

На правах рукописи

УДК519.72:66.022.6



АБДУНАЗАРОВ Сунатулло Савзаалиевич

**ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УВЛАЖНЕННЫХ
КОБАЛЬТОВЫХ И ИРИДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ**

**05.02.01 – материаловедение
(в химической промышленности)**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Душанбе – 2018

Работа выполнена в лаборатории кафедры Общей физики Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни и кафедры «Электроснабжение и релейная защита» Института энергетики Таджикистана.

Научные руководители: доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки и
техники Республики Таджикистан
Сафаров Махмадали Махмадиевич
доктор технических наук, доцент
Зарипова Мохира Абдусаломовна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, и.о. профессора
первый проректор, проректор по учебной
части Таджикского технического
университета им. акад. М.С. Осими
Саидзода Рахимджон Хамро
кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой «Естественно-
научных дисциплин» Российско-
Таджикский (Славянский) университета
Бердиев Асадкул Эгамович

Ведущая организация: Общество с ограниченной
ответственностью «ТАЛКО Кемикал»

Защита состоится 19 декабря 2018 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан www.Chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент



Обидов З. Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационной работы. Разработка новой высокоэффективной техники, технологии и материалы с заранее заданными свойствами для различных отраслей народного хозяйства, как и в целом для ускорения научно-технического прогресса, невозможна без знания свойств веществ и материалов.

Физико-химические свойства монолита оксида алюминия и его наполнителей в настоящее время изучены достаточно хорошо. Но сведения о физико-химических свойствах гранулированного пористого оксида алюминия в литературе практически отсутствуют. Они необходимы для определения возможности их применения в высокотемпературных конструкциях, для расчета и управления термохимическими режимами, оценки их термостойкости и т.д. Надо отметить, что в период с 70 по 90 годы прошлого столетия в Республике Таджикистан под руководством профессора Маджидова Х.М. и профессора Сафарова М.М. был выполнен ряд исследований, которые были посвящены измерению свойств (теплопроводности, теплоемкости и температуропроводности) пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество активных металлов при различных температурах и газовых средах (аргон, азот, воздух, гелий, водород), а также в вакууме.

Для интенсификации технологических процессов при высоких температурах в качестве катализаторов используют пористый гранулированный оксид алюминия с металлическими наполнителями. В зависимости от температуры, весовой концентрации металлических частиц, состава газовой среды изменяются и физико-химические свойства данного материала, что влияет на условия его эксплуатации. Исследование процессов переноса теплоты в засыпках из пористого оксида алюминия с металлическим наполнителем позволит оценить диапазон изменения физико-химических свойств от перечисленных факторов.

В связи с этим изучение физико-химических свойств пористого гранулированного оксида алюминия, особенно содержащего на своей поверхности различные количества металла, представляется актуальным и имеет как научный, так и практический интерес.

Настоящая диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию физико-химических свойств (теплопроводности, температуропроводности, удельной теплоемкости и коэффициенту адсорбции) пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего от 11,44 до 25 % кобальта и от 10 до 33% иридия при температуре 293К в таких средах как воздух, вода и авиационный керосин.

Исследования физико-химических свойств образцов проводились соответственно методами цилиндрического бикалориметра и акалориметра регулярного теплового режима. Катализаторы на основе кобальта наиболее широко используются в промышленных каталитических процессах и порошковой металлургии. Например, катализаторы из кобальта являются

одними из лучших в многочисленных реакциях гидрирования, а в оксидной форме – очень активны в реакциях окисления молекулярным кислородом. Из реакций с участием молекулярного водорода простейшим является гомомолекулярный обмен водорода. В этой реакции кобальт проявляет наибольшую активность, а кобальтовые катализаторы активны в реакции орте, парапревращениях водорода, в различных реакциях изотопного обмена водорода с органическими соединениями, в реакциях гидрирования кратной связи в олефинах, диенах, пикленах, боковых цепях али циклов, ароматических соединений и их производных. Нанесенные на оксид алюминия другие носители кобальта и иридия значительно понижают температуру крекинга различных углеводородов, по сравнению с катализаторами без носителя.

Для кобальтовых катализаторов характерны различные реакции восстановления: спиртов и других оксидных соединений, перекисей и гидроперекисей, циклических и ароматических кетонов. Катализаторы на основе кобальта применяются для весьма важной, в промышленном отношении, реакции синтеза углеводородов, спиртов и других высокомолекулярных соединений из оксидов углерода и водорода. Кобальтовые катализаторы проявляют также высокую активность в реакциях разложения органических гидроперекисей в жидкой фазе, аммиака, закиси и оксида азота в газовой фазе. Так кобальтовые катализаторы на основе оксида алюминия применяются в процессе получения защитной среды из аммиака в металлургических процессах. Катализаторы на основе кобальта применяются также в процессах дегидратации, дегидроконденсации спиртов с образованием альдегидов и кетонов. Важное промышленное значение приобретают кобальтовые катализаторы из-за высокой активности в реакциях конверсии углеводородов с водяным паром. Здесь также широко используются кобальт алюминиевые катализаторы. Оксиды кобальт алюминиевых катализаторов применяются в процессах окисления органических и неорганических соединений и получении композиционных материалов.

Актуальность диссертационной работы заключается в том, что получены данные по физико-химическим свойствам (теплопроводности, теплоемкости и температуропроводности) пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество металла на воздухе и адсорбционные свойства при увлажнении адсорбентом (паров воды и авиационного керосина), а также корреляционная функция между этими характеристиками, которая необходима для расчета тепло- и массообмена и создания математической модели происходящего процесса в различных реакторах.

Отсутствие в литературе данных по физико-химическим свойствам пористого гранулированного оксида алюминия, особенно содержащего различное количество кобальта и иридия в зависимости от температуры в различных средах и его адсорбционных свойств, затрудняет его рациональное использование в различных реакторах и в химических процессах (порошковой металлургии).

Объект исследования – пористый гранулированный оксид алюминия, содержащий различное количество кобальта и иридия с фракциями от 0,85 до 1,25 мм, обычная вода и авиационный керосин.

Цель работы. Получение экспериментальных значений эффективной теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости и адсорбционных свойств (коэффициента массоотдачи, коэффициента адсорбции) пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество кобальта и иридия при температуре (293) К в среде воздуха, воды и авиационного керосина, а также выявление зависимости физико-химических свойств пористого гранулированного оксида алюминия от концентрации содержащегося в нем металла и рода металлического наполнителя.

Для реализации поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

- обосновать возможность применения метода монотонного разогрева и регулярного теплового режима первого рода для исследования физико-химических свойств пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество кобальта и иридия;
- выполнить комплексное исследование теплопроводности, адсорбционных свойств, теплоемкости и коэффициента массоотдачи при температуре 293К;
- изучить механизм и кинетику физико-химических процессов (ФХП) и их влияние на качество данных характеристик пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество кобальта и иридия.

Научная новизна работы:

- впервые выполнено комплексное исследование теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости и адсорбционных свойств пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество кобальта и иридия при температуре 293К и атмосферном давлении;
- установлено, что теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость исследуемых катализаторов с ростом концентрации Co, Ir изменяются монотонно.
- установлена закономерность между физико-химическими свойствами исследуемых композиционных материалов (катализаторов) на основе пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различную концентрацию активных металлов (кобальта и иридия), и структурами катализаторов.
- усовершенствовано измерительное устройство и научно обоснована возможность его адаптирования для исследования теплофизических, адсорбционных свойств катализаторов при температуре 293К и атмосферном давлении;
- получены экспериментальные данные по теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости и адсорбционным свойствам пористого гранулированного оксида алюминия с металлическими наполнителями при температуре 293К;
- получены эмпирические уравнения для расчёта теплопроводности, теплоемкости, коэффициента адсорбции и массоотдачи пористого

гранулированного оксида алюминия с содержанием различного количества кобальта и иридия при температуре 293К, атмосферном давлении и корреляционные уравнения между теплопроводностью, теплоемкостью и коэффициентом адсорбции.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- получены данные о физико – химических и адсорбционных свойствах катализаторов, которые могут быть использованы при инженерных расчётах, составлении физических моделей и выборе тепловых режимов работы каталитических изделий, порошковой металлургии в зависимости от температуры и коэффициента увлажнения;
- создана аппаратура для измерения физико-химических и адсорбционных свойств, которая используется в научных и учебных лабораториях кафедры общей физики Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни аспирантами и преподавателями для выполнения научных работ, а также студентами и магистрантами при выполнении курсовых и лабораторных работ и ГНУ «Научно – исследовательский институт промышленности» Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан.

Внедрение результатов работы. Результаты исследования приняты для внедрения: в ТГПУ им. С. Айни и в Институте промышленности и новых технологий Министерства промышленности Республики Таджикистан (имеется акт внедрения).

Методология и методы исследования. Для выполнения диссертационной работы использовали метод монотонного разогрева (теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость), метод регулярного теплового режима первого рода, метод наименьших квадратов (компьютерная программа Excell).

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментального исследования физико–химических и адсорбционных свойств пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество кобальта и иридия при температуре 293К:
- результаты корреляции между физико-химическими и адсорбционными свойствами пористого гранулированного оксида алюминия, с содержанием различного количества кобальта и иридия.

Личный вклад автора состоит в выборе методов и разработке алгоритмов решения поставленных задач при проведении исследования, установлении основных закономерностей протекающих физико-химических процессов, проведении экспериментальных исследований по теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости, коэффициенту адсорбции, коэффициенту массоотдачи, обработке и анализу полученных результатов, формулировке основных выводов диссертационной работы. Все результаты диссертационной работы получены автором под руководством научных руководителей.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015); Международная научно-практическая конференция, посвященная 115-летию персидского таджикского ученого энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абубакра Мухаммада ибн Закария Рози. Институт химии АН РТ (Душанбе, 2015); Международная молодежная научная школа-семинар «Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования» (Томск, 2015); Научная конференция «Актуальные проблемы современной науки», посвященная 70-летию Победы в Великой Отечественной войне (Душанбе, 2015); Республиканская научно-практическая конференция «Экономическое развитие энергетики в Республике Таджикистан» - (Курган-Тюбе, 2015); Первые Международные Лыковские научные чтения, посвященные 105 – летию академика А. В. Лыкова (Минск, 2015); Первая Международная научно–практическая конференция «Проблемы и перспективы современной науки» (Москва, 2015); Минский Международный форум по тепло – и массообмену (Минск, 2016); Республиканская научно - практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», ко Дню химика и 80-летию со дня рождения доктора технических наук, профессора, академика МИА, академика ИА РТ Вахобова А. В. (Душанбе, 2016); Международная научно-техническая конференция, посвященная 105-летию со дня рождения А. Н. Плановского (Москва, 2016); Международная научно–практическая конференция «Перспективы развития науки и образования», посвященная 25-летию Государственной независимости РТ и 60 – летию ТГУ имени академика М. С. Осими (Душанбе, 2016); Десятая международная теплофизическая школа «Исследование коэффициента адсорбции иридиевых катализаторов различной концентрации» (Душанбе - Тамбов, 2016); Десятая международная теплофизическая школа «Взаимосвязь теплопроводности с коэффициентом адсорбции иридиевых катализаторов на основе гранулированной пористой окиси алюминия» (Душанбе –Тамбов, 2016); Международная конференция фундаментальных и прикладных вопросов физики (Ташкент, 2017).

По результатам работы опубликована 21 научная статья (из них 9 статей, рекомендуемых ВАК РФ и ВАК при Президенте РТ).

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, основных результатов работы, выводов, списка литературы (111 наименований) и приложения. Содержание работы изложено на 145 страницах компьютерного текста, включая 62 таблицы и 39 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приводится краткий обзор литературы по экспериментальному исследованию физико-химических и адсорбционных свойств зернистых материалов. Теоретическому изучению процесса теплопереноса в зернистых материалах посвящен ряд работ. Мы рассмотрим некоторые экспериментальные работы по исследованию физико-химических и адсорбционных свойств зернистых материалов с целью описания современного состояния данной проблемы.

Васильев Л.Л. и Танаева С.А. экспериментально исследовали теплофизические характеристики (λ , α , C_p) в интервале температур (80-300) К следующих многокомпонентных систем: порошкообразный плексиглас АКР-15-воздух, $\Pi=40\%$; АКР- кремнийорганическая жидкость ВКЖ-94; стеклянные шарики ($d=0,5$ мм $\Pi=40\%$)- пленочное покрытие кремнийорганической жидкости ВКЖ-94–воздух; порошок Al_2O_3 - воздух; порошок Al_2O_3 -($\Pi=40\%$) – кремнийорганическая жидкость.

Д.Л. Свифтом измерена эффективная теплопроводность систем частицы сферической формы – газ с использованием метода переходного линейного источника. Измерения теплопроводности циркония, меди, магния, никеля, алюминия и перестекла проводили в интервале (298-573)К в зависимости от давления в атмосфере водорода, гелия, метана, азота, аргона, и фреона-12. Порошки урана и циркония подвергались окислению и установлено, что эффективная теплопроводность при атмосферном давлении с окислением уменьшается. Порошкообразную систему, состоящую из беспорядочно уложенных сферических частиц, Свифт аппроксимирует правильной ромбической кладкой частиц с пористостью 39,5%. Им выведено также соотношение, которое можно применять для расчета эффективной теплопроводности аналогичных порошкообразных систем, состоящих из частиц, покрытых пленками оксида.

Жозеф Л.В. исследовал эффективную теплопроводность засыпки оксида алюминия со средним диаметром гранул 1,2 и 0,48 мм и боросиликатного стекла со средним диаметром гранул 0,54 мм при температуре 303 К в вакууме, а также в среде различных газов (гелий, водород, азот, двуокись углерода) в зависимости от давления. Установлено, что эффективная теплопроводность исследуемых засыпок в гелии, водороде и азоте с ростом давления увеличивается по линейному закону, а в двуокиси углерода зависимость $\lambda_{эф}$ от давления даёт параболическую кривую.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных установок для исследования физико-химических и адсорбционных свойств зернистых материалов при температуре 293К на воздухе и в различных средах (паров воды и авиационного керосина).

Для измерения теплопроводности зернистых материалов при различных температурах в вакууме и газовых средах профессорами Маджидовым Х. и Сафаровым М.М. была разработана экспериментальная установка по методу цилиндрического бикалориметра регулярного теплового режима первого рода. Аппаратура для измерения коэффициента теплопроводности включает

цилиндрический бикалориметр, электроизмерительные приборы, дифференциальные хромель-алюмелевые термопары и др. Для проверки правильности постановки экспериментов контрольные измерения были проведены на Al_2O_3 в виде гранул, имеющих неправильную форму размерами 2-3мм. Общая относительная погрешность при $\alpha=0,95$ равна 5,2%.

Описание экспериментальной установки для измерения температуропроводности зернистых материалов и порошков в широком диапазоне температур.

Для измерения температуропроводности зернистых материалов была использована экспериментальная установка, работающая по методу цилиндрического α – калориметра регулярного теплового режима. Схема установки приведена на рисунке 1.

Установка в основном состоит из α -калориметра, термостатирующей системы, вакуумной системы, системы заполнения, электроизмерительных датчиков.

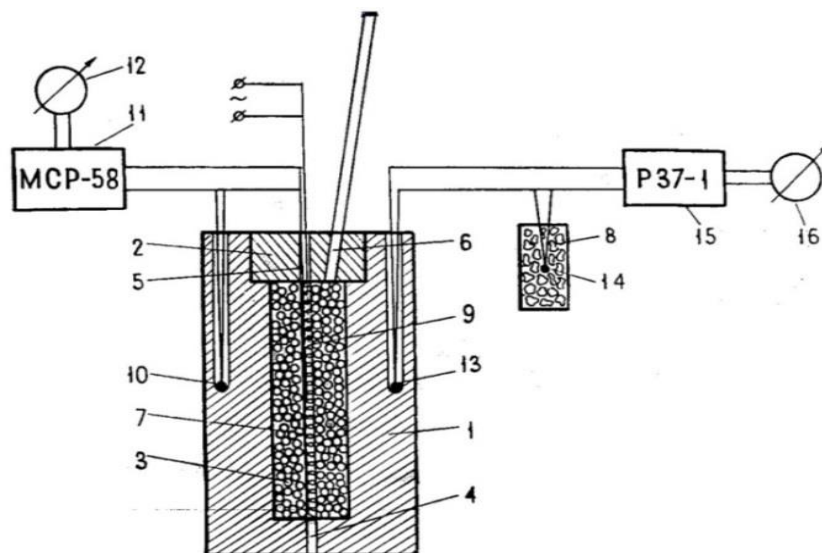


Рисунок 1 - Схема экспериментальной установки для измерения температуропроводности зернистых материалов и порошков: 1-медный цилиндр; 2-пробка; 3-исследуемый объект; 4,6 –металлическая трубка; 5– внутренние нагреватели; 7– маломощный нагреватель; 8,9 – термопара; 10, 13 – спай термопары 14 – термос с тающим льдом 15- потенциометр; 16 – гальванометр.

α – калориметр состоит из медного цилиндра 1 диаметром 100 мм и высотой 190 мм, в котором расточена цилиндрическая полость диаметром 30 мм и глубиной 95, 8 мм. В верхней части α – калориметра имеется пробка 2 с двумя отверстиями. В одно из отверстий, расположенное по центру пробки, вставлена металлическая трубка 4 диаметром 6 мм. Длина трубки выбирается с таким расчетом, чтобы она проходила по осевой линии α – калориметра до основания, нижняя часть трубки вварена.

В другое отверстие (5) заварена металлическая трубка (6) диаметром 14/10 мм длиной 400 мм. Пробка с заваренными трубками вварена в корпус акалориметра. Через трубку 6 прибор заполняется исследуемым образцом. Трубка 6 также служит для подачи газа в α – калориметр и создания вакуума. Внутри трубки 4 вставляются горячий спай хромель-алюмелевой термопары 9 и маломощный нагреватель. Для создания хорошего теплового контакта горячий спай измерительной термопары 9 вплотную подведен к внутренней поверхности трубки 4, а холодный спай измерительной термопары 10 вставляется в отверстие в корпусе α – калориметра. Концы термопары через шунтирующий магазин сопротивления 11 подсоединены к зеркальному гальванометру М17/4, 12. Шкала гальванометра соответствует температурному перепаду примерно 3 К. Медный цилиндр выполняет роль среды, обеспечивающей условие $\alpha \rightarrow \infty$. Для измерения температуры используется другая дифференциальная хромель-алюмелевая термопара, горячий спай 13 которой вмонтирован в тело α – калориметра, а холодный 14 помещен в термос со льдом. Концы термопары подсоединены к потенциометру постоянного тока Р-37/1 (15). Класс точности 0,01.

Выход потенциометра подсоединяется к зеркальному гальванометру М 25/2 (16), позволяющему регистрировать температуру тела α – калориметра с точностью до сотой доли градуса. Медный цилиндр, тело которого в установке используется как охлаждающая среда, вследствие большой теплопроводности обеспечивает также малые градиенты температур. Для создания вакуума в α - калориметре используется вакуумный пост типа ВОУ-1А. После вакуумирования производится замер температуропроводности исследуемого образца при заданной температуре. После выполнения замера в вакууме закрывается вентиль 19, открываются вентили 17,18 и производится заполнение α -калориметра газом до заданного давления. Давление в камере измеряется вакуумметром ВИТ-2. Эта установка позволяет провести исследование температуропроводности зернистых материалов и порошков в интервале температур (293-1008,6) К.

Контрольные измерения для проверки правильности постановки эксперимента были проведены на порошке оксида алюминия. Температуропроводность порошка оксида алюминия измерялась в воздухе в интервале температур(293-1008,6)К (таблица 1). Полученные экспериментальные данные температуропроводности порошка оксида алюминия с погрешностью 2-2,5 % совпадают с данными во всем интервале температур.

Таблица 1 - Экспериментальные значения температуропроводности порошка оксида алюминия в зависимости от температуры в воздухе

T, К	298	329.5	380	427.3	476	526	586.1	633
$a \cdot 10^7, \text{м}^2/\text{с}$	1,455	1,47	1,49	1,535	1,555	1,59	1,645	1,675
T, К	698,6	750,6	798,1	853,3	903,5	954,4	1008.6	
$a \cdot 10^7, \text{м}^2/\text{с}$	1,74	1,78	1,825	1,85	1,91	1,925	1,985	

Убедившись, что экспериментальная установка хорошо воспроизводит температуропроводность порошка оксида алюминия, мы приступили к измерению температуропроводности исследуемых образцов. Анализ расчета погрешности измерения температуропроводности показывает, что общая относительная погрешность измерения при $\alpha = 0,95$ не превышает 5,4 %.

Экспериментальная установка для определения коэффициента адсорбции и массоотдачи.

Для исследования кинетики образцов нами разработана установка (рисунок 2), которая состоит из двух частей: 1) цилиндрического сосуда и сетки; 2) секундомера и электронных весов, точность измерения которых равна 0,001 г. Диаметр сосуда около 5 см, высота 8 см, диаметр сетки равен внутреннему диаметру сосуда, а площадь каждой ячейки сетки 1 мм². Вначале определяется вес сосуда с помощью весов. Затем в сосуд наливается вода, взвешивается и определяется её вес. Исследуемые образцы взвешиваются вместе с сеткой. Далее сетка с исследуемыми гранулами устанавливается в сосуд и секундомером засекается время увлажнения. Опыт повторяется через каждые 30 мин:

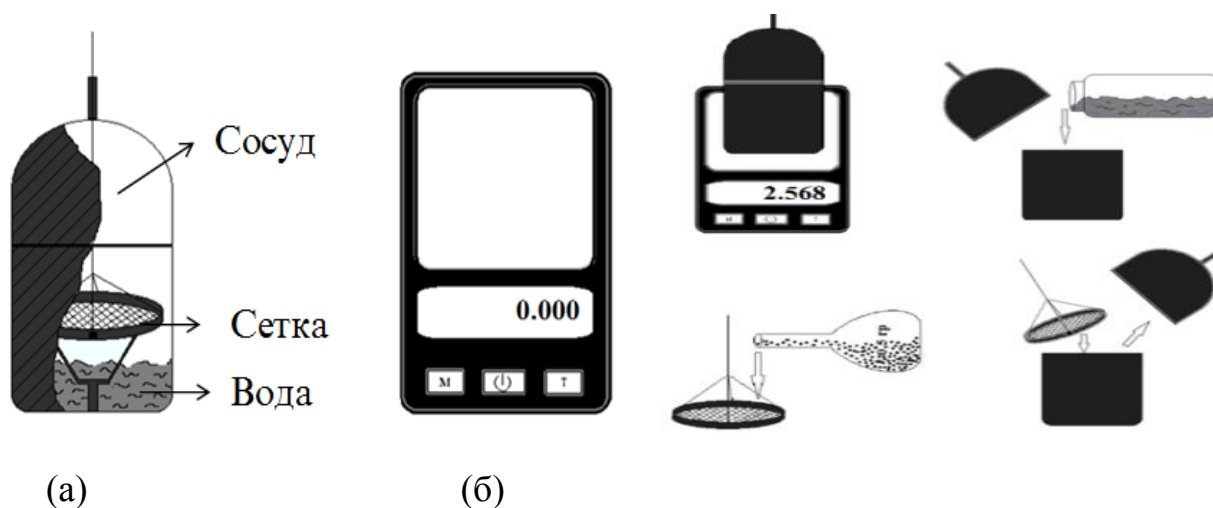


Рисунок 2 - Экспериментальная установка для определения коэффициента адсорбции и массоотдачи: а – установка; б – электронные весы.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости, коэффициента адсорбции и массоотдачи пористого гранулированного оксида алюминия с различным количеством кобальта и иридия при температуре 293 К и атмосферном давлении.

Экспериментальное определение адсорбционных свойств пористого гранулированного оксида алюминия с металлическими наполнителями в среде увлажнителя.

В данной работе нами исследован коэффициент адсорбции кобальтового и иридиевого катализаторов на основе гранулированного пористого оксида

алюминия, увлажненного питьевой водой и авиационным керосином. Для определения коэффициента адсорбции необходимо знать массу засыпки гранул при разных состояниях, т.е. при сухом и влажном состояниях. Масса засыпки гранул определяется с помощью разработанной нами экспериментальной установки, включающей в себя цилиндрический сосуд и электронные весы. С помощью электронных весов измеряем массу засыпки через каждые 30 минут и вычисляем временную зависимость коэффициента адсорбции исследуемых образцов.

Используя исходные данные из таблиц 3.3 и 3.4 (диссертация), определяем коэффициент адсорбции. Коэффициент адсорбции вычисляется формулой:

$$\Gamma = \left(\frac{\Delta m}{m_1} \right) \cdot \frac{M_{\text{вод}}}{\text{гр}}, \quad (1)$$

где $\Delta m = m_2 - m_1$ – изменение массы, увеличивающейся относительно начальной, гр; m_2 – изменение массы исследуемого образца за определенное время увлажнения, гр; m_1 – начальная масса сухого образца, гр; $M_{\text{вод}} = 18$ гр/мол – молярная масса воды. Для авиационного керосина молярная масса равна $M_{\text{ак}} = 500$ гр/мол.

Используя формулу (1) для каждого изменения массы образца при измерении в среде паров воды и авиационного керосина, можно вычислить коэффициент адсорбции (таблица 2, 3).

Таблица 2 - Зависимость коэффициента адсорбции пористого гранулированного оксида алюминия с наполнителями кобальта от времени в питьевой воде при температуре 293 К и атмосферном давлении.

t, час	$\Gamma \cdot 10^{-3}$, мол/гр			
	Al ₂ O ₃ +11,44% Co	Al ₂ O ₃ +15,7% Co	Al ₂ O ₃ +19,43% Co	Al ₂ O ₃ +25% Co
0,5	1,44	1,11	0,888	0,666
1,0	2,11	1,66	1,44	1,11
1,5	2,77	2,22	1,88	1,55
2,0	3,33	2,77	2,22	1,88
2,5	3,88	3,22	2,66	2,33
3,0	4,33	3,66	3,11	2,66
3,5	4,77	4,00	3,44	3,00
4,0	5,11	4,44	3,88	3,33
4,5	5,33	4,66	4,11	3,66
5,0	5,55	4,88	4,33	3,88
5,5	5,66	5,11	4,44	4,11
6,0	5,77	5,22	4,66	4,33
6,5	5,88	5,33	4,77	4,44

Таблица 3 - Зависимость коэффициента адсорбции пористого гранулированного оксида алюминия с наполнителями кобальта от времени в авиационном керосине при температуре 293 К и атмосферном давлении.

t, час	$\Gamma \cdot 10^{-3}$, мол/гр			
	Al ₂ O ₃ +11,44% Co	Al ₂ O ₃ +15,7% Co	Al ₂ O ₃ +19,43% Co	Al ₂ O ₃ +25% Co
0,5	0,040	0,032	0,028	0,020
1,0	0,064	0,056	0,044	0,036
1,5	0,088	0,076	0,060	0,052
2,0	0,108	0,092	0,076	0,064
2,5	0,128	0,108	0,092	0,080
3,0	0,144	0,124	0,104	0,092
3,5	0,160	0,140	0,116	0,104
4,0	0,172	0,152	0,128	0,116
4,5	0,184	0,160	0,136	0,124
5,0	0,192	0,168	0,144	0,132
5,5	0,196	0,176	0,152	0,140
6,0	0,200	0,180	0,160	0,148
6,5	0,204	0,184	0,164	0,152

Адсорбция-избирательное поглощение газов, паров или растворенных в жидкости веществ твердым поглотителем, способным поглощать одно или несколько веществ из смеси. Количество вещества, поглощенного сорбентом, зависит от концентрации поглощаемого вещества в парогазовой смеси или растворе, а также от температуры, при которой осуществляется процесс адсорбции. В процессе адсорбции происходит выделение теплоты, что ведет к повышению температуры в системе и снижению активности адсорбентов. Количество поглощаемого вещества зависит от площади поверхности поглотителя, поэтому адсорбенты обладают чрезвычайно развитой поверхностью, что достигается за счет образования большого количества пор в твердом теле. В процессе адсорбции при использовании различных методов измерения установлено, что свойства кинетики и динамики адсорбции водяного пара активным глиноземом и силикагелем изучались с целью установления количественных закономерностей динамической адсорбции, необходимых для расчета адсорберов и проверки теоретических положений по динамике адсорбции.

Исследование кинетики адсорбции заключалось в определении количества водяного пара, поглощенного из тока воздуха слоем адсорбента в одно зерно через заданные промежутки времени или в большом объеме. Физическая адсорбция возникает за счет Ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата. Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле. Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул

адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима. Химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбента не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Следует подчеркнуть, что явления физической и химической адсорбции чётко различаются в очень редких случаях.

Экспериментальное определение коэффициента массоотдачи пористого гранулированного оксида алюминия с металлическими наполнителями в среде увлажнителя.

В данной главе приводятся результаты экспериментального исследования коэффициента массоотдачи кобальтовых и иридиевых катализаторов при температуре 293К и давлении 0,101МПа. Для определения коэффициента массоотдачи образцов необходимо знать разность массы образца и время выдержки катализатора в процессе увлажнения. Погрешность расчета коэффициента массоотдачи зависит от погрешности исходных данных, входящих в расчетную формулу. Общая относительная погрешность измерения коэффициента массоотдачи при доверительной вероятности $\alpha=0,95$ равна 0,5 %. Используя закон соответственных состояний и экспериментальные данные, получено эмпирическое уравнение, позволяющее рассчитать коэффициент массоотдачи неисследованных систем.

Для определения коэффициента массоотдачи нужно знать массу засыпки в сухом состоянии и в среде увлажнения. Для определения значения массы зернистых материалов в разных средах, т. е. парах воды и авиационного керосина после каждых 30 минут взвешиваем образцы с помощью весов и определяем их массу. Коэффициент массоотдачи определяем по формуле:

$$\beta_{\text{э}} = \frac{\Delta m}{t} \cdot \frac{z\rho}{c} \quad (2)$$

С помощью уравнения (2) в зависимости от времени находим коэффициент массоотдачи.

Как видно из таблицы 4, 5 коэффициент массоотдачи изменяется каждые полчаса, т. е. уменьшается.

Причиной такого изменения формы графика является изменение массы в среде увлажнения и истечение времени. При увеличении времени выдержки коэффициент адсорбции медленно уменьшается. При этом уменьшается и коэффициент массоотдачи. Коэффициент массоотдачи связан с концентрацией наполнителя, т. е. чем меньше концентрация наполнителя, тем больше коэффициент массоотдачи.

Результаты экспериментов для иридиевых катализаторов приведены в приложении (таблицы П. 3.5 и 3.6 диссертации).

Используя экспериментальные данные по физико–химическим и адсорбционным свойствам исследуемых объектов, нами получены корреляции между этими параметрами (рисунки 3, 4).

Таблица 4 - Опытные данные коэффициента массоотдачи кобальтовых катализаторов на основе гранулированного пористого оксида алюминия при различном времени увлажнения в среде паров воды.

t, час	$\beta \cdot 10^{-6}$, гр/с			
	Al ₂ O ₃ +11,44% Co	Al ₂ O ₃ +15,7% Co	Al ₂ O ₃ +19,43% Co	Al ₂ O ₃ +25% Co
0,5	7,2	5,5	4,4	3,3
1,0	5,2	4,1	3,6	2,7
1,5	4,6	3,7	3,1	2,5
2,0	4,1	3,4	2,7	2,3
2,5	3,8	3,2	2,6	2,3
3,0	3,6	3,0	2,5	2,2
3,5	3,4	2,8	2,4	2,1
4,0	3,1	2,7	2,4	2,0
4,5	2,9	2,5	2,2	2,0
5,0	2,7	2,4	2,1	1,9
5,5	2,5	2,3	2,0	1,8
6,0	2,4	2,1	1,9	1,8
6,5	2,2	2,0	1,8	1,7

Таблица 5 - Опытные данные коэффициента массоотдачи кобальтовых катализаторов на основе гранулированного пористого оксида алюминия при различном времени увлажнения в среде авиационного керосина.

t, час	$\beta \cdot 10^{-6}$, гр/с			
	Al ₂ O ₃ +11,44% Co	Al ₂ O ₃ +15,7% Co	Al ₂ O ₃ +19,43% Co	Al ₂ O ₃ +25% Co
0,5	5,5	4,4	3,8	2,7
1,0	4,4	3,8	3,0	2,5
1,5	4,0	3,5	2,7	2,4
2,0	3,7	3,1	2,6	2,2
2,5	3,5	3,0	2,5	2,2
3,0	3,3	2,8	2,4	2,1
3,5	3,1	2,7	2,3	2,0
4,0	2,9	2,6	2,2	2,0
4,5	2,8	2,4	2,0	1,9
5,0	2,6	2,3	2,0	1,8
5,5	2,4	2,2	1,9	1,7
6,0	2,3	2,0	1,8	1,7
6,5	2,1	1,9	1,7	1,6

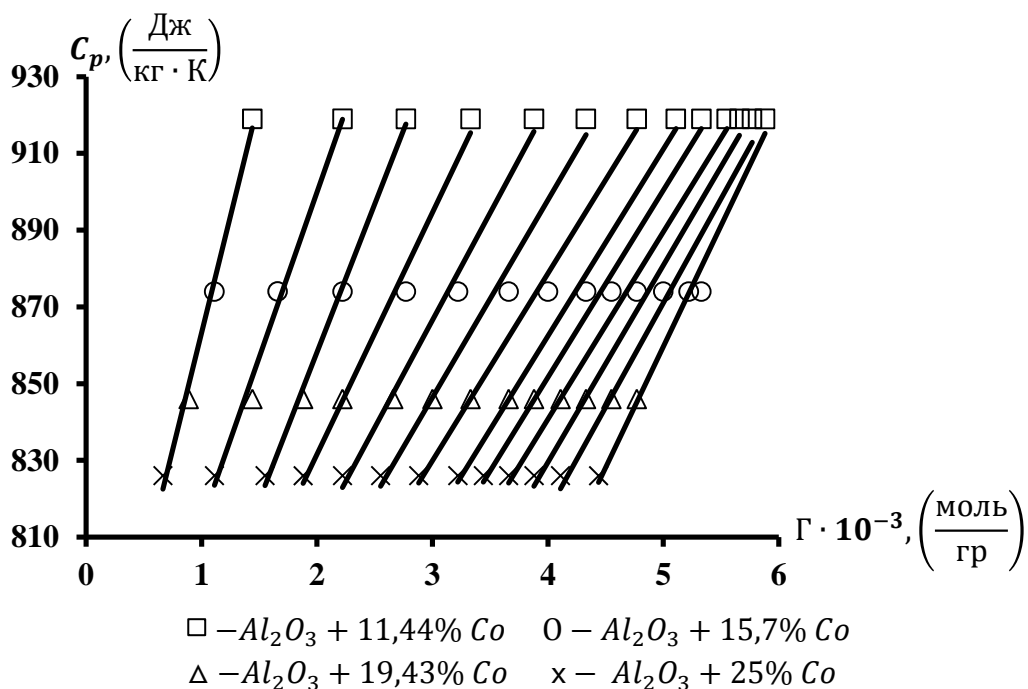


Рисунок 3 - Корреляция между эффективной теплоемкостью и коэффициентом адсорбции для пористого гранулированного оксида алюминия с наполнителем кобальта, увлажненного в питьевой воде при температуре 293К и атмосферном давлении.

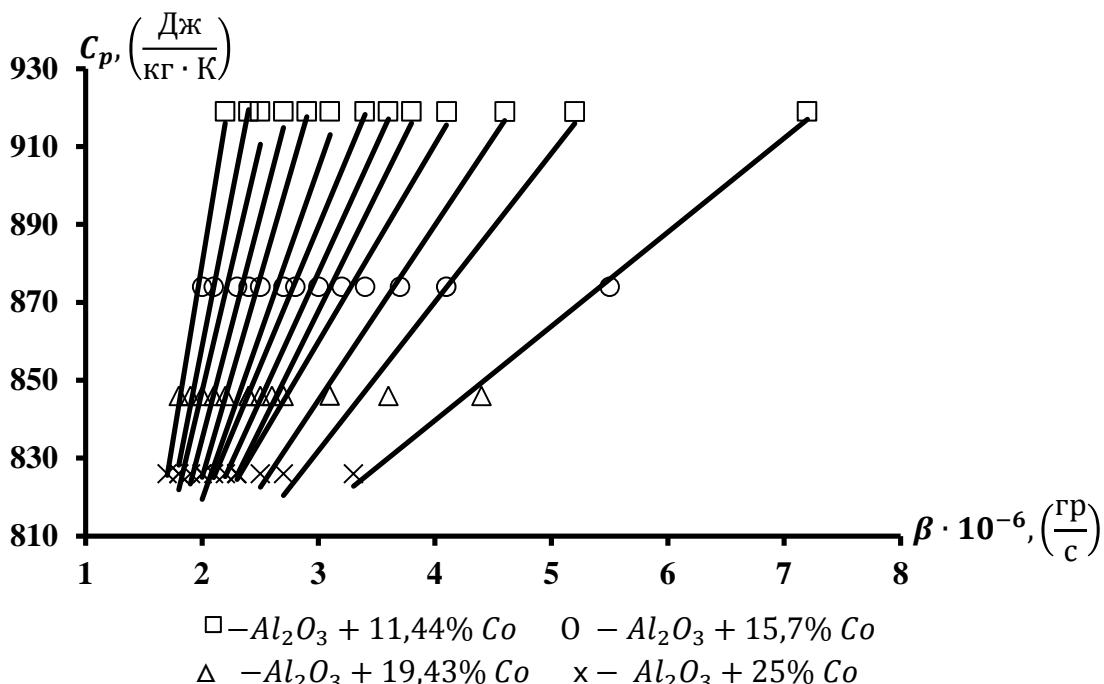


Рисунок 4 - Корреляция между эффективной теплоемкостью и коэффициентом массоотдачи для пористого гранулированного оксида алюминия с наполнителем кобальта, увлажненного в питьевой воде при температуре 293К и атмосферном давлении.

Как видно из рисунков 3 и 4, с ростом коэффициента адсорбции и массоотдачи теплоемкость растет по линейному закону.

Четвертая глава посвящена анализу и обобщению результатов измерений исследуемых образцов. Приводятся модель структуры и метод расчета теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости, коэффициента адсорбции и массоотдачи пористых зернистых материалов с металлическими наполнителями в различных поровых средах.

Для обобщения экспериментальных данных по коэффициенту адсорбции пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество кобальта и иридия, при увлажнении в парах воды и авиационного керосина использовали следующую функциональную зависимость:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_1} = f\left(\frac{t}{t_1}\right), \quad (3)$$

где, Γ – коэффициент адсорбции при времени t ; Γ_1 – коэффициент адсорбции при времени t_1 ; t_1 – выбирается с таким расчетом, чтобы соответствовало срединному значению временного диапазона, в котором производится измерение λ . При таком выборе t разброс экспериментальных точек, относительно обобщающей прямой, получается наименьшим.

Проверка выражения (3) для исследованных нами образцов показала, что оно качественно и количественно описывает временную зависимость коэффициента адсорбции этих веществ. Выполнимость зависимости (3) для чистого оксида алюминия, а также содержащего различное количество кобальта показана на рисунке 3. Как видно из этого рисунка, все экспериментальные точки хорошо укладываются вдоль общей кривой, которая описывается уравнением:

$$\Gamma = \left[-m \left(\frac{t}{t_1} \right)^2 + g \left(\frac{t}{t_1} \right) + p \right] \cdot \Gamma_1 \cdot 10^{-3}, \frac{\text{моль}}{\text{г}} \quad (4)$$

Анализ значения Γ_1 показал, что оно является функцией концентрации наполнителя (рисунок 6). На этом рисунке многие точки совпадают, поэтому экспериментальные данные для некоторых образцов не показаны.

Уравнение (4), в основном с погрешностью 3,2 – 3,6%, описывает температурную зависимость коэффициента адсорбции исследуемых образцов при температуре 293 К.

С помощью уравнения (4) можно вычислить коэффициент адсорбции исследуемых образцов в зависимости от времени, если будет известно значение Γ_1 .

Представлял интерес установить связь Γ_1 в уравнении (5) с процентным содержанием металла в оксиде алюминия:

$$\Gamma_1 = f(n), \quad (5)$$

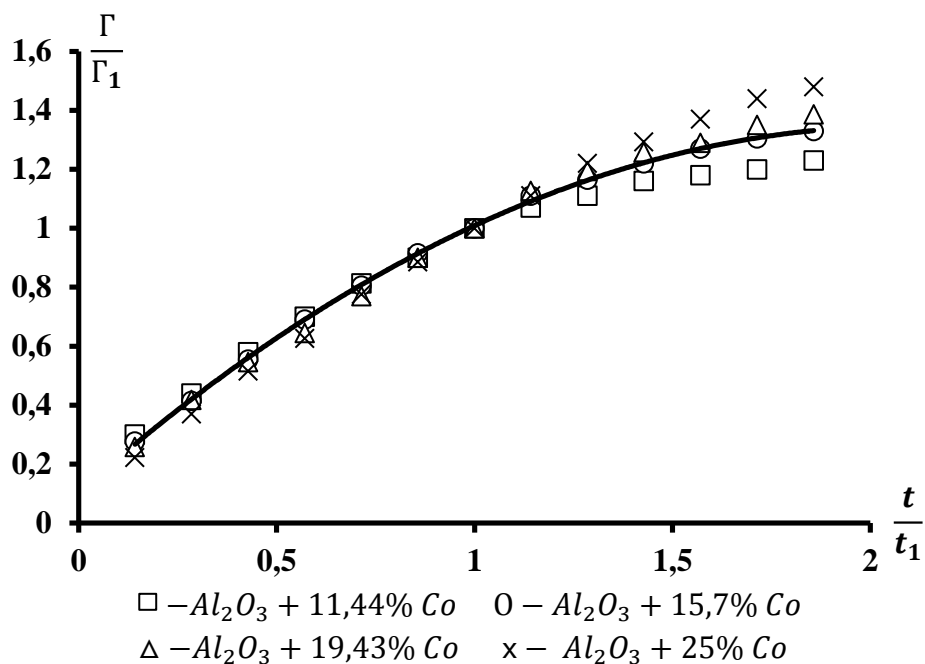


Рисунок 5 - Зависимость относительного коэффициента адсорбции увлажненного пористого гранулированного оксида алюминия с наполнителем кобальта (11,44; 15,7; 19,43; 25% Co) в питьевой воде от относительного времени.

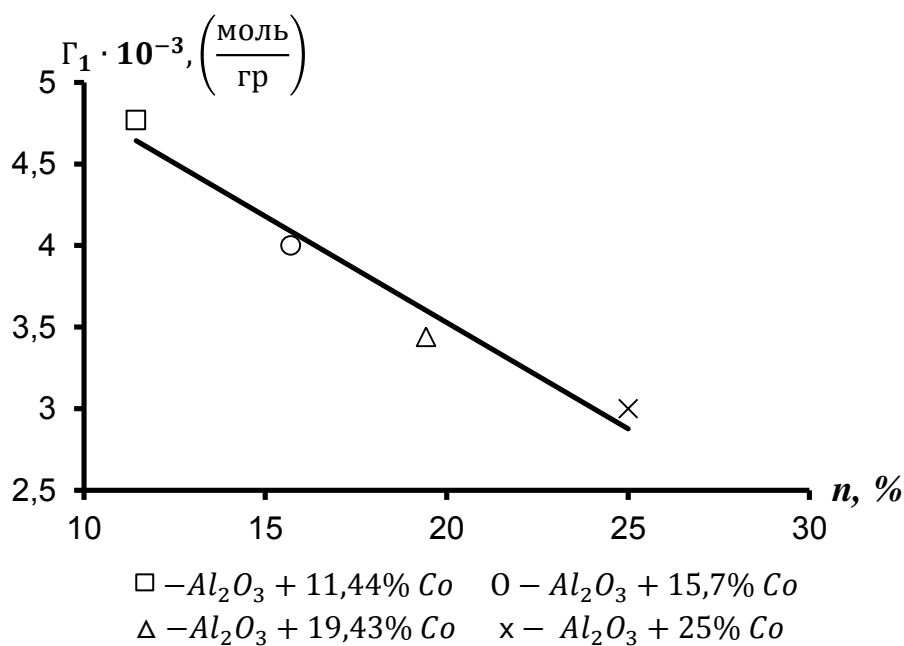


Рисунок 6 - Зависимость коэффициента адсорбции пористого гранулированного оксида алюминия с наполнителем кобальта, увлажненного в питьевой воде от концентрации наполнителя.

Как видно из рисунка 6, с ростом процентного содержания металла Γ_1 уменьшается по линейному закону.

Используя рисунок 6, получаем уравнение 6.

$$\Gamma_1 = (-z \cdot n + q) \cdot 10^{-3}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ГР}}, \quad (6)$$

где n – концентрация пористого гранулированного оксида алюминия с металлическим наполнителем.

Используя уравнения 4 и 6, получим уравнение 7:

$$\Gamma = \left[-m \left(\frac{t}{t_1} \right)^2 + g \left(\frac{t}{t_1} \right) + p \right] \cdot (-z \cdot n + q) \cdot 10^{-3}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\Gamma} \quad (7)$$

С помощью уравнения (7) можно вычислить коэффициент адсорбции экспериментально неисследованного пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество кобальта и иридия, в зависимости от времени, концентрации наполнителя и плотности сорбента. Для этого необходимо располагать только значением процентного содержания металлического наполнителя, времени и плотности сорбента.

Аналогично для расчета коэффициента массоотдачи нами получено уравнение:

$$\beta = \left[m \left(\frac{t}{t_1} \right)^2 - g \left(\frac{t}{t_1} \right) + p \right] \cdot (-z \cdot n + q) \cdot 10^{-6}, \frac{\text{кг}}{\text{с}} \quad (8)$$

Таблица 6 - Коэффициенты уравнения (8) m , g , p , q , z для расчёта коэффициента массоотдачи пористого гранулированного оксида алюминия с кобальтовыми и иридиевыми наполнителями в среде паров воды и авиационного керосина.

Наполнитель кобальт									
Среда паров воды					Среда авиационного керосина				
m	g	p	z	q	m	g	p	z	q
0,3265	1,16	1,8021	0,0953	4,3795	0,2449	0,9019	1,6184	0,0823	3,997
Наполнитель иридий									
0,349	1,2798	1,8982	0,038	4,2977	0,2014	0,8717	1,6701	0,0433	4,2266

В приложении диссертации (таблицы П. 4.5 - 4.8) приводится сравнение вычисленных значений коэффициента массоотдачи исследованных образцов при температуре 293К и атмосферном давлении с экспериментальными данными. Сравнение показало, что уравнение (8) с погрешностью 3,4 – 4,0 % описывает временную зависимость коэффициента адсорбции исследуемых образцов.

Метод расчета теплопроводности пористых зернистых и композиционных материалов с металлическим наполнителем в процессе увлажнения.

Для исследования процессов переноса тепла в пористых зернистых и композиционных материалах предложена модель структуры и на ее основе разработан метод расчета теплопроводности. Расчет выполняется на модели в виде засыпки из зерен (шаров) одинакового диаметра; сами зерна имеют пористую структуру, а в стенках пор и на их поверхности вкраплены частички металла (рисунок 7). Процессы переноса теплоты через такую структуру будем рассматривать поэтапно.

На первом этапе оценим теплопроводность пористого зерна из оксида алюминия без частичек металла, предполагая, что в порах находится газ. Используем известную модель трещиноватого материала, компоненты которого образуют взаимопроникающую решетку (рисунок 7).

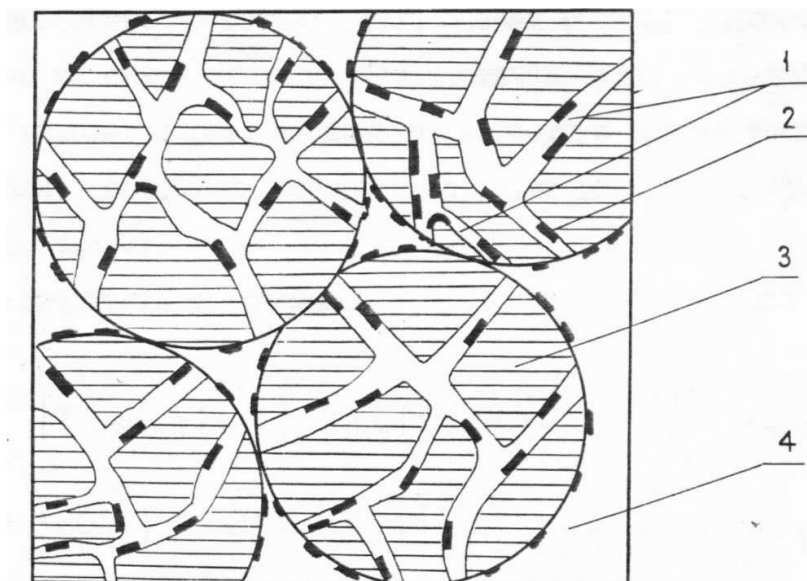


Рисунок 7 - Структура и модель засыпки пористого гранулированного оксида алюминия, 1-трещины; 2-металлические вкрапления; 3 - основа (зерна Al₂O₃); 4 - поры.

Теплопроводность трещиноватого материала определяется по формуле:

$$\lambda' = \lambda_{Al_2O_3} [C^2 M + \nu(1 - C)^2 + 2\nu C(1 - C) / (\nu C + 1 - C)], \quad (9)$$

где, $C = 0,5 + A \cos \left(2\pi - \arccos \frac{\varphi}{3} \right) \begin{cases} m_2 \leq 0,5; A = -1; \varphi = 1 - 2m_2 \\ m_2 \geq 0,5; A = 1; \varphi = 2m_2 - 1 \end{cases}$

$$\nu = \frac{\lambda_{пор}}{\lambda_{Al_2O_3}}$$

M - параметр, характеризующий трещиноватость материала.

Теплопроводность пор определяется лучистым λ_l и молекулярным переносом теплоты λ_m и равна:

$$\lambda_{пор} = \lambda_l + \lambda_m \quad (10)$$

Лучистая составляющая теплопроводности оценивается по формуле для лучистого теплообмена между двумя параллельными пластинами, степень черноты которых ε , а расстояние между ними (размер пор) δ :

$$\lambda_l = \sigma_0 (T/100)^3 \varepsilon_{пр} \delta, \quad (11)$$

где, σ_0 - постоянная Стефана-Больцмана; $\varepsilon_{пр} = \varepsilon / (2 - \varepsilon)$

Молекулярная составляющая теплопроводности зависит от многих параметров и определяется по формуле:

$$\lambda_M = \frac{\lambda}{1 + \frac{B}{(H\delta)}}, \quad B = \frac{4 \left(\frac{C_p}{C_v} \right)}{\left(\frac{C_p}{C_v} \right) + 1} \cdot \frac{2 - a}{a} \cdot \Lambda H_0 Pr^{-1} \quad (12)$$

$$H_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

где Λ - длина свободного пробега молекул паров-наполнителей; H - давление паров-наполнителей; C_p/C_v - отношение изобарной и изохорной теплоемкостей наполнителей; a - коэффициент аккомодации молекулы газа к окружающему веществу; Pr - критерий Прандтля.

На втором этапе оценим теплопроводность материала гранул λ'' , т.е. трещиноватого пористого материала с вкраплениями металла. Такие гранулы будем считать двухкомпонентным материалом, один компонент которого пористый оксид алюминия с теплопроводностью λ , второй компонент - металл с теплопроводностью $\lambda_{мет}$. Структуру материала описываем моделью с изолированными включениями, а ее теплопроводность рассчитывается по формуле:

$$\lambda'' = \lambda' \left[\frac{(1 - m_{мет})}{(1 - \nu^1)^{-1}} - \frac{(1 - m_{мет})}{3} \right], \quad (13)$$

где, $\nu^1 = \lambda_{мет} / \lambda'$ $m_{мет}$ - объемная концентрация металла, связанная с весовой концентрацией зависимостью:

$$m_{МВТ} = n_{МВТ} \left[\rho_{МВТ} \left(\frac{n_{МВТ}}{\rho_{МВТ}} + \frac{1 - n_{МВТ}}{\rho_{Al_2O_3}} \right) \right]^{-1}, \quad (14)$$

где, $\rho_{Al_2O_3}$ - общие плотности металлических частиц и пористого оксида алюминия; $n_{мет}$ - массовая концентрация металлических частиц.

На завершающем **третьем этапе** проводим расчет теплопроводности λ зернистой системы, зерна которой имеют теплопроводность λ'' , а между ними находятся пары жидкостей. Кладка зерен (их координационное число N) определяется пористостью m_2^{-1} , приходящейся на межзерновое пространство. Она связана с общей пористостью m и пористостью материала зерен m_2 соотношением, полученным из следующих преобразований:

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

$$m_2^1 = \frac{V_1}{V}, \quad m_1 = \frac{V_3}{V}, \quad m = \frac{V_1 + V_2}{V}$$

$$m_1 + m = 1, \quad m = \frac{V_1 + V_2}{V},$$

$$m = \frac{V \cdot m - V_2}{V} = m - \frac{V_2}{V - V_1} \cdot \frac{V - V_1}{V} = m - m_2(1 - m_2^1);$$

$$m_2^1 = \frac{m - m_2}{1 - m_2}$$

где, V_1 - объем пор, расположенных между зернами; V_2 - объем трещин в зернах; V_3 - объем зерен.

Теплопроводность зернистой системы определяется по методу, предложенному в монографии Г.Н.Дульнева:

$$\lambda = \lambda'' \left(\left(\frac{Y_1^2}{(0,5h_m + (1 - 0,5h_m)\Phi)} + \left(\frac{D}{Y_3^2} + \frac{A}{1 - 0,5h_m - B + \frac{0,5h_m}{V_{M3}}} \right) + \frac{2V_r \left(D - F + \omega \ln \left(\frac{\omega - D}{\omega - F} \right) \right)}{(1 - V_r)^{-1}} + \frac{V_{2сп} E}{Y_4^2} \right) \right), \quad (15)$$

где, $Y_2^2 - Y_1^2$; $F = \sqrt{1 - Y_2^2}$; $D = \sqrt{1 - Y_3^2}$; $E = Y_4^2 - Y_3^2$;

$$\omega = \left[1 - V_{сз} \sqrt{1 - Y_3^2} + \frac{B}{(Hd)} \right] (1 - V_{сз})^{-1}; \quad d = 2r;$$

$$V_{сз} = \frac{\lambda_{сз}}{\lambda_1}; \quad V_{2сп} = \frac{\lambda_{2сп}}{\lambda_1}; \quad h_m = 0; \quad V_r = \frac{\lambda_r}{\lambda_1}.$$

где λ_r -теплопроводность газа-наполнителя (пары продуктов); $\lambda_{сз}$ -теплопроводность газа в зазоре; $\lambda_{2сп}$ -теплопроводность газа в сквозных порах; λ - эффективная теплопроводность; λ_1 -теплопроводность материала зерен; h_m -высота микрошероховатостей поверхности зерен; Φ - функция, учитывающая изменение теплового потока (сопротивления).

Лучистая и молекулярная составляющие теплопроводности рассчитываются по формулам, аналогичным (13), (15) с учетом иных размеров зазора. Расчет геометрических параметров системы приведен в монографии Дульнева Г.Н., он проводится на модели элемента с усредненными параметрами. Размеры элемента определялись по следующим формулам:

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{r_1}{r}; \quad y_2 = \frac{r_2}{r}; \\ y_3 &= \frac{r_3}{r} = \sqrt{N_3 - \frac{1}{N_k}}; \\ y_4 &= \frac{r_4}{r} = \sqrt[3]{1 - m_2^1}; \\ N_k &= \frac{\left(m_2^1 + 3 + \sqrt{(m_2^1)^2 - 10m_2^1 + g} \right)}{2m_2^1}, \end{aligned} \quad (16)$$

где, r, r_1, r_2, r_3, r_4 - радиусы пятен контакта в модели усредненного элемента.

По предложенной выше методике были проведены расчеты теплопроводности пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различные массовые концентрации кобальта и иридия в среде паров наполнителей (воды, авиационного керосина), находящихся при нормальном давлении и в вакууме. Теплофизические характеристики и другие данные, необходимые для расчета, заимствованы из литературы.

Из сопоставления можно сделать вывод, что по предложенной методике можно рассчитывать теплопроводность описанных выше структур с погрешностью, соизмеримой с погрешностью задания исходных данных. Так как погрешность метода расчета теплопроводности сложных систем, как и погрешность метода расчета теплопроводности зернистых систем, составляет приблизительно 15-20%, в то время как погрешность задания исходных данных колеблется от 5 до 100 % (погрешность справочных величин: λ_r , ε , Λ , C_p/C_v , α , Pr , $\alpha_{мет}$ —5% для газов и 10% для твердых материалов; теплопроводность оксида алюминия, по литературным данным, в пределах 50 - 100%; размер зерен засыпки—100%), то совпадение расчета с экспериментом можно считать вполне удовлетворительным как качественно, так и количественно.

Поскольку расчеты и методика их выполнения опираются на теорию, разработанную профессором Г.Н. Дульневим и сотрудниками Института точной механики и оптики (ИТМО), то очевидно совпадение экспериментальных и расчетных данных подтверждает правильность основных положений построения теории и возможности их использования для теоретических расчетов исследованных нами образцов, также возможности использования этой теории для объяснения механизма переноса тепла в зернистых структурах.

Таким образом, по предложенному методу с достаточной точностью можно вычислить теплопроводность подобных зернистых материалов с металлическими наполнителями, не проводя длительные трудоемкие экспериментальные измерения. По вышеизложенному методу нами был выполнен расчет теплопроводности ряда катализаторов на основе оксида алюминия с различными металлическими наполнителями и различными размерами гранул, которые используются в ГИПХ (Государственном институте прикладной химии г. Санкт -Петербурга) в качестве справочных.

В приложении диссертации приводятся подробные таблицы сравнения вычисленных по предложенным автором формулам значения коэффициентов теплопроводности, адсорбции и массоотдачи оксида алюминия, содержащего кобальт и иридий в различных средах (паров воды и авиационного керосина) при температуре 293К с экспериментальными данными.

ВЫВОДЫ

1. Модернизированы и изготовлены экспериментальные установки для измерения физико–химических свойств (теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости) гранулированных и композиционных материалов в широком интервале температур в различных газовых средах и парах органических жидкостей.
2. Впервые получены экспериментальные данные по теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости пористого гранулированного оксида алюминия на линии увлажнения с различными концентрациями металлических наполнителей кобальта и иридия.
3. Разработана модель структуры, проведен анализ процесса теплопереноса и на его основе предложен метод расчета теплопроводности пористых зернистых материалов с металлическими наполнителями. Показано, что расчетные величины теплопроводности имеют хорошую сходимость с полученными экспериментальными данными.
4. Установлено, что на процесс теплопереноса исследуемых материалов большое влияние оказывает паровая среда, заполняющая поровые пространства материала.
5. В результате обработки и обобщения опытных данных по теплопроводности, теплоемкости, коэффициенту адсорбции и массоотдачи получен ряд корреляционных уравнений.
6. Полученные научные результаты внедрены в Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни и ГНУ Научно – исследовательский институт промышленности Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список статей, опубликованных в научных журналах, включенных в список ВАК при Президенте Республики Таджикистан

1. **Абдуназаров, С.С.** Коэффициент массоотдачи кобальтовых катализаторов в среде авиационного керосина / С.С. Абдуназаров, М.М.Сафаров // Вестник Таджикского национального университета. – 2015. - №1/6 (134).- С.68-73.
2. **Абдуназаров, С.С.** Влияние авиационного керосина на изменение коэффициента адсорбции кобальтовых катализаторов / С.С. Абдуназаров, М.М.Сафаров, Дж. А. Зарипов // Вестник Таджикского технического университета. – 2015.- №4 (32). - С. 18 - 24.
3. **Абдуназаров, С.С.** Взаимосвязь теплопроводности с коэффициентом адсорбции кобальтовых катализаторов на основе гранулированного пористого оксида алюминия / С.С. Абдуназаров, М.М.Сафаров, А. Неъматов // Вестник Таджикского национального университета. – 2015. - №1/1 (192). - С.146-150.

4. **Абдуназаров, С.С.** Взаимосвязь между теплопроводностью и коэффициентом массоотдачи иридиевых катализаторов на основе гранулированного пористого оксида алюминия / С.С. Абдуназаров, М.М.Сафаров, Х.Х. Назаров, С.С. Рафиев, Д.Ш. Хакимов и др // Вестник Таджикского национального университета. – 2015. - №1/4 (216). - С.56 - 61.
5. **Абдуназаров, С.С.** Взаимосвязь между теплопроводностью и коэффициентом адсорбции кобальтовых катализаторов в среде авиационного керосина. / С.С. Абдуназаров, М. М.Сафаров // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. Казанский государственный энергетический университет. – 2015. - №11 – 12. - С. 30 – 38.
6. **Абдуназаров, С.С.** Теплофизические, кинетические свойства, коэффициента массоотдачи гранулированного пористого оксида алюминия с металлическими наполнителями и их компонентов / С.С. Абдуназаров, М. М. Сафаров, А. Г. Мирзомамадов, З. Ю. Норов и др // Физика, научный журнал. Институт физико – технических проблем и материаловедения НАН Киргизской Республики. - 2016. - С. 67 – 74.
7. **Абдуназаров, С.С.** Взаимосвязь между теплопроводностью и коэффициентом адсорбции кобальтовых катализаторов / С.С. Абдуназаров, М.М.Сафаров, А.Неъматов // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал), серия естественных наук. – 2016. - №1/1 (192). - С. 207 – 215.
8. **Абдуназаров, С. С.** Влияние влажности на изменение теплопроводности металлических катализаторов на основе гранулированного оксида алюминия. / С. С. Абдуназаров, М.М.Сафаров, А.Г.Мирзомамадов, З.Ю. Норов, Д.Ш.Хакимов, Д.А и др // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал), серия естественных наук. – 2016. - №1/4 (216). - С.71–76.
9. **Абдуназаров, С.С.** Коэффициент массоотдачи кобальтовых катализаторов на основе пористого гранулированного оксида алюминия в среде авиационного керосина. / С.С. Абдуназаров, М. М. Сафаров. // Вестник филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе (научный журнал), серия естественных наук. – 2017. - №1 (1). - С. 74 – 80.

Статьи, опубликованные в материалах конференций

10. **Абдуназаров, С.С.** Адсорбционные свойства катализатора на основе гранулированного оксида алюминия / С.С. Абдуназаров, М.М.Сафаров, А.Г. Мирзомамадов // Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки». – 2015. – С. 79-80.
11. **Абдуназаров, С.С.** Экспериментальные данные теплопроводности и коэффициента массопередачи катализаторов на основе пористого гранулированного оксида алюминия в среде азота / С.С. Абдуназаров,

- М.М.Сафаров, А.Г. Мирзомамадов // Международная молодежная научная школа – семинар, “Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования”. – 2015. – С. 45 – 47.
- 12. Абдуназаров, С.С.** Взаимосвязь между коэффициентами теплопроводности и адсорбции пористого гранулированного оксида алюминия в процессе увлажнения / С. С. Абдуназаров, М. М. Сафаров, А. Г. Мирзомамадов // Материалы Республиканской научно – практической конференции «Экономическое развитие энергетики в Республике Таджикистан». – 2015. – С. 51 – 56.
- 13. Абдуназаров, С. С.** Зависимость коэффициента адсорбции от времени для пористого гранулированного оксида алюминия с наполнителями кобальта в процессе увлажнения / С. С. Абдуназаров, М. М. Сафаров // Материалы Республиканской научно – практической конференции «Экономическое развитие энергетики в Республике Таджикистан». – 2015. – С.122 – 126.
- 14. Абдуназаров, С.С.** Теплопроводность гранулированного оксида алюминия с различной фракцией / С. С. Абдуназаров, М. М. Сафаров, А. Г. Мирзомамадов, З. Ю. Норов // Первые Международные Лыковские научные чтения, посвященные 105-летию академика А. В. Лыкова. «Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе». – 2015. – С. 477 – 482.
- 15. Сафаров, М.М.** Влияние наноструктурных частиц на изменение термодинамических и адсорбционных свойств на линии увлажнения / М. М. Сафаров, М. А. Зарипова, А. С. Назруллоев, М. М. Гуломов, Н. Б. Давлатов, А. Г. Мирзомамадов, С. С. Абдуназаров, З. Ю. Норов // Тезисы докладов 10-го Всероссийского симпозиума с международным участием, Термодинамика и материаловедение. Физико – технический институт имени А. Ф. Иоффе. РАН. – 2015. – С. 42.
- 16. Абдуназаров, С. С.** Влияние питьевой воды на изменение коэффициента адсорбции кобальтовых катализаторов / С.С. Абдуназаров, М.М. Сафаров, // Материалы Международной научно – практической конференции «Инновации в технике, технологии и теплотехнике». – 2015. – С. 272 – 280.
- 17. Абдуназаров, С. С.** Коэффициент массоотдачи иридиевых катализаторов на основе гранулированного пористого оксида алюминия / С. С. Абдуназаров, М. М. Сафаров // Сборник научных трудов международной научно – технической конференции, посвященной 105 – летию со дня рождения А. Н. Плановского «Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях». (МНТК ПЛАНОВСКИЙ - 2016). – 2016. – №Т.2. – С. 196 – 200.
- 18. Safarov, M.M.** Influence of carbon nanotubes, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , nanometallic to exchange thermo physical and thermo dynamics of

hydrazinehydrate (rocket fuel) in dependence temperature and pressures / M. M. Safarov, Kh. H. Nazarov, S. A. Tagoev, H. A. Zoirov, M.A. Zaripova, T.R. Tilloeva, A.S. Narzulloev, S.G. Rizoiev, A.G. Mirzomamadov, S.S. Abdunazarov, Z. U. Norov, D. Sh. Hakimov, D. A. Nazirmadov, B. M. Mahmadiiev, S. S. Rafiev, D. S. Juraev, M. M. Kholikov, N. B. Davlatov, Iman Bahromi Manish // Conference book, 10ICTP, 3-8 october 2016, «Thermophysical properties measurements in the quality control of substances, materials and produkts». – 2016. - № P. – С. 201 – 218.

- 19. Абдуназаров, С.С.** Взаимосвязь теплопроводности и коэффициента адсорбции иридиевых катализаторов на основе гранулированного пористого оксида алюминия / С. С. Абдуназаров, М. М. Сафаров, Ш. А. Аминов, Д. А. Назирмадов, А. Г. Мирзомамадов, С. К. Сафаров // Материалы 10 международной теплофизической школы «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». – 2016. – С. 301 – 308.
- 20. Абдуназаров, С. С.** Исследование коэффициента адсорбции иридиевых катализаторов / С.С. Абдуназаров, М.М. Сафаров // Материалы 10 международной теплофизической школы «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». – 2016. – С. 520 – 523.
- 21. Абдуназаров, С. С.** Исследование коэффициента адсорбции иридиевых катализаторов / С.С. Абдуназаров, М.М. Сафаров // Материалы 8 международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», посвященной 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан и 60 – летию ТТУ имени академика М. С. Осими, часть 2. – 2016. – С. 190 – 193.

АННОТАТСИЯ

ба диссертатсияи Абдуназаров Сунатулло Савзаалиевич «Хосиятҳои физико-химиявии катализаторҳои намноки кобалтӣ ва иридий дар асоси оксиди алюминии ғурӯшаҳои масомадор», барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.02.01 – масолахшиносӣ (дар саноати химия)

Мақсади кор. Ҳосил кардани моҳияти таҷрибавии самараноки гармигузаронӣ, ҳароратгузаронӣ, гармиғунҷоиш ва хосиятҳои ҷабандагии (зариби массадиҳӣ, зариби ҷабиш) ғурӯшаҳои масомадор оксиди алюминий бо миқдори гуногуни кобалт ва иридий дар ҳарорати (293) К, муҳити ҳаво, об ва керосини авиатсионӣ, инчунин таъсири вобастагии хосиятҳои физико-химиявии ғурӯшаҳои масомадор оксиди алюминий аз миқдори концентратсияи дар онбуда ва намуди пурқунандаи металлӣ.

Объекти таҳқиқӣ – ғурӯшаҳои масомадори оксиди алюминий бо миқдори гуногуни кобалт ва иридий бо фраксияи аз 0,85 то 1,25 мм, оби муқаррарӣ ва керосини авиатсионӣ.

Таҳқиқи комплекси хосиятҳои физико-химиявӣ ва ҷабандагии ғурӯшаҳои масомадори оксиди алюминий бо миқдори гуногуни кобалт ва иридий (Co ва Ir), дар ҳарорати 293 К ва фишори атмосферӣ оварда шудааст. Таҷҳизотҳои ҷенқунанда ва асосноккунии илмӣ имконияти мувофиқкунонии онҳоро барои таҳқиқи хосиятҳои физико-химиявӣ ва ҷабандагии катализаторҳо дар ҳарорати 293 К ва фишори атмосферӣ, мукамал кардан зарур аст. Дарёфт кардани маълумотҳои таҷрибавӣ оиди хосиятҳои физико-химиявӣ ва ҷабандагии катализаторҳои таҳқиқшаванда дар ҳарорати 293 К.

Ҳосил кардани муодилаҳои эмпирикӣ барои ҳисоби бузургиҳои физико-химиявӣ ва ҷабандагии ғурӯшаҳои сӯрохчадори оксиди алюминий бо миқдори шумораи гуногуни кобалт ва иридий ҳангоми ҳарорати 293 К.

Маълумотҳо оиди хосиятҳои физико-химиявӣ ва ҷабандагии катализаторҳое, ки дар ҳисобҳои муҳандисӣ, сохтани моделҳои физикӣ ва интиҳоби речаҳои гармии қори маҳсулотҳои каталитикӣ, металлургияи хокавӣ вобаста аз ҳарорат ва зариби намноки метавонанд, истифода шаванд. Дастгоҳҳое, ки барои ҷенқунии хосиятҳои физико-химиявӣ ва ҷабандагӣ, ки дар озмоишгоҳи илмӣ ва таълимии кафедраи «Физикаи умумӣ»-и Донишгоҳи Давлатии омӯзгории Тоҷикистон бо номи С. Айнӣ истифода мешаванд, аспирантҳо ва устодон барои иҷрои корҳои илмӣ, инчунин донишҷӯён ва магистрантҳо барои иҷрои корҳои курсӣ ва озмоишӣ метавонанд, истифода баранд.

Диссертатсия аз муқаддима, чор боб, хулоса, рӯйхати адабиётҳо (111 номгӯй) ва замима иборат мебошад. Диссертатсия дар ҳаҷми 145 саҳифаи матни компютерӣ баён мегардад, ки дорои 62 ҷадвал ва 39 расм мебошад.

Дар натиҷаи таҳқиқ 21 мақолаи илмӣ, ки аз ин шумора 9 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи КАО-и ФР ва КАО-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва 2 патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон дар сохтани дастгоҳ барои ҷенқунии бузургиҳои физико-химиявии маводҳои композитсионӣ иборат мебошад.

Калимаҳои калидӣ: ғурӯшаҳои сӯрохчадори оксиди алюминий, кобалт ва иридий, об, керосини авиатсионӣ, усули тафсонии монотонӣ, усули речаҳои гармии мунтазами намуди якум ва усули квадратҳои хурдтарин.

РЕЗЮМЕ

к диссертации Абдуназарова Сунатулло Савзаалиевича «Физико-химические свойства увлажненных кобальтовых и иридиевых катализаторов на основе пористого гранулированного оксида алюминия», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение (в химической промышленности)

Цель работы. Получение экспериментальных значений эффективной теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости и адсорбционных свойств (коэффициента массоотдачи, коэффициента адсорбции) пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество кобальта и иридия при температуре (293) К в среде воздуха, воды и авиационного керосина, а также выявление зависимости физико-химических свойств пористого гранулированного оксида алюминия от концентрации содержащегося в нем металла и рода металлического наполнителя.

Объект исследования – пористый гранулированный оксид алюминия, содержащий различное количество кобальта и иридия с фракциями от 0,85 до 1,25 мм, обычная вода и авиационный керосин.

Выполнено комплексное исследование физико-химических и адсорбционных свойств пористого гранулированного оксида алюминия, содержащего различное количество кобальта и иридия (Co и Ir), при температуре 293К и атмосферном давлении. Усовершенствовано измерительное устройство и научно обоснована возможность его адаптации для исследования физико-химических и адсорбционных свойств катализаторов при температуре 293К и атмосферном давлении. Получены экспериментальные данные по физико-химическим и адсорбционным свойствам исследуемых катализаторов при температуре 293К. Получены эмпирические уравнения для расчёта физико – химических и адсорбционных параметров пористого гранулированного оксида алюминия с содержанием различного количества кобальта и иридия при температуре 293К.

Получены данные о физико – химических и адсорбционных свойствах катализаторов, которые могут быть использованы при инженерных расчётах, составлении физических моделей и выборе тепловых режимов работы каталитических изделий, порошковой металлургии в зависимости от температуры и коэффициента увлажнения. Создана аппаратура для измерения физико-химических и адсорбционных свойств, которая используется в научных и учебных лабораториях кафедры Общей физики Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни аспирантами и преподавателями для выполнения научных работ, а также студентами и магистрантами при выполнении курсовых и лабораторных работ.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы (111 наименований) и приложений. Содержание работы изложено на 145 страницах компьютерного текста, включая 62 таблицы и 39 рисунков.

По результатам исследований опубликована 21 научная статья, в том числе 9 статей в журналах, рекомендуемых ВАК РФ и ВАК при Президенте РТ и получено 2 патента РТ на создание установки для измерения физико – химических и адсорбционных параметров композиционных материалов.

Ключевые слова: пористый гранулированный оксид алюминия, кобальт и иридий, вода, авиационный керосин, метод монотонного разогрева, метод регулярного теплового режима первого рода и метод наименьших квадратов.

ANNOTATION

to the dissertation of Abdunazarov Sunatullo Savzaalievich "Physicochemical properties of moistened cobalt and iridium catalysts based on porous granular alumina" submitted for the degree of candidate of technical sciences in specialty 05.02.01 - Materials Science (in chemical industry)

The purpose of the dissertation is to obtain the experimental values of the effective thermal conductivity, thermal diffusivity, heat capacity, and adsorption properties of the porous granular alumina containing various amounts of cobalt and iridium at a temperature of (293) K in air, water and aviation kerosene, chemical properties of porous granular alumina on the concentration of the metal contained in it and the kind of metal filler.

The object of investigation is porous granular alumina containing various amounts of cobalt and iridium with fractions from 0.85 to 1.25 mm, ordinary water and aviation kerosene.

A complex study of the physicochemical and adsorption properties of porous granular alumina containing various amounts of cobalt and iridium (Co and Ir) at temperature of 293 K and atmospheric pressure was performed. The measuring device has been improved and the possibility of its adaptation has been scientifically substantiated for studying the physico-chemical and adsorption properties of catalysts at temperature of 293 K and atmospheric pressure. Experimental data on the physico-chemical and adsorption properties of the catalysts under study at a temperature of 293 K were obtained.

Empirical equations for calculating the physicochemical and adsorption parameters of porous granular alumina with the content of various amounts of cobalt and iridium at a temperature of 293 K are obtained.

Data on the physicochemical and adsorption properties of the catalysts, which can be used for engineering calculations, the compilation of physical models and the choice of thermal regimes for the operation of catalytic products, powder metallurgy depending on the temperature and the wetting factor are obtained. The equipment for measuring physical-chemical and adsorption properties has been created, which is used in scientific and educational laboratories of the Department of General Physics of the Tajik State Pedagogical University named after S. Aini by graduate students and teachers for performing scientific works, as well as undergraduate and undergraduate students in performing course and laboratory work.

The dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusions, a list of literature (111 titles) and applications. The content of the work is set out on 145 pages of computer text, including 62 tables and 39 drawings.

According to the results of the research, 21 scientific articles have been published, including 9 articles in journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Russian Federation and the Higher Attestation Commission under the President of the Republic of Tajikistan, and 2 patents of RT for the creation of a facility for measuring the physicochemical and adsorption parameters of composite materials have been obtained.

Key words: porous granular alumina, cobalt and iridium, water, aviation kerosene, method of monotonous heating, method of regular thermal regime of the first kind and least squares method.

