

УДК 541.128; 542.943; 54.057

НАНОВОЛОКНИСТЫЕ ОКСИГИДРОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОНАМИ МАРГАНЦА (II) – ПРЕКУРСОРЫ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Галанов Сергей Иванович,

канд. хим. наук, ст. науч. сотр., доцент кафедры неорганической химии ТГУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Сидорова Ольга Ивановна,

канд. хим. наук, ст. науч. сотр., доцент кафедры физической и коллоидной
химии ТГУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36.

E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Грязнова Елена Николаевна,

инженер-исследователь лаборатории № 12 Института физики высоких
технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.

E-mail: t_elena@mail2000.ru

Шиян Людмила Николаевна,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ТПУ,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: lshiyana@rambler.ru

Одностадийное получение прекурсоров для каталитических систем состава MnO_x/Al_2O_3 для высокотемпературного сжигания является перспективным для технологий катализаторов.

Цель работы: установить влияние концентрации ионов марганца (II) на каталитические свойства нановолокнистого оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами марганца (II) в реакции полного окисления метана.

Методы исследования: фотоколориметрия, хроматография, рентгенофазовый (рентгенографический) анализ.

Результаты: Синтезирован нановолокнистый оксигидроксид алюминия ($Al(OOH)$), модифицированный различными количествами ионов марганца (II), который является прекурсором катализаторов глубокого окисления метана. Показано, что каталитическая активность полученных марганецсодержащих систем зависит от количества марганца и условий термической активации. Установлено, что наиболее перспективным катализатором высокотемпературного сжигания метана является система с содержанием марганца в прекурсоре 5,7 мас. %. Данный катализатор не изменяет своего фазового состава при эксплуатации, а 50 % конверсия метана достигается при 530 °С, в сравнении с системой с содержанием марганца в прекурсоре 10,5 мас. %, в которой 50 % конверсия достигается при 680 °С.

Применение катализатора с содержанием марганца 5,7 мас. % позволит запускать и переводить в автотермический режим тепловые конвекторы при прогреве каталитического слоя до 500–530 °С.

Ключевые слова:

Нановолокна оксигидроксида алюминия, марганец, оксид алюминия, глубокое окисление, метан.

Оксиды марганца, нанесенные на диоксид кремния или промотированные щелочными металлами, являются высокотемпературными катализаторами димеризации метана в этилен, или окислительного дегидрирования алканов в олефины [1, 2]. Марганецсодержащие катализаторы обладают высокой селективностью по продуктам мягкого окисления при осуществлении окисления углеводородов в «периодическом» режиме, когда селективное окисление углеводородов происходит за счет кислорода кристаллической решетки катализатора при его отсутствии в газовой фазе [3–5]. В случае совместной подачи воздуха и углеводорода системы MnO_x/Al_2O_3 используются как катализаторы глубокого окисления углеводородов [6] и в большей части как катализаторы высокотемпературного сжигания [7]. В данном случае высокотемпературное сжигание подразумевает, что MnO_x/Al_2O_3 -системы

могут эксплуатироваться до 1000 °С без снижения каталитической активности в реакции полного окисления углеводородов. Такие системы находят свое применение как катализаторы для тепловых каталитических устройств, позволяющие высокоэффективно (с высоким КПД) сжигать углеводородное топливо и при этом значительно снизить эмиссию в атмосферу NO_x , CO, при этом они слабо чувствительны к таким каталитическим ядам, как сера или галогены [8–10].

Характерно, что наблюдаемый для некоторых катализаторов эффект термоактивации – увеличение каталитической активности при высокотемпературном отжиге при 700–950 °С, также присущ MnO_x/Al_2O_3 -системам [8, 11]. Для приготовления марганецсодержащих катализаторов сжигания углеводородов используются способы приготовления прекурсора катализатора методами пропитки

или смешения гидроксида алюминия с нитратом марганца или MnO_2 с последующей сушкой и прокаливанием [12]. Способ получения прекурсора катализатора в одну стадию, совмещающую получение нановолокнистого оксигидроксида алюминия и введение ионов марганца (II) в его структуру [13–15] и, соответственно, в катализатор, является перспективной технологией получения катализаторов [16].

Цель работы – установить влияние концентрации ионов марганца (II) на каталитические свойства нановолокнистого оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами марганца (II) в реакции полного окисления метана.

Материалы и методы исследования

Метод получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия основан на реакции окисления нанопорошка алюминия водой [13–15]. В качестве исходного материала использовали нанопорошки алюминия, полученные с помощью электрического взрыва проводника в среде аргона с добавлением кислорода из расчета 0,05 г на 1 г алюминиевой проволоки [13]. Такие условия позволяют получить пассивированные порошки с содержанием металлического алюминия не менее 85 мас. %. Синтез и модифицирование нановолокон $AlOОН$ проводили в водном растворе соли сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) с различной концентрацией ионов марганца в растворе. Подробная методика получения модифицированных образцов оксигидроксида алюминия изложена в работах [13, 15] и заключается в совместном протекании процессов роста нановолокон $AlOОН$ и модифицирования. Для получения нановолокон $AlOОН$ с различным содержанием ионов марганца концентрацию нанопорошка алюминия, используемого для синтеза, сохраняли постоянной, равной 375 мг/л, а содержание ионов марганца (II) в растворе изменяли в диапазоне от 1,0 до 1000 мг/л.

Количественное содержание ионов марганца в модифицированных нановолокнах определяли с помощью химического анализа. Для этого полученные образцы отмывали дистиллированной водой, растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты и проводили количественный химический анализ на содержание ионов марганца (II) в образцах в соответствии с ГОСТ 4974–72.

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра MiniFlex 600 (Япония, Rigaku) с использованием CuK_{α} -излучения ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Условия съемки: скорость сканирования 2 град/мин, диапазон углов сканирования 2Θ : от 10 до 100°. Интерпретацию фазового состава проводили с использованием баз данных PDF-2, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Каталитические свойства образцов исследовали в проточном режиме с неподвижным слоем образца. Реагенты: метан (99,9 об. %), воздух марка А (ТУ 6-21-5-82), азот (ГОСТ 9293–74), состав реак-

ционной смеси ($CH_4 - 0,53 \text{ об. \%}$, $O_2 - 12,70 \text{ об. \%}$, остальное N_2), время контакта 0,17 с, 300–800 °С. Предварительно для активации образцы прокаливали в атмосфере воздуха при подъеме температуры со скоростью 10 °С/мин от 20 до 850 °С с выдержкой при 850 °С в течение 1 часа или в токе реакционной смеси. Анализ исходных газов и продуктов реакции – хроматографический. Для анализа использовался газовый хроматограф Кристалл-5000.1» (Россия) с двумя детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором. Для разделения газовой смеси применялись следующие хроматографические колонки: 1) насадочная колонка длиной 4 м с сорбентом NaX (60/80 меш) для разделения и определения кислорода, азота, метана и монооксида углерода (газ-носитель Ar); 2) насадочная колонка длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II (60/80 меш) для обнаружения и расчета концентрации диоксида углерода (газ-носитель He); 3) капиллярная колонка длиной 50 м HP-PLOT $Al_2O_3(KCl)$ для разделения и определения углеводородов C_1-C_5 . Температура термостата колонок составляла 80 °С. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили по методу абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик 2.5».

Результаты и их обсуждение

По методике, приведенной в работах [13, 15], были приготовлены образцы оксигидроксида алюминия с различной концентрацией ионов марганца (II), которые являются прекурсорами катализаторов для реакции полного окисления метана. В таблице приведены результаты рентгенофазового анализа прекурсоров марганецсодержащих катализаторов в зависимости от режимов обработки.

Таблица. Фазовый состав марганецсодержащих катализаторов в зависимости от режимов обработки

| № образца | Содержание Mn в прекурсор, % | Режим обработки | Фазовый состав |
|-----------|------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1 | 3,2 | Свежеприготовленный | $\gamma-AlOОН$, Al |
| 2 | 5,7 | | $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Al |
| 3 | 10,5 | | $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Al |
| 4 | 3,2 | Обработан в токе воздуха при $T=850 \text{ }^\circ\text{C}$ | Al_2O_3 (ромбоздр), Al_2O_3 (корунд), $MnAl_2O_4$ |
| 5 | 5,7 | | $MnAl_2O_4$, $\sigma-Al_2O_3$ |
| 6 | 10,5 | | Al_2O_3 (корунд), Mn_3O_4 , Mn_2O_3 |
| 7 | 3,2 | После эксплуатации при $T=800 \text{ }^\circ\text{C}$ | $MnAl_2O_4$, $\gamma-Al_2O_3$, $\sigma-Al_2O_3$ |
| 8 | 5,7 | | $MnAl_2O_4$, $\sigma-Al_2O_3$, Al |
| 9 | 10,5 | | Al_2O_3 (корунд), Mn_3O_4 |
| 10 | 5,7* | | Al, $\gamma-Al_2O_3$, $\Theta-Al_2O_3$ |

* – прокален при 850 °С в токе реакционной смеси.

Из таблицы видно, что в синтезированных прекурсорах, просушенных при 150 °С (образцы 1–3), присутствует фаза непрореагировавшего алюминия и фазы оксигидроксида алюминия с различным содержанием воды. Соединения марганца в данных образцах не обнаружены. Свежепригото-

вленные образцы 1–3 с различным содержанием ионов марганца (II) проявляют низкую каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана (график 1 рисунка).

Согласно литературным данным [11], прокаливание образцов в течение одного часа в токе реакционной смеси при температуре 850 °С может увеличить активность катализатора. На примере образца 2, прокаленного в токе реакционной смеси, показано увеличение конверсии метана в сравнении со свежеприготовленными образцами (график 2 рисунка). Полученный эффект можно объяснить формированием фазы оксидов алюминия (образец 10), что связано с термическим разложением оксигидроксида алюминия. Образование оксидов марганца или его соединений, по результатам рентгенофазового анализа, не обнаружено. Можно предположить, что прогрев в токе реакционной смеси, состоящей из метана, не приводит к формированию фазы оксидов марганца, являющихся активным компонентом в катализаторах глубокого окисления метана.

Результаты выполненных экспериментов показали, что для повышения активности марганецсодержащих катализаторов необходима предварительная активация путем прогрева прекурсоров при 850 °С. Согласно литературным данным, приведенным в работе [8], для получения смешанных оксидных структур алюминия и марганца (MnO_x/Al_2O_3) термоактивацию проводят путем прогрева прекурсоров при 850 °С в атмосфере воздуха. Основываясь на результатах работы [8], была проведена активация прекурсоров на воздухе при температуре 850 °С.

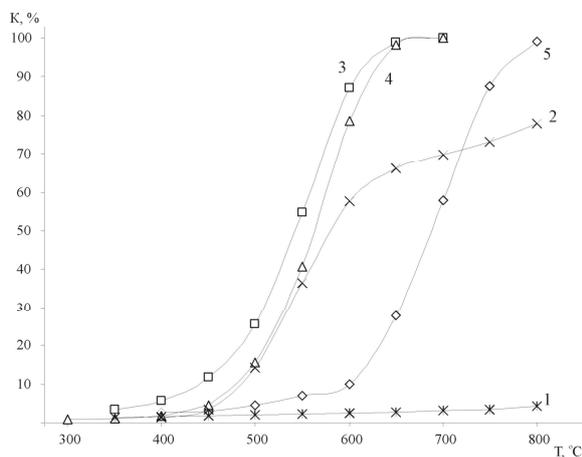


Рисунок. Зависимость конверсии метана от температуры реакции: 1 – образец 2 (без предварительной активации прекурсора); образцы с предварительной активацией: 2 – образец 10 (активация катализатора в реакционной смеси); 3 – образец 5 (в токе воздуха); 4 – образец 4 (в токе воздуха); 5 – образец 6 (в токе воздуха)

Результаты рентгенофазового анализа образцов 4–6, прокаленных на воздухе, показали, что в зависимости от концентрации ионов марганца (II) в прекурсор и начального фазового состава формируются различные структуры оксидов алюминия.

Для образца 4 с содержанием марганца 3,2 мас. % формируется смесь оксидов – ромбоэдрического Al_2O_3 и Al_2O_3 (корунд). Для образца 5 с содержанием марганца 5,7 мас. % формируется нестехиометрическая по кислороду $\sigma-Al_2O_3$ [17]. Для образца 6 с содержанием марганца 10,5 мас. % формируется $\alpha-Al_2O_3$. Методом РФА показано, что в присутствии соединений марганца образование $\alpha-Al_2O_3$ происходит при температуре 850 °С, что на 200–250 °С ниже обычных температур его образования. Следует отметить, что для образцов 4 и 5 после прокаливания на воздухе обнаружена структура шпинели $MnAl_2O_4$, а для системы содержащей 10,5 мас. % ионов марганца (II) только оксиды марганца.

Результаты каталитической активности образцов 4–6, прокаленных на воздухе, показали, что 100 % конверсия метана для образцов 4 и 5 достигается уже при температуре 650 °С (графики 3, 4 рисунка), что объясняется участием в процессе конверсии активной шпинели $MnAl_2O_4$ [8]. Для образца 6, содержащего оксиды марганца, 100 % конверсия наступает при температуре 800 °С (график 5 рисунка).

Одним из требований к катализаторам является стабильность фазового состава в процессе эксплуатации. Оценка стабильности фазового состава катализаторов, отработанных в реакционной среде, была проведена с помощью рентгенофазового анализа. Для образцов с содержанием ионов марганца (II) в прекурсор 5,7 и 10,5 мас. % сохраняется фазовый состав (образцы 8 и 9 таблицы). Для образца 7, содержащего 3,2 мас. % ионов марганца (II), наблюдается изменение фазового состава носителя с образованием смеси оксидов алюминия, состоящей из $\sigma-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$, тем не менее, фазовый состав активной части катализатора остается неизменным.

Выводы

1. Показано, что нановолокнистый оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами марганца (II), является прекурсором катализатора в реакции глубокого окисления метана, активность которого определяется концентрацией ионов марганца (II) в прекурсор.
2. Установлено, что для повышения активности катализатора необходима предварительная термоактивация модифицированного оксигидроксида алюминия при температуре 850 °С в атмосфере воздуха во всем исследуемом диапазоне концентраций ионов марганца (II). Предварительная термоактивация приводит к формированию шпинели и снижению температуры полной конверсии метана до 650 °С.
3. Установлено, что модифицированный оксигидроксид алюминия с содержанием ионов марганца (II) 5,7 мас. % является наиболее перспективным прекурсором для создания высокотемпературного катализатора для реакции гл-

бокого окисления метана по следующим причинам:

- полная конверсия метана происходит при 650 °С в сравнении с промышленным катализатором марки ИКТ-12-40, при использовании которого полная конверсия углеводородов наступает при 1000 °С;

- стабильность фазового состава при эксплуатации;
- возможность запуска и перевода в автотермический режим тепловых конвекторов при температурах прогрева каталитического слоя до 500–530 °С.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 360 с.
2. Окислительная димеризация метана в этилен на оксидных марганецсодержащих системах / С.И. Галанов, А.И. Галанов, М.Ю. Смирнов, О.И. Сидорова, Л.Н. Курина // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 126–130.
3. Разработка способа получения этилена и пропилена каталитическим окислительным дегидрированием и крекингом C₃–C₄ алканов / С.И. Галанов, С.С. Новиков, П.Ю. Истомин, О.И. Сидорова // Газохимия. – 2010. – № 13 (3). – С. 66–69.
4. Марганецсодержащие катализаторы переработки попутных нефтяных газов в олефины / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.А. Литвак, К.А. Косырева // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 124–128.
5. Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A. The oxidative conversion of Methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted Mn/SiO₂ // Journal of Catalysis. – 1987. – V. 103. – № 2. – P. 311–318.
6. Досумов К., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т. Термостабильный многокомпонентный марганцевый катализатор глубокого окисления метана, модифицированный оксидами редко- и щелочноземельных элементов // Катализ в промышленности. – 2009. – № 6. – С. 60–67.
7. Krieger T.A., Tsybulya S.V., Tsyruulnikov P.G. High-temperature XRD studies of the phase transformations in a MnO_x/Al₂O₃ catalyst for deep oxidation of hydrocarbons // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2002. – V. 75. – № 1. – P. 141–146.
8. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах MnO_x/Al₂O₃ для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 133–139.
9. Катализаторы сжигания природного газа / С.И. Галанов, А.Ю. Водянкин, В.Н. Попов, И.Н. Мутас, Л.Н. Курина // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 109–112.
10. Катализаторы перовскитной структуры на металлокерамическом носителе / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Ю.М. Максимов, А.И. Кирдяшкин, А.Н. Гушин // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 77–80.
11. Tin-containing Systems as Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons / S.I. Galanov, I.N. Mutas, L.N. Kurina, V.N. Popov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – V. 75. – № 10. – P. 1643–1645.
12. Катализатор высокотемпературного сжигания углеводородного топлива (варианты): пат. Рос. Федерация № 2185238; заявл. 19.02.01; опубл. 20.07.02, Бюл. № 15. – 21 с.
13. Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Яворовский Н.А. Структура и свойства нановолокон AlOОН, модифицированных ионами марганца // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 46–49.
14. Взаимодействие нанопорошка алюминия с водным раствором соли марганца (II) / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Г.Л. Лобанова, Н.А. Яворовский. // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 211–215.
15. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолокон оксидгидроксида алюминия / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Н.А. Яворовский, В.В. Коробочкин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 3. – С. 389–395.
16. Пахомов Н.А., Буянов Р.А. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 711–727.
17. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин, М.А. Уймин, С.В. Никифоров, А.А. Мысик, В.С. Гавико // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 916–920.

Поступила 24.02.2014 г.

UDC 541.128; 542.943; 54.057

NANOFIBROUS ALUMINUM OXYHYDROXIDE MODIFIED WITH MANGANESE IONS (II) – PRECURSORS OF MANGANESE-CONTAINING CATALYSTS OF METHANE DEEP OXIDATION

Sergey I. Galanov,

Cand. Sc., Tomsk State University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Olga I. Sidorova,

Cand. Sc., Tomsk State University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Elena N. Gryaznova,

Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: t_elena@mail2000.ru

Lyudmila N. Shiyan,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: lshiyan@rambler.ru

The one-step preparation of precursors for MnO_x/Al_2O_3 catalytic systems for high-temperature incineration is a promising technology for the catalysts.

The aim of the research is to establish the effect of manganese ions (II) concentration on catalytic properties of nanofibrous aluminum oxyhydroxide, modified with manganese ion (II) at methane complete oxidation.

Methods: photocolimeter, chromatography, X-ray analysis.

Results: The authors have synthesized nanofibrous aluminum oxyhydroxide (AIOOH), modified with different amounts of manganese ions (II), which is the precursor for methane deep oxidation catalysts. It was shown that the catalytic activity of the manganese-based system obtained depends on manganese amount and thermal activation conditions. It was ascertained that the most promising catalyst for methane high-temperature combustion is a system with manganese content in the precursor 5,7 wt. %. This catalyst does not change its phase composition during the operation; 50 % methane conversion is achieved at 530 °C, as compared with the system with manganese content in the precursor of 10,5 wt. %, where 50 % conversion is achieved at 680 °C. Use of the catalyst with manganese content of 5,7 wt. % allows you to run and to turn heat convectors autothermally when heating catalyst bed to 500...530 °C.

Key words:

Nanofibres of aluminum oxyhydroxide, manganese, alumina, deep oxidation, methane.

REFERENCES

- Arutyunov V.S., Krylov O.V. *Okislitelnye prevrashsheniya metana* [Oxidative conversion of methane]. Moscow, Nauka, 1998. 360 p.
- Galanov S.I., Galanov A.I., Smirnov M.Yu., Sidorova O.I., Kurina L.N. Okislitel'naya dimerizatsiya metana v etilen na oksidnykh marganetsosoderzhashchikh sistemakh [Oxidative dimerization of methane into ethylene on oxide manganese-containing systems]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2005, vol. 308, no. 1, pp. 126–130.
- Galanov S.I., Novikov S.S., Istomin P.Yu., Sidorova O.I. Razrabotka sposoba polucheniya etilena i propilena kataliticheskimi oksidnymi degidrirovaniyem i krekingom C_3 – C_4 alkanov [Developing the method for producing ethylene and propylene by catalytic oxidative dehydrogenation and cracking of C_3 – C_4 alkanes]. *Gazokhimiya*, 2010, no. 13 (3), pp. 66–69.
- Galanov S.I., Sidorova O.I., Litvak E.A., Kosyreva K.A. Marganetsosoderzhashchie katalizatory pererabotki poputnykh neftyanykh gazov v olefiny [Manganese catalysts for processing associated gas to olefins]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 3, pp. 124–128.
- Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A. The oxidative conversion of Methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted Mn/SiO₂. *Journal of Catalysis*, 1987, vol. 103, no. 2, pp. 311–318.
- Dosumov K., Popov N.M., Zheksenbaeva Z.T. Termostabilny mnogokomponentny margantsevy katalizator glubokogo okisleniya metana, modifitsirovanny oksidami redko- i shchelochnozemelnykh elementov [Thermally stable multicomponent manganese catalyst of methane deep oxidation modified with oxides of rare and alkaline-earth elements]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry*, 2009, no. 6, pp. 60–67.
- Krieger T.A., Tsybulya S.V., Tsyurulnikov P.G. High-temperature XRD studies of the phase transformations in a MnO_x/Al_2O_3 catalyst for deep oxidation of hydrocarbons. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2002, vol. 75, no. 1, pp. 141–146.
- Tsyurulnikov P.G. Effekt termoaktivatsii v kataliticheskikh sistemakh MnO_x/Al_2O_3 dlya protsessov glubokogo okisleniya uglevodorodov [Effect of thermal activation in catalytic systems MnO_x/Al_2O_3 for hydrocarbon deep oxidation]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal – Russian Journal of General Chemistry*, 2007, vol. 51, no. 4, pp. 133–139.
- Galanov S.I., Vodyankin A.Yu., Popov V.N., Mutas I.N., Kurina L.N. Katalizatory szhiganiya prirodnogo gaza [Catalysts of burning natural gas]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2005, vol. 308, no. 4, pp. 109–112.
- Galanov S.I., Sidorova O.I., Maksimov Yu.M., Kirdyashkin A.I., Gushchin A.N. Katalizatory perovskitnoy struktury na metallokeramicheskom nositele [Catalysts of perovskite structure on a sintered carrier]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, vol. 309, no. 5, pp. 77–80.
- Galanov S.I., Mutas I.N., Kurina L.N., Popov V.N. Tin-containing Systems as Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 10, pp. 1643–1645.

12. Tsigoza L.T., Yashnik S.F., Ismagilov Z.R., Shkabina R.A., Koryabkina R.A., Kuznetsov V.V. *Katalizator vysokotemperaturnogo szhiganiya uglevodorodnogo topliva (varianty)* [Catalytic high-temperature combustion of hydrocarbon fuels (options)]. Patent RF, no. 2185238, 2001.
13. Gryaznova E.N., Shiyani L.N., Yavorovskiy N.A. Struktura i svoystva nanovolokon AlOOH, modifitsirovannykh ionami margantsa [Structure and properties of nanofibers AlOOH, modified manganese ions]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 46–49.
14. Gryaznova E.N., Shiyani L.N., Lobanova G.L., Yavorovskiy N.A. Vzaimodeystviye nanoporoshka alyuminiya s vodnym rastvorom soli margantsa (II) [Interaction of aluminum nanopowder with an aqueous solution of a manganese salt (II)]. *Izvestiy vusov. Fizika – Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 7/2, pp. 211–215.
15. Gryaznova E.N., Shiyani L.N., Yavorovskiy N.A., Korobochkin V.V. Vliyaniye protsessa modifitsirovaniya na svoystva nanovolokon oksigidroksida alyuminiya [Modification influence on AlOOH nanofiber properties]. *Zhurnal prikladnoy khimii – Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 3, pp. 389–395.
16. Pakhomov N.A., Buyanov R.A. Sovremennyye tendentsii v oblasti razvitiya traditsionnykh i sozdaniya novykh metodov prigotovleniya katalizatorov [Current trends in improvement and development of catalyst preparation methods]. *Kinetika i kataliz – Kinetics and Catalysis*, 2005, vol. 46, no. 5, pp. 711–727.
17. Kortov V.S., Ermakov A.E., Zatselin A.F., Uymin M.A., Nikiforov S.V., Mysik A.A., Gaviko V.S. Osobennosti lyuminestsentnykh svoystv nanostrukturnogo oksida alyuminiya [Features of luminescent properties of nanostructured alumina]. *Fizika tverdogo tela*, 2008, vol. 50, no. 5, pp. 916–920.

УДК 661.571.1+66.091.3

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТИТАНОХРОМОВОГО ФЕРРОСПЛАВА С АЗОТОМ

Крюкова Ольга Геннадьевна,

канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории новых металлургических процессов Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского отделения РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 10/4. E-mail: olchik4@yandex.ru

Чухломина Людмила Николаевна,

д-р техн. наук, вед. науч. сотр. Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского отделения РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 10/4. E-mail: liudnik@yandex.ru

Представлены результаты исследования механизма взаимодействия комплексного титанохромового ферросплава с азотом в изотермических и неизотермических условиях. Актуальность исследований имеет как научный, так и практический интерес, поскольку азотирование комплексного сплава, содержащего несколько нитридообразующих элементов, не исследовано. Изучение механизма нитридообразования в изотермических условиях осуществляли печным способом в трубчатой печи в атмосфере газообразного азота в диапазоне температур 700...1200 °С в течение 15, 30, 60, 120, 240 минут. Процесс азотирования в неизотермических условиях изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter в диапазоне температур 20...1500 °С в среде азота. Установлено, что процесс нитридообразования осуществляется за счет реакционной диффузии азота в хром- и титансодержащие фазы по твердофазному механизму с образованием нитридов хрома (CrN) и титана (TiN) с последующей их взаимной растворимостью и образованием твердого раствора Cr_{0,5}Ti_{0,5}N.

Ключевые слова:

Титанохромовый ферросплав, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азотирование, изотермический синтез, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Введение

Азот как легирующий элемент находит широкое применение при производстве коррозионно-стойких сталей благодаря упрочняющему воздействию без существенного изменения пластичности и коррозионной стойкости стали, а также как аустенитообразующий элемент – заменитель дорогостоящего никеля. Для легирования сталей азотом используются азотсодержащие ферросплавы в качестве легирующих добавок [1, 2].

Сотрудниками Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского отделения РАН разработана технология получения

азотированных ферросплавов (феррониобий, феррохром, ферросилиций и др.) с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3–8]. СВС- метод позволяет существенно снизить энергозатраты, продолжительность технологического процесса, получить продукт с максимальным содержанием азота, а также исключить попадание вредных выбросов в окружающую среду. На сегодняшний день СВС-технология получения азотированных ферросплавов освоена на ООО «НТПФ "Эталон"» (г. Магнитогорск), ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической технологии» (г. Ижевск), ООО