

2. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. Москва: Химия, 1982. 232с.
3. Белая Э.С., Непонящая И.Р. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе: каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989. 55с.
4. Воробьев А. Смолы, применяемые в радиоэлектронной промышленности. *Компоненты и технологии*, 2003. № 3. С.166-167.
5. Воробьев А. Эпоксидные смолы. *Компоненты и технологии*, 2003. № 8. С.170-173.

Надійшла до редколегії 10.02.2020.

УДК 66.074:66.097

DOI 10.31319/2519-2884.36.2020.27

БЄЛОКОНЬ К.В., к.т.н., доцент  
МАНІДІНА Є.А., к.т.н., доцент  
ТАРАБАН Є.В., магістрант  
СТОЛПАКОВА О.В., студент

Запорізький національний університет

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МОДИФІКУВАННЯ NI-AL СПЛАВІВ НА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИ ЗНЕШКОДЖЕННІ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ В АТМОСФЕРУ

**Вступ.** Техногенними джерелами забруднення атмосферного повітря оксидом вуглецю (II) (CO) і вуглеводнями ( $C_mH_n$ ) є теплоелектростанції, двигуни внутрішнього згоряння, підприємства хімічної, нафтохімічної і металургійної галузей промисловості. Значні обсяги, хімічні та біологічні властивості CO та  $C_mH_n$  в газових викидах зумовлюють підвищену екологічну небезпеку в районі об'єктів, де вони утворюються.

Одним з найбільш ефективних методів захисту атмосферного повітря від забруднення оксидом вуглецю та вуглеводнями є впровадження перспективних безвідходних ресурсо- й енергозберігаючих технологічних процесів, що дозволяють уникнути або суттєво знизити викиди цих речовин в атмосферу. Але це не завжди технологічно можливо й економічно доцільно. Тому проблеми зниження викидів, що містять CO та  $C_mH_n$ , повинні вирішуватись як шляхом удосконалення й інтенсифікації традиційних методів очищення газових викидів, так і шляхом використання нових альтернативних, екологічно та економічно ефективних методів. Одним з ефективних процесів знешкодження газових викидів від CO і  $C_mH_n$  є каталітичне окиснення. Посилення санітарних та екологічних норм змушує шукати нові ефективні та економічні каталізатори для знешкодження відхідних газів промислових підприємств.

Проведено численні дослідження з цього питання для знаходження активних металів, здатних очищати гази від шкідливих сполук. При цьому велика увага приділялася попередній підготовці каталізатора, оскільки від цього залежить здатність каталізатора взаємодіяти з різними хімічними сполуками. Як правило, окремі елементи малоактивні. Тільки поєднання декількох металів дає можливість з найбільшою повнотою видаляти багато з'єднань з відхідних газів [1].

У теперішній час застосовуються каталізатори, що містять метали платинової групи (Rh, Pd, Pt) [1, 2], з чим пов'язана їх висока вартість. Таким чином, актуальним завданням є проведення наукових досліджень, спрямованих на створення більш оптимальних з економічної і технологічної точок зору сумішей і способів приготування каталізаторів. Одним із перспективних напрямків в цій галузі є розробка каталізаторів із заміною благородних металів на інтерметалідні сполуки. Розв'язання цієї задачі дозво-

лить знизити обсяги викидів, що містять CO та  $C_mH_n$ , у навколишнє природне середовище та підвищити їх екологічну безпеку.

Основні переваги інтерметалідів наступні: стійкість в агресивних окислювальних середовищах, термічна стабільність аж до температури 1100°C в поєднанні з високою механічною міцністю. Численні літературні дані свідчать про те, що формування каталізаторів на інтерметалідній основі сприяє збільшенню каталітичної активності та термічної стійкості [1-4].

Серед численних каталізаторів, що розробляються в різних лабораторіях світу, особливий інтерес представляють нікель-алюмінієві сплави. Найбільш поширеним способом підвищення активності каталізаторів є модифікування цих сплавів добавками перехідних металів. Так, деякими авторів виявлено [3, 5], що каталітичну активність в реакціях окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів мають метали другої половини 3d ряду та їх прості і складні оксиди. При лужній обробці інтерметалідів на основі алюмінію можна отримати зразки 3d-металів з високою питомою поверхнею (кілька десятків  $m^2/g$ ), що представляють інтерес не тільки як самостійні каталізатори, але і як носії каталітично активних фаз.

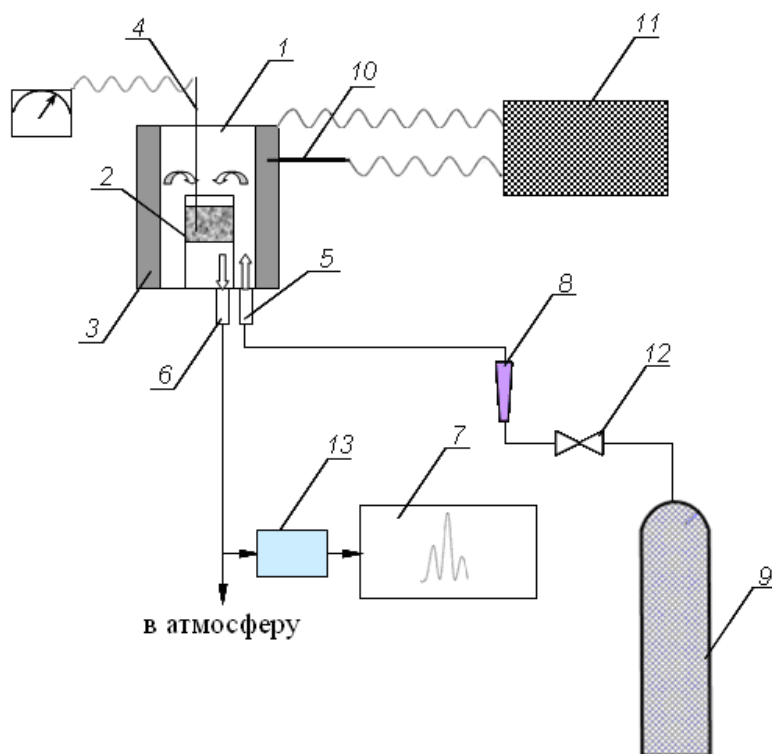
З огляду на викладене вище та ймовірне використання каталізаторів у процесах окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів проблему підвищення каталітичної активності каталізаторів можна вирішити шляхом створення комплексних багатокомпонентних інтерметалідних каталізаторів на основі інтерметалідів системи Ni-Al сплавів з домішками перехідних металів. У якості основи для отримання каталізаторів інтерметалідного типу можуть бути використані Co, Ni, Cu, Cr, Mo, Si, Al, Mg та інші метали. До перспективних можна віднести каталізатори на основі інтерметалідів Ni і Al з добавками Co, Mn, Cu та інших елементів.

При дослідженні природи каталітичної активності інтерметалідних систем особливий інтерес представляє вивчення сплавів на основі інтерметаліду  $NiAl_3$ . Подібний вибір пов'язаний з тим, що висока активність нікелю в реакціях окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів підтверджена численними публікаціями як у вітчизняній, так і зарубіжній літературі [5-7]. Проведені раніше дослідження показали, що активним в реакції окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів виявився лише багатофазний інтерметалід  $NiAl_3$ , тоді як однофазні  $NiAl$  і  $Ni_2Al_3$  виявили настільки низьку активність у досліджуваному процесі, що використання їх як каталізаторів окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів недоцільне. У зв'язку з цим питання про природу каталітичної активності багатофазної системи  $NiAl_3$  (що містить також  $Ni_2Al_3$  та металевий Ni) потребує детальнішого розгляду.

**Постановка задачі.** Мета даної роботи полягає у дослідженні каталітичних властивостей Ni-Al сплавів з добавками перехідних металів в реакціях окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів, що дозволить знизити обсяги викидів, які містять CO та  $C_mH_n$ , у навколишнє природне середовище.

**Методика проведення досліджень.** Для отримання каталізаторів використовували лабораторно-промислову установку (рис.1), яка складається із наступних функціональних систем: прес-обладнання, системи контролю та регулювання технологічними параметрами, системи утилізації газів.

У якості вихідних компонентів використовували порошки нікелю, алюмінію, кобальту, міді та оксиду марганцю. Дисперсність порошків становила 100-150 мкм. Схема приготування шихти включала дозування, змішування, заповнення форми, пресування, термічну обробку і вилуговування. У якості досліджуваних каталізаторів окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів використовували системи на основі інтерметаліду Ni-Al стехіометричного складу  $NiAl_3$ , синтезовані методом горіння. Зусилля пресування змінювали в діапазоні 25-50 кН. Скелетний каталізатор нікелю одержували шляхом вилу-



1 – реактор; 2 – шар каталізатора; 3 – зона обігріву;  
 4 – термопара; 5 – патрубок для подачі газів;  
 6 – патрубок для відводу газів; 7 – хроматограф (газоаналізатор); 8 – ротаметр; 9 – балон з модельною сумішшю газів; 10 – контрольна термопара;  
 11 – блок підтримки температури реактора;  
 12 – регулятор витрати газової суміші; 13 – осушувач  
 Рисунок 1 – Схема установки для дослідження каталітичної активності

говування 1 г отриманого інтерметаліду при 60°C 20%-вим водним розчином гідроксиду натрію (100 мл) протягом 2 год. З метою збільшення каталітичної активності інтерметалід  $\text{NiAl}_3$  був модифікований різними кількостями перехідних металів. Зокрема були отримані каталізатори  $\text{NiAl}_3$  з дошками Mn, Co і Cu в кількостях до 15 масових %.

Отриманий каталізатор завантажували в установку з реактором проточного типу. Через установку пропускали газову суміш: 1,0%  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 1,5%  $\text{CO}$ ; 5,8%  $\text{O}_2$ ; 91,7%  $\text{N}_2$  з об'ємною швидкістю до 120000  $\text{год}^{-1}$  при температурі від 100 до 400-500°C з інтервалом 50-100°C. Аналіз продуктів окиснення проводився методом хроматографії за допомогою приладу „Кристал 2000 М”, а також на газоаналізаторі „Паладій-3”.

**Результати роботи.** Каталітичну активність характеризували температурою, при якій досягається певна величина конверсії оксиду вуглецю і пропану ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) на зразку каталізатора. Чим нижча ця температура, тим вища активність каталізатора.

На рис.2, а наведено криві конверсії  $\text{CO}$  для зразків, отриманих з прекурсорів із зусиллям пресування 50 кН. Для цих прекурсорів характерна дрібнозерниста структура з рівномірним розподілом компонентів і відсутністю дошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

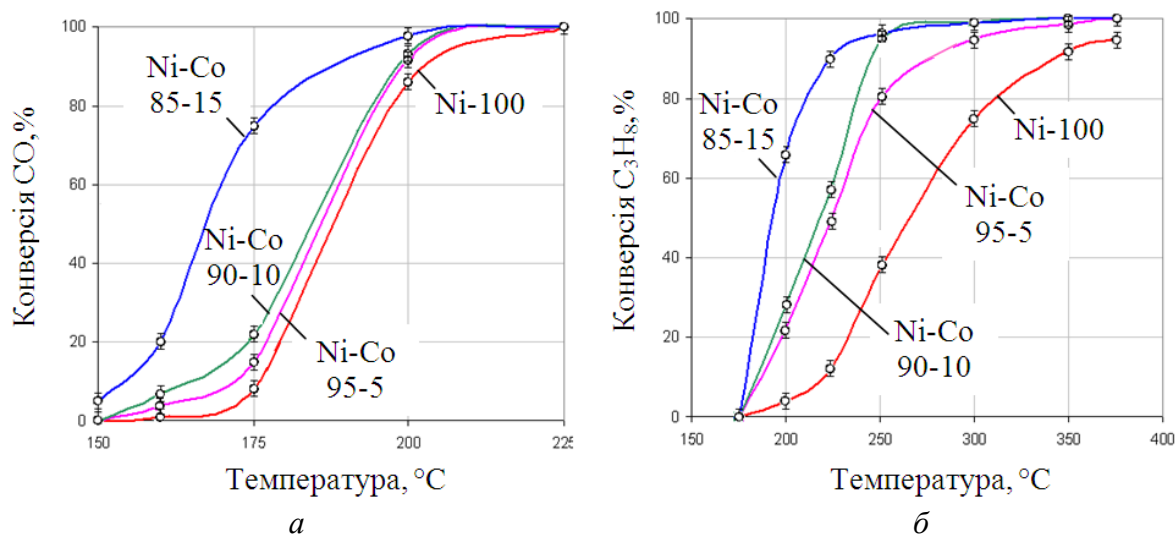
Найкращу активність показує каталізатор складу Ni-Co (85%-15%). При 175°C конверсія  $\text{CO}$  досягає 75%. Інші каталізатори мають дуже подібні криві конверсії.

На рис.2, б представлено результати випробувань каталітичної активності цих зразків в реакції окиснення пропану. Вони показують, що домішка кобальту грає істотну роль в їх активності. Якщо за відсутності кобальту повна конверсія не досягається навіть при 350°C, то навіть 5% дошки його знижує температуру 90% конверсії на 50°C. Зразки із вмістом кобальту 10% дошки збільшує конверсію пропану при 200°C з 35 до 70%.

Крім Ni-Co каталізаторів були так само синтезовані зразки з дошками міді і марганцю [8].

Каталізатор Ni-Co-Cu (85%-10%-5%) при першому експерименті проявляє до-

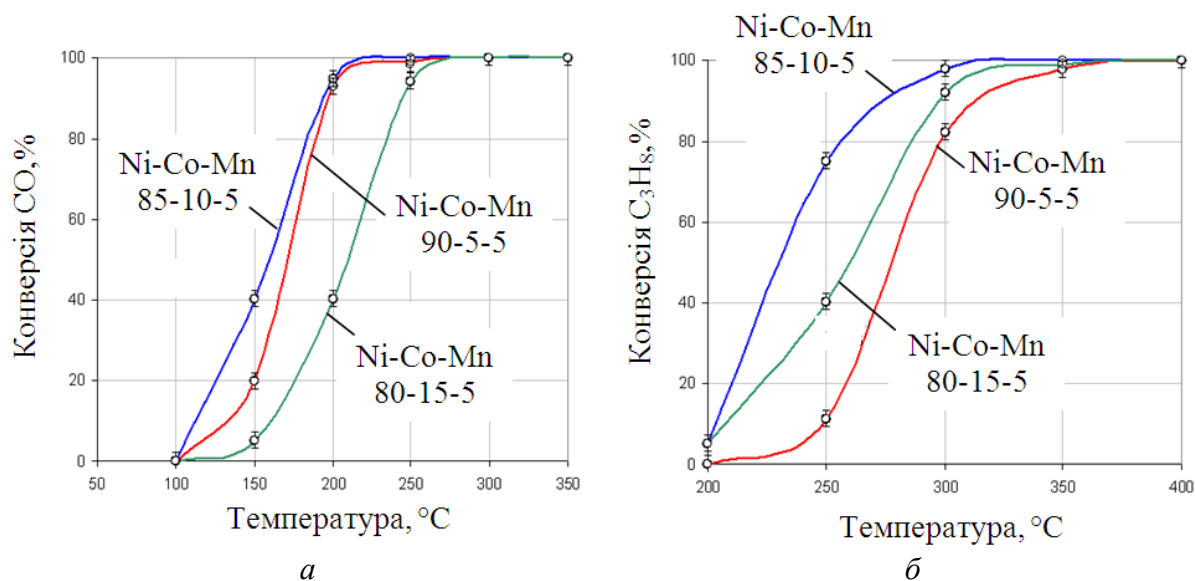
сять високу активність в реакціях глибокого окиснення. При 150°C і нижче його активність нульова, однак при 200°C на ньому одночасно повністю згоряють CO та пропан. На жаль, стабільність цього зразка виявилася вкрай невисокою і при повторному випробуванні він практично повністю втрачає активність.



*a* – конверсія оксиду вуглецю; *б* – конверсія пропану

Рисунок 2 – Каталітична активність системи Ni-Co

Розглянемо вплив домішок марганцю на активність Ni-Co каталізаторів. При отриманні цих каталізаторів на їх поверхні утворюється метал-оксидна наноструктура, яка підвищує активність даних каталізаторів у процесах окиснення [9, 10]. При додаванні 5% мас. марганцю до каталізатора з вмістом 10% мас. Co оксид вуглецю починає горіти при менших температурах, вже при 150°C його конверсія становить 80%, тоді як без марганцю при 175°C згорає лише 25% CO (рис.3, *a*).

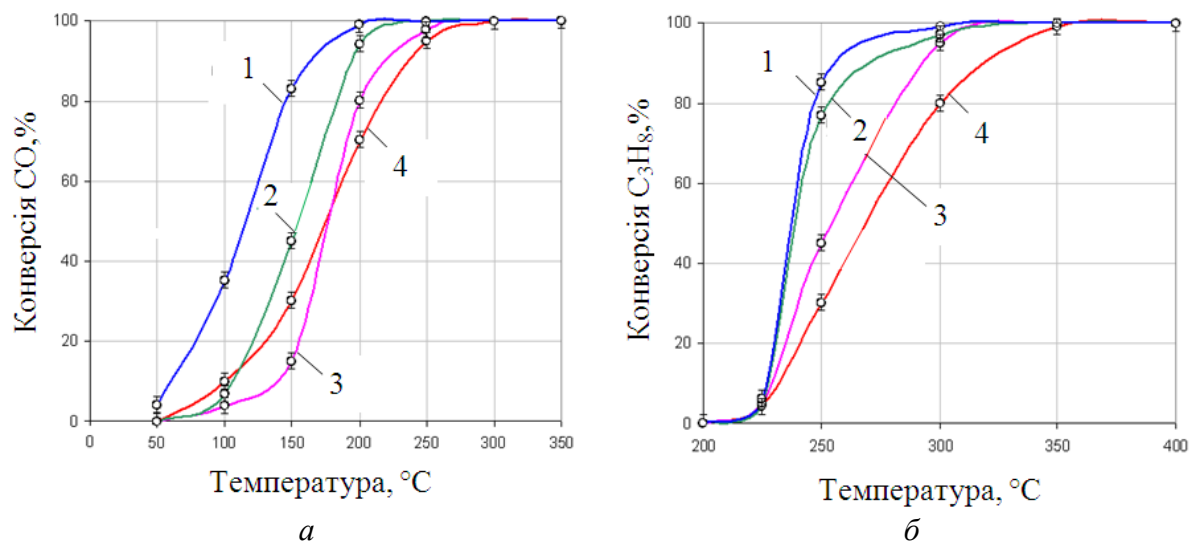


*a* – конверсія оксиду вуглецю; *б* – конверсія пропану

Рисунок 3 – Каталітична активність системи Ni-Co з домішками Mn

На рис.3, б представлено конверсію пропану на цих каталізаторах. У цій серії зразків так само помітно вплив кількості кобальту на активність, чим його менше, тим більша конверсія пропану при 250°C. Оптимальний вміст кобальту складає 10%.

Зміна кількості марганцю в каталізаторах позитивно позначається на їх активності як при окисненні CO, так і при окисненні пропану (рис.4, а, б).



а – конверсія оксиду вуглецю; б – конверсія пропану;  
 1 – Ni-Co-Mn-Cu (75-10-10-5 %); 2 – Ni-Co-Mn (75-10-15 %);  
 3 – Ni-Co-Mn (80-10-10 %); 4 – Ni-Co-Mn (85-10-5 %)

Рисунок 4 – Каталітична активність системи Ni-Co-Mn з домішками Cu

Однак при збільшенні кількості марганцю в прекурсорі більше 10% значна його частина при вилуговуванні переходить в оксо-гідроксид марганцю і не входить до складу каталізатора. Питома поверхня зразка каталізатора, що містить 20% Mn, менша, ніж 15% Mn, хоча і перевищує поверхню 10% Mn [11-13]. Криві конверсії CO на зразках каталізаторів, що містять 5 і 10% марганцю, досить близькі, як і їх питомі поверхні.

У реакції окиснення пропану зразки поведуться схожим чином. Каталізатор з 10% Mn і більш низькою питомою поверхнею проявляє меншу активність, ніж зразок з 5% Mn. Зразки ж з більш високим вмістом марганцю показують практично однакову активність. Таким чином, активність марганцевмісних каталізаторів проходить крізь максимум при вмісті марганцю 10 мас. %.

**Висновки.** Розробка багатокомпонентних скелетних каталізаторів на основі нікель-алюмінієвих сплавів є новим перспективним напрямком в каталізі процесів глибокого окиснення.

Результати дослідження каталітичної активності інтерметалідних каталізаторів показали, що конверсія CO становить 100%, а конверсія C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 95%. Додаткове легування нікель-алюмінієвих сплавів Co, Mn і Cu дозволяє знизити температуру 100%-вої конверсії CO та вуглеводнів на 50-80°C у порівнянні з вихідною системою.

Показано, що багатокомпонентні каталізатори мають високу активність у процесах глибокого окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів. Домішки Mn дозволяють підвищити як активність, так і значною мірою стабільність отримуваних каталізаторів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Григорян Э.А., Мержанов А.Г. Катализаторы XXI века. *Наука-производству*. 1998. №3 (5). С.30-41.

2. Белоконь К.В., Кожемякин Г.Б. Применение интерметаллидных катализаторов для нейтрализации вредных веществ промышленных предприятий. *Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов*: материалы Междунар. науч.-практ. конф. при участии молодых учёных и студентов. Харьков: ХНАДУ, 2010. С.64-65.
3. Хитев А.В., Пугачева Е.В., Борщ В.Н. Получение многокомпонентных пористых блоков катализаторов СО и углеводородов методом СВС. *Научные основы приготовления катализаторов-2008*: материалы конф. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К.Борескова, 2008. Т.2. С.118-122.
4. Кожемякин Г.Б., Белоконь К.В. Повышение экологической безопасности газовых выбросов в атмосферу путем использования интерметаллидных катализаторов. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: матеріали VII Міжнар. наук.-практ. конф. Харків, УкрНДІЕП, 2011. Т. 2. С.215-220.
5. Николаев Б.В., Тягунов Г.В., Баум Б.А. Влияние подготовки расплава на структуру и свойства интерметаллидного сплава на основе Ni<sub>3</sub>Al. *Известия АН СССР. Металлы*. 1991. №1. С.104-200.
6. Санин В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В. Получение интерметаллических катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов. *Неорганические материалы*. 2009. № 45(7). С.1-8.
7. Белоконь Ю.О. Технологічні основи одержання інтерметалічних катализаторів на основі алюмінідів нікелю. *Металургія*. 2019. Вип. 1. С.51-55.
8. Савела К.В., Кожемякин Г.Б., Рыжков В.Г. Изучение каталитических свойств системы Ni-Co-Al-Mn в реакциях окисления оксида углерода и углеводородов. *Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів*: тези доп. VIII Міжнар. наук. конф. аспірантів та студентів. Донецьк, 2009. С.17.
9. Belokon K., Belokon Y., Zherebtsov A. The investigation of physical-mechanical properties of intermetallic Ni-Al catalyst with nanostructure. 2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF-2017). 2017. P.299-302.
10. Belokon K., Belokon Y. The study of catalysts based on intermetallic NiAl alloys. *Ceramic Transactions*. 2017. Vol. 262. P.219-225.
11. Серета Б.П., Кожемякин Г.Б., Савела К.В., Белоконь Ю.А., Рыжков В.Г. Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физико-химические свойства скелетных никелевых катализаторов. *Металлургия*. 2009. Вып. 20. С.112-117.
12. Серета Б.П., Кожемякин Г.Б., Рыжков В.Г., Савела К.В., Белоконь Ю.А. Влияние состава никель-алюминиевого сплава с добавками Co, Mn и Cu на структуру и удельную активность катализатора на их основе. *Строительство, материаловедение, машиностроение*. 2009. Вып. 48, ч. 1. С.101-104.
13. Belokon K.V., Belokon Y.A., Kozhemyakin G.B., Matukhno E.V. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises. *Scientific bulletin of National mining university, Scientific and technical journal*. 2016. №3 (153). С.87-94.

Надійшла до редколегії 30.03.2020.