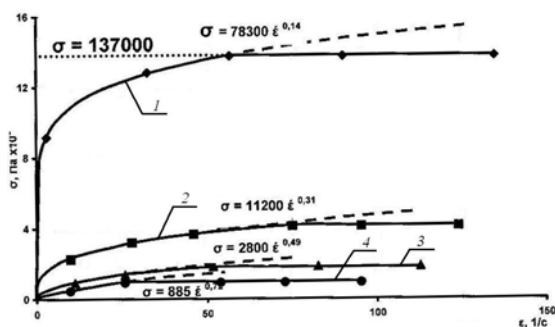


Рис. 2 - Зависимость напряжения сдвига от скорости деформации: 1 – образец с влажностью 21%; 2 – образец с влажностью 23%; 3 – образец с влажностью 25%; 4 – образец с влажностью 27%

Также можно выделить общую закономерность для всех образцов: при повышении влажности глины - при тех же значениях скорости деформаций напряжения сдвига уменьшаются, (то есть кривые параллельно движутся относительно оси абсцисс). Что является вполне закономерным явлением, учитывая, что подвижность сегментов макромолекул увеличивается, при увеличении влажности, и масса легче деформируется (в данном случае продавливаться через капилляр) [5].

Широко распространенным методом для анализа кривых является представление кривых течения в виде степенной функции, поскольку в логарифмических координатах эта функция изображается прямыми линиями рис. 3. Из рис. 3 видно, что с увеличением влажности раньше наблюдается излом кривых. Это сопровождается резким снижением его текучести и уменьшением адгезионного взаимодействия массы со стенкой капилляра. В результате наблюдается падение сопротивления движению массы в канале и соответственно скачкообразное повышение расхода - эффект срыва потока. Срыву отвечает огромный скачок расхода. Это можно объяснить тем фактом, что при прессовании избыток воды содержащейся в массе за счет деформирования массы

«выдавливается» из межкапиллярного пространства в пристенную область, образуя прослойку смазки.

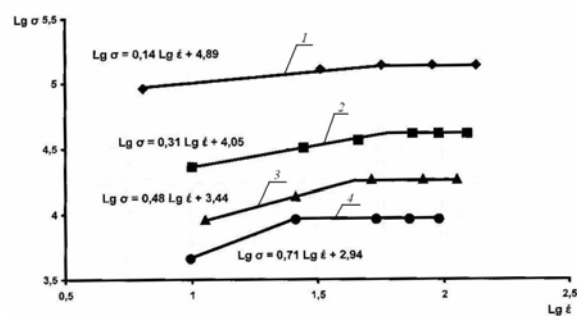


Рис. 3 - Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига: 1 – образец с влажностью 21%; 2 – образец с влажностью 23%; 3 – образец с влажностью 25%; 4 – образец с влажностью 27%

При срыве течение смеси сменяется скольжением относительно стенки капилляра. Дальнейшее повышение давления прессования переводит режим течения на второй участок за изломом. Уменьшение угла наклона говорит о том, что кажущаяся вязкость среды увеличилась. Поскольку излом для различных влажностей реализуется практически при одном и том же расходе массы, т.е. при одном и том же времени пребывания элементарного объема массы в пресс-форме, то это указывает на то, что при повышенных расходах «лишняя» жидкость не успевает оттесниться в нужном количестве к стенке пресс - формы для образования смазывающей пленки.

По зависимости, представленной на рис. 4, можно видеть, что с увеличением влажности массы напряжение сдвига уменьшается. Наиболее оптимальное значение влажности для процесса формования лежит в пределах 22 - 24 % , что соответствует пластическому прессованию массы.

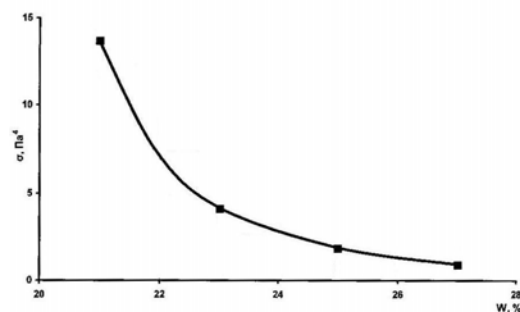


Рис. 4 – Зависимость напряжения сдвига от влажности массы

На рис. 4 представлено влияние влажности массы на реологические характеристики. Так, показатель степени увеличивается, а параметр консистенции уменьшается с увеличением влажности. Можно заметить, что все образцы показывают неньютоновское течение ($n < 1$), т.е. их

вязкости уменьшаются при увеличении скорости сдвига.

Для получения высококачественного блока требуется установление оптимальной формовочной влажности. Отклонение от оптимальной влажности выше 3 - 4% значительно снижает качество изделий.

Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее оптимальное значение влажности массы лежит в пределах 22 - 24%. Так при больших значениях влажности наблюдается повышенная усадка и малая плотность изделия. Слишком низкая влажность требует увеличенного расхода энергии, очень перегружает пресс, не обеспечивает достаточного внутреннего сцепления.

Исходя из опытных данных для данной оптимальной влажности массы для формования необходимо давление в пресс-форме порядка 219 кгс/см². Можно предположить, что при введении третьего компонента (катализатора) будем иметь похожие реологические характеристики. Знание этих зависимостей позволит совершенствовать процесс формования сотовых катализаторов.

Литература

1. *Малин К.М.* Технология серной кислоты / К.М. Малин, Н.Л. Аркин, Г.К. Боресков, М.Г. Слинко; под общ. ред. проф. К.М. Малина. – М.: Госхимиздат, 1950. - 569 с.
2. *Репин В.Б.* Оптимизация площади поверхности сотового катализатора / Репин В.Б., Балыбердин А.С., Шарафисламов Ф.Ш., Махоткин И.А. // Вестник Казан. технол. ун-та. -2011. – Т. 14, №18. – С.249-254.
3. *Лазарев М.Ю.* Исследование кинетики реакции восстановления оксидов азота аммиаком на различных катализаторах / М.Ю. Лазарев, И.А. Махоткин, Ф.Ш. Шарафисламов // Вестник Казанского технологического университета. -2012. – Т.15, № 7.- С.11-15
4. *Махоткин, И.А.* Разработка технологии изготовления высокоэффективного сотового катализатора из порошкообразных железоокисных отходов для очистки газовых выбросов от оксидов азота/Махоткин И.А., И.М. Тухватуллин, С.П. Дмитриев// Современные проблемы технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2004. – С. 717-726.
5. *Мухленов И.П.* Технология катализаторов / И.П. Мухленов [и др]. – Л.: Химия, 1979 – 328с.

© **М. Ю. Лазарев** - к.т.н., ст. препод. каф. ОХЗ КНИТУ, kek.ml@bk.ru; **И. А. Махоткин** - к.т.н., доцент той же кафедры; **Ф. Ш. Шарафисламов** - к.т.н., зав. лабораторией той же кафедры.