

Секция 1: Экологические основы прогрессивных технологий

2. Чубенко М.Н. Разработка технологии очистки производственных стоков с утилизацией соединений меди и цинка : Дис. канд. техн. наук. - Н. Новгород, 2004 165 с.
3. Лакерник М.М., Пахомова Г. Н. Metallurgy цинка и кадмия. Учебное пособие. - М.: Metallurgy, 1969. - 488 с.
4. Зайцев В.Я. Metallurgy свинца и цинка / В.Я.Зайцев, Е.В.Маргулис. М.: Metallurgy, 1985. - 263 с.
5. Васильев Е.В., Ушаков А.Г., Ушаков Г.В. Методика получения пигмента – цинковых белил из цинксодержащих отходов химических предприятий. Сборник лучших докладов студентов и аспирантов Кузбасского государственного технического университета. Доклады 51-й научно-практической конференции, 17-21 апр. 2006 г. – Кемерово, ГУ КузГТУ, 2006, с. 229 - 230.
6. Ушаков А.Г., Брюханова Е.С., Ушаков Г.В. Методика утилизации цинксодержащего отхода химического предприятия с получением пигмента – цинкового крона. Доклады 51-й научно-практической конференции, 17-21 апр. 2006 г. – Кемерово, ГУ КузГТУ, 2006, с. 216 - 218.
7. Ушаков Г.В., Ушаков А.Г. Утилизация цинксодержащего отхода химических предприятий с получением пигмента – цинкового крона. Химия IX век: Новые технологии, новые продукты. Материалы IX Международной научно-практической конференции. – Кемерово, 16-19 мая 2006 г., с. 370 – 371.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМИ МЕТОДАМИ, В СИНТЕЗЕ
ФИШЕРА ТРОПША**

В.А Пивовар, асп., Е.В. Попок, к.т.н., доц., С.П. Журавков, к.х.н, гл.технолог

Томский политехнический университет

634050, г.Томск пр.Ленина 30, тел. (3822)-70-17-77 вн. 5280

E-mail: Pivovarsibur@gmail.com

Аннотация: В работе представлены результаты исследования каталитической активности металлических порошков ВК6 используемых в роли катализатора в синтезе Фишера-Тропша. Испытания были проведены на лабораторной установке, разработанной и изготовленной ЗАО «Катакон», г.Новосибирск. Для получения тонкодисперсных порошков использовался метод электроискрового диспергирования в жидкой среде. Для изучения физико-химических свойств полученных порошков использовались: определение величины удельной поверхности частиц порошков по методу БЭТ, методы растровой и сканирующей электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа.

Abstract: The research effort presents the results of a studying catalytic activity of metal powders VK6 used as catalyst in the synthesis of Fischer-Tropsch. Tests were conducted on a laboratory installation, which was designed and manufactured by CJSC "Caticon", Novosibirsk. The method of electrospark dispersion in liquid medium was applied during obtaining a fine powder. To study the physico-chemical properties of the obtained powders were used for determination of the specific surface of particles of powders by BET method, methods of raster and scanning electron microscopy, and X-ray phase analysis.

Проблема переработки вольфрамсодержащих отходов инструментальных производств является весьма актуальной задачей, в особенности «отходы» твердого сплава ВК6 (94%-карбид вольфрама, 6%-кобальт), поскольку они имеют высокую практическую ценность. В данной работе предложен вариант использования отходов ВК6 в качестве каталитической загрузки в процессе Фишера-Тропша. Технология синтеза Фишера-Тропша, позволяющая получать синтетические жидкие углеводороды, является одной из самых востребованных направлений нефтехимического синтеза. Это происходит потому, что на основе данной технологии возможно создание одного из немногих эффективных методов утилизации попутного нефтяного газа и, таким образом, вовлечение в производственный процесс потенциального сырья, которое в настоящее время используется не в полной мере.

Образование углеводородов из СО и Н₂ (синтез-газа) является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений, ведущую роль в котором играет катализатор. От выбора катализатора зависит выход различных фракций, полнота переработки исходного сырья, а также другие особенности процесса.

Известно, что с уменьшением размеров частиц порошков их каталитические свойства изменяются: повышается их химическая активность, снижается температура спекания, появляются новые свойства, не характерные для материалов в массивном или грубодисперсном состоянии [1].

Эффективными вариантами получения тонкодисперсных металлических порошков являются электроимпульсные способы. Одним из таких способов является электроискровое диспергирование

металлических гранул в жидкой среде. Указанный метод является энергоэффективным и энергосберегающим, позволяющий перерабатывать металлические системы в тонкодисперсные порошки при напряжениях до 1000 вольт, что существенно упрощает технологический процесс.

Таким образом, целью данной работы является изучение активности альтернативных каталитических систем в виде тонкодисперсных порошков, полученных на основе ВК6, в процессе синтеза жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша.

Исходный материал для получения порошков – стружка из сплава ВК6 с размерами частиц примерно от 10 мкм до 2–5 мм. Стружка представляет собой отходы токарной обработки заготовок, полученных вакуумным спеканием, при изготовлении и восстановлении инструмента и технологической оснастки, используемых при производстве металлургической продукции [2].

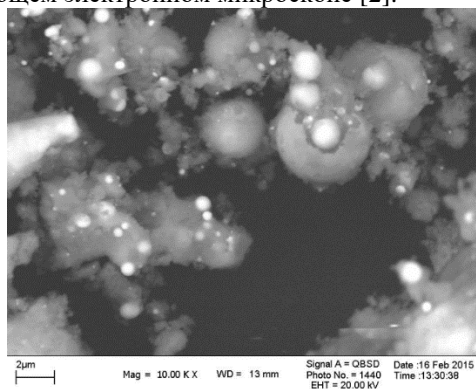
Для получения тонкодисперсных порошков твердого сплава ВК6 использована установка по электроимпульсному диспергированию металлов. В качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду. Продолжительность одной стадии диспергирования 10 мин. Слои образовавшейся суспензии над дисперсной металлической загрузкой декантировали, твердые продукты разделяли на фракции седиментацией или отстаивали для сгущения. Затем в реактор заливали следующую порцию рабочей жидкости для проведения процесса диспергирования. Включали установку и повторяли процесс диспергирования.

Величину удельной поверхности полученных из ВК6 порошков определяли по тепловой десорбции азота с помощью анализатора удельной поверхности и пористости «Сорбтометр М» (ЗАО «Катакон»), программное обеспечение которого на основании полученных экспериментальных данных, автоматически рассчитывало величину удельной поверхности исследуемого образца по методу БЭТ (Брунауэра, Эммета, Тейлора) [2].

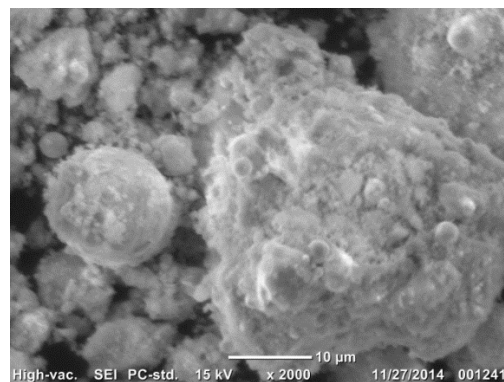
Исследование фазового состава и структурных параметров образца проводили на дифрактометре Наноцентра ТПУ Shimadzu XRD-7000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN. Анализ размеров ОКР и внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проведен с использованием программы полнопрофильного анализа – POWDERCELL 2.4.

Исследование морфологии тонкодисперсных порошков сплава ВК6 проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO1455VP фирмы «Carl Zeiss» и сканирующем электронном микроскопе JEOL 6000 («Nikon Metrology Inc.»).

На рисунке 1 а приведены микрофотография образца порошка, полученного из сплава ВК6, снятая на растровом электронном микроскопе, а на рисунке 2 б – микрофотография снятая на сканирующем электронном микроскопе [2].



а)



б)

Рис. 1. Порошок, полученный из сплава ВК6: а) РЭМ-изображение; б) СЭМ изображение

Согласно изображениям, представленным на рисунке 1 форма частиц преимущественно сферическая, присутствуют как крупные (до 20 мкм) частицы, образующиеся в результате плавления и разбрызгивания металла, так и мелкие (50-100 нм), происхождение которых, вероятно, связано с испарением металла в области микроразрядов и последующей конденсацией паров. Вокруг сферических частиц видны бесформенные объемные волокнистые образования, которые, вероятнее всего, состоят из продуктов взаимодействия металлов как друг с другом, так и с водой. Данные электронной микроскопии вполне согласуются с экспериментальными данными по исследованию

распределения частиц по размерам в этанольных суспензиях, состоящих из тонкодисперсных порошков ВК6, полученными с помощью дисковой центрифуги [2].

Влажные осадки сушили в вакуумном сушильном шкафу ШСВ вначале при температуре не более 40 °С, а затем доводили до постоянного веса при 100 °С. Полученные порошки исследовали путём измерения величины удельной поверхности, распределения частиц по размерам, изучения фазового состава и морфологии.

В табл. 1 приведены данные по величине удельной поверхности продуктов электроэрозионного диспергирования стружки сплава ВК6 по разным частотным режимам обработки (ЭИД 1–ЭИД 4). Для сравнения приведено значение удельной поверхности фракции менее 63 мкм, отсеянной из исходной пробы дробленой стружки сплава ВК6 М (механическое измельчение) [2].

Таблица 1

Сравнение величин удельной поверхности порошков, полученных ЭИД стружки сплава ВК6 при различных режимах измельчения

Образец	Условия измельчения, вид пробы	d , м ² /г
ВК6 М	Помол в шаровой мельнице, отсев фракции менее 63 мкм исходной пробы	0,13
ВК6 ЭИД 1	400 имп/с, легкая фракция седиментационного разделения порошка	36,99
ВК6 ЭИД 2	400 имп/с, тяжелая фракция седиментационного разделения порошка	10,8
ВК6 ЭИД 3	600 имп/с, валовая проба	12,9
ВК6 ЭИД 4	800 имп/с, валовая проба	13,8

Таким образом, величина удельной поверхности порошков сплава ВК6, изготовленных электроискровым методом, более чем в сто раз превышает эту величину для фракции менее 63 мкм, полученной механическим измельчением.

Согласно данным рентгенофазового анализа, (табл. 2), продукты диспергирования состоят как минимум из пяти компонентов, что свидетельствует о неоднородном распределении элементов и их соединений в сплаве [2].

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа порошков, полученных из сплава ВК6

Состав фазы	Содержание, мас. %	Межплоскостные расстояния
W ₂ C _{0,84}	10,31	a: 5,1579; c: 4,6943
Co	2,5	a: 3,52
WC	0,62	a: 2,9181; c: 2,8466
Co ₃ W ₃ C	86,06	a: 11,1047
W	0,51	a: 3,1337

Каталитические исследования проводились на лабораторной установке разработанной проектной организацией ЗАО «Катакон». Схема лабораторной установки представлена на (рис.2).

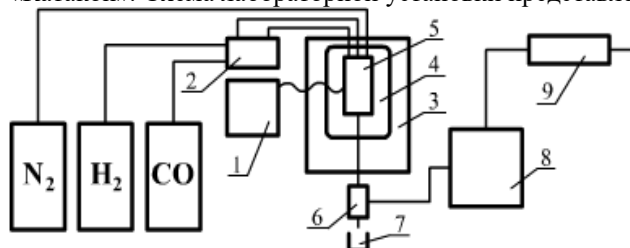


Рис. 2. Схема каталитической установки:

1 – регулятор температуры, 2 – блок дозирования газов, 3 – термошкаф, 4 – рубашка реактора, 5 – реактор, 6 – сепаратор, 7 – приёмник, 8 – хроматограф, 9 – вытяжка.

Исходные газы, проходя через блок дозирования 2, смешиваются, и попадают в верхнюю часть реактора 5, расположенного в термошкафу 3. Газо-продуктовая смесь выходит из реактора, охлаждается в трубчатом холодильнике и отправляется на разделение в сепаратор 6. Газ из сепаратора подается на анализ в газовый хроматограф 8, жидкая часть отбирается для анализа в приемник 7. Температуры внутри слоя катализатора, рубашки реактора 4 и воздуха в термошкафу контролируется микропроцессорным регулятором 1.

Объем загружаемого катализатора составлял 10 см³, суммарный расход реагентов – 300 см³/мин. Все опыты проводились под давлением 13,5 бар. Для проведения исследования использовалось соотношение реагентов Н₂:СО = 2:1. Газообразные продукты синтеза анализировались непосредственно во время проведения опытов на хроматографическом комплексе «Кристалл 5000». Жидкие продукты синтеза отбирались и подвергались анализу по ГОСТ Р 52714-2007 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии».

Перед непосредственным проведением эксперимента был установлен рабочий диапазон температур для данного катализатора. Катализатор медленно прогревался в токе синтез-газа от 250 °С. Активность катализатора определялась по количеству выходящего потока газа, определяемого U-образным расходомером. Зависимость объема выходящих газов от температуры синтеза приведена на рис.3.

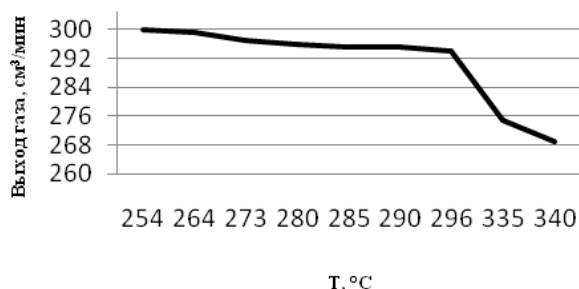


Рис. 3. Зависимость объема выходящих газов от температуры синтеза

Установлено, что рабочий диапазон для данного порошка находится в температурном интервале 320–370 °С. Далее был проведен отбор пробы при температуре 320 °С. Время отбора 1 мл жидкости составило около 4 часов. Очевидно, что катализатор обладает низкой общей степенью конверсии, но высокой селективностью к жидким углеводородам; так, при минимальной рабочей температуре (320 °С) выход углекислого газа (СО₂) – около 2 об. % и метана (СН₄) – 0,2 об. %. Для сравнения: на железном катализаторе выходы СО₂ и СН₄ составляют 13,9 и 20,6 об. % соответственно при минимальной рабочей температуре (270 °С) [3]. В жидких продуктах синтеза преобладают углеводороды парафинового строения с количеством атомов углерода до 15. Содержание наftenов и ароматических соединений достаточно низкое (до 11 и до 5 % масс. соответственно), что позволяет сделать вывод о приближении данной фракции по составу к дизельным топливам.

Кроме того, образцы катализаторов тестировались и при повышенных температурах. Результаты этих исследований представлены на рисунке 4.

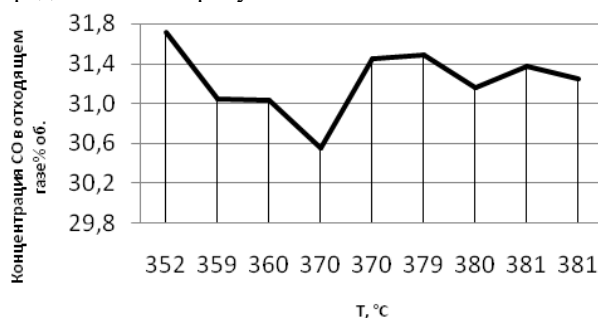


Рис. 4. Изменение концентрации СО от температуры опыта

Как видно из графика, с увеличением температуры процесса на данном катализаторе повышается степень конверсии СО, так же происходит рост метанирования и выхода углекислого газа; другими словами, катализатор подчиняется основным принципам синтеза Фишера-Тропша. Однако после выдержки около 30 минут при температуре 370 °С основные показатели дают резкий скачок, начинают преобладать обратные процессы даже при повышении температуры, катализатор начинает вести себя не стабильно. Возможно, это связано с существенным изменением структуры поверхности катализатора при высоких температурах.

Заключение. Таким образом установлено, что тонкодисперсные порошки с преимущественным размером частиц в диапазоне от 50 до 200 нм, полученные из отходов твердого сплава ВК6 методом электроискрового диспергирования, проявляют каталитические свойства при проведении синтеза Фишера-Тропша. Поведение изученных нами порошков подчиняется основным принципам синтеза Фишера-Тропша. Для улучшения результатов синтеза Фишера-Тропша предложенными нами порошками с точки зрения химического состава и выходов получаемых продуктов необходима дальнейшая оптимизация процесса.

Литература.

1. Production of Iron Nanopowders by the Electric Explosion of Wire / A. V. Pustovalov, S. P. Zhuravkov // *Applied Mechanics and Materials : Scientific Journal*. – 2015. – Vol. 1097 : Nanomaterials and Surface Technologies, Materials Applications. P. 3-7.
2. Поболь А.И., Горанский Г.Г., Журавков С.П., Лобанова Г.Л., Сапрыкин Ф.Е., Петюкевич М.С. Изучение свойств тонкодисперсных частиц, полученных при диспергировании твердого сплава ВК6 электроимпульсным методом // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук* №2. -2016.
3. Popok E. V. , Levashova A. I. , Gladchenko T. M. , Burlutsky N. P. , Zhuravkov S. P. Electro-explosive iron powders as a catalyst of synthesis liquid hydrocarbons from CO and H₂ in Fischer-Tropsch process [Electronic resources] // *Petroleum and Coal*. - 2016 - Vol. 58 - №. 7. - p. 721-725. - Mode of access: <http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/archivedsite/www.vurup.sk/pc/slovak.html> [176502-2017].

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕТРАФТОРБРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИНТЕЗЕ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ЙОДА ДЛЯ «ЗЕЛЕННОЙ» ХИМИИ

М.А. Самакбаева, асп. С.П. Журавков, к.х.н., гл.технолог

Томский политехнический университет

634050, г. Томск пр. Ленина 30, тел. (3822)-70-17-77 вн.тел. 5280

E-mail: madina.samakbaeva@yandex.ru

Аннотация: В данной работе представлен литературный обзор работ по развитию химии поливалентного йода, а именно использование соединений поливалентного йода в «зеленой» химии как экологически безопасных окислителей, методы использования и синтез которых являются менее энергозатратными по сравнению с существующими аналогами. Приведен литературный обзор по структуре и реакционной способности тетрафторброматов щелочных и щелочно-земельных металлов по отношению к органическим соединениям, рассмотрены предпосылки использования тетрафторброматов в синтезе соединений поливалентного йода, а также предложен вариант синтеза фторпроизводных соединений поливалентного йода с использованием тетрафторброматов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Annotation: In this paper, we present a literature review of the development of polyvalent iodine chemistry, namely the use of polyvalent iodine compounds in "green" chemistry as environmentally safe oxidants, the methods of use and synthesis of which are less energy-consuming compared to existing analogues. A literature review on the structure and reactivity of tetrafluorobromates of alkaline and alkaline earth metals with respect to organic compounds is given, preconditions for the use of tetrafluorobromates in the synthesis of polyvalent iodine compounds are considered, and a variant of the synthesis of fluorine derivatives of polyvalent iodine using tetrafluorobromates of alkali and alkaline earth metals is proposed.

Введение

Первое поливалентное соединение (дихлорйодбензол) было получено в 1886 году немецким химиком Вильгеродтом [1]. Далее были получены диацетоксийодбензол и йодозилбензол в 1892г, 2-йодоксибензойная кислота в 1893году [2]. В 1914 году Вильгеродт опубликовал книгу, которая описывает 500 йодсодержащих органических веществ с поливалентным йодом, которые были известны в то время [3]. Несмотря на то, что данная область была основана еще в конце XIX века, активный всплеск развития произошел после 80-х годов XX века. Это было связано с открытием новых классов соединений поливалентного йода, в первую очередь, это было связано с полезным практическим применением некоторых из них. Именно тогда данному классу соединений присвоили название «соединения поливалентного йода». Большой вклад в развитие химии поливалентного йода в 1990х годах внесли научные группы А.Варвоглиса, Н.С. Зефирова, М.Ягупольского, А.Р. Катрицкого,