

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАНУЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕБУЕМОЙ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Н.Б. Николюкин<sup>1</sup>, В.Ф. Першин<sup>1</sup>, А.Г. Ткачев<sup>2</sup>

*Кафедры: «Прикладная механика и сопротивление материалов» (1),  
«Техника и технологии машиностроительных производств» (2),  
ГОУ ВПО «ТГТУ»*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** гранулирование; катализатор; углеродный наноматериал.

**Аннотация:** Представлены результаты экспериментальных исследований скоростного гранулирования катализатора, используемого при синтезе углеродных наноматериалов. Определены значения концентрации поливинилового спирта и влажности исходного продукта, при которых обеспечивается стабильное образование гранул. Показано, что в результате гранулирования можно формировать требуемую структуру катализатора с точки зрения гранулометрического состава.

---

Одной из важных стадий осуществления синтеза углеродного наноматериала (УНМ) в реакторах с неподвижным слоем катализатора является напыление катализатора на диск-подложку [1]. В ходе проведения лабораторных испытаний было установлено, что катализатор, представляющий собой полидисперсный порошок с размерами от 0,2 мм и менее, равномерно распределяется по поверхности подложки тем лучше, чем меньше размер частиц. Уменьшение размера фракции способствует также повышению удельного выхода продукта, но при этом значительно увеличивается время гравитационного осаждения и, как следствие, снижается производительность одного цикла синтеза УНМ. Например, при использовании фракции 0,1...0,2 мм время осаждения составляет 10...12 мин, а при использовании катализатора с частицами < 0,04 мм оно составляет 20...25 мин и становится сопоставимым со временем (30 мин) проведения самого синтеза. Более того, ультрадисперсная фракция катализатора, вступая первой в реакцию пиролиза и интенсивного роста УНМ, образует на поверхности слоя катализатора корку, экранирующую частицы большего размера при проникновении вглубь слоя углеродсодержащих газов. Данные опытно-промышленной эксплуатации реактора подтвердили сформулированный выше вывод и вызвали необходимость рекомендовать к использованию в технологии синтеза катализатор с размерами не более 0,063 мм.

Более мелкую фракцию решено подвергнуть гранулированию. Анализ научной и технической литературы по гранулированию, а также результаты предварительных экспериментов [2] показали, что наиболее эффективно гранулирование катализатора можно реализовать в разработанном ранее высокоскоростном грануляторе [3].

Данный процесс предусматривает получение гранулированного продукта в поле центробежных сил при интенсивном воздействии на гранулируемую смесь

лопаток вращающегося рабочего органа, распределяющего обрабатываемый материал равномерным слоем по внутренней поверхности рабочей камеры гранулятора.

Гранулятор, схема которого представлена на рис. 1, работает следующим образом. Исходный увлажненный порошкообразный материал поступает через патрубок 2 внутрь корпуса 1, где подвергается ударному воздействию рабочих органов 5, закрепленных на валу 4, установленном в корпусе 1 с возможностью вращения. Таким образом, в процессе гранулирования из исходной смеси материалов, находящихся в трех агрегатных состояниях постепенно вытесняются воздух и, частично, влага, образуя агломераты частиц. Рыхлый увлажненный порошкообразный материал превращается в плотные и твердые гранулы, которые перемещаются по винтовой траектории к выгрузочному патрубку 3.

Основное отличие предложенного устройства от существующих в том, что гранулы, образованные и предварительно уплотненные в процессе ударного воздействия радиальных жестко закрепленных на валу плоских лопаток, в последней стадии обработки попадают под воздействие рабочего органа 5, который состоит из стержня 6 и лопатки 7, выполненной в виде изогнутой против вращения вала пластины и снабженной упругим элементом 8, соединяющим ее со стержнем. На этой стадии производится окончательное уплотнение гранулы при помощи изогнутой, упруго закрепленной лопатки 7. Величина уплотняющего усилия регулируется установкой сменного груза 9 на вогнутой поверхности пластины в ее периферийной части.

С целью определения режимных и геометрических параметров, которые обеспечат требуемое качество гранулирования, были проведены комплексные экспериментальные исследования на лабораторной установке со следующими параметрами: внутренний диаметр корпуса  $D_k = 140$  мм; длина корпуса  $L = 120$  мм; число рядов лопаток  $N_p = 6$ ; число лопаток в одном ряду  $N_l = 4$ ; диаметр вала  $D_v = 40$  мм; угловая скорость вращения вала  $\omega = 50 \dots 150$  с<sup>-1</sup>; угол поворота лопатки относительно поперечного сечения  $\alpha = 0 \dots 90$  °. Конструкция опытного образца гранулятора позволяет за счет установки ограничительного кольца изменять внутреннюю длину корпуса от 120 мм до 20 мм, а также изменять количество лопастей в одном ряду.

Эксперименты проводились следующим образом. Катализатор измельчали в аппарате вихревого электромагнитного слоя в течение 15 с и рассеивали. Результаты классификации показали, что катализатор содержит фракции частиц с размерами: менее 0,063 мм – 40 %; менее 0,04 мм – 10 %.

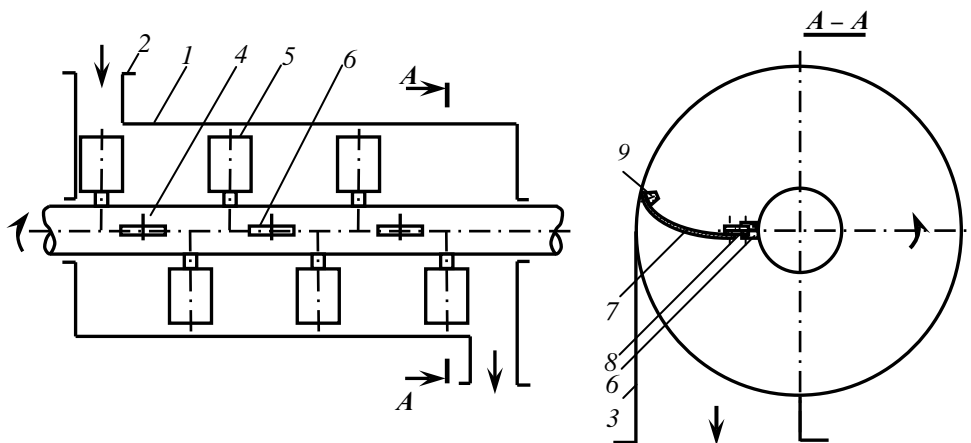


Рис. 1. Схема скоростного гранулятора

Из частиц с размерами менее 0,063 мм готовилась смесь со связующей жидкостью. Смесь загружали в гранулятор и включали привод вращения вала. Через прозрачную торцевую стенку наблюдали за процессом грануляции, а при необходимости, проводили цифровую видеосъемку. Через определенное время, после начала процесса, выключали привод вращения, выгружали гранулы из гранулятора, подсушивали и определяли гранулометрический состав.

В качестве связующего был выбран поливиниловый спирт, так как он имеет ряд преимуществ: образует достаточно прочные связи; после выжигания не оставляет органических соединений; имеет низкую стоимость.

Концентрацию поливинилового спирта (ПВС) и исходную влажность смеси определяли экспериментально. В результате экспериментов было установлено, что максимальный выход товарной фракции, то есть частиц с размерами более 0,063 мм, но менее 0,1 мм, наблюдался при концентрации ПВС 3 % и влажности исходной смеси 15 %.

Для полученных значений концентрации и влажности исходной смеси были проведены серии экспериментов по гранулированию при разных скоростях вращения вала с лопатками. Характерная гистограмма распределения частиц готового продукта по размерам при угловой скорости  $100 \text{ с}^{-1}$  представлена на рис. 2.

По горизонтальной оси отмечены следующие фракции: 1 – менее 0,043 мм; 2 – 0,043...0,056 мм; 3 – 0,056...0,063 мм; 4 – 0,063...0,071 мм; 5 – 0,071...0,08 мм; 6 – 0,08...0,09 мм; 7 – 0,09...0,1 мм; 8 – более 0,1 мм. По вертикальной оси отмечено процентное содержание по массе.

Следует особо отметить, что именно при скорости вращения  $100 \text{ с}^{-1}$  наблюдался максимальный выход требуемой фракции (средний размер частиц более 0,063 мм) и наименьшее содержание частиц с размерами менее 0,04 мм. Результаты аналогичных экспериментальных исследований с использованием скоростного гранулятора без эластичных элементов показали, что готовый продукт содержит большее количество гранул с размерами более 0,2 мм, что отрицательно сказывается на эффективности синтеза углеродных наноматериалов.

Таким образом, есть все основания надеяться, что в результате дальнейших исследований с использованием скоростного гранулятора с эластичными элементами будут найдены такие параметры, которые позволят получить практически монодисперсный катализатор с частицами требуемого размера.

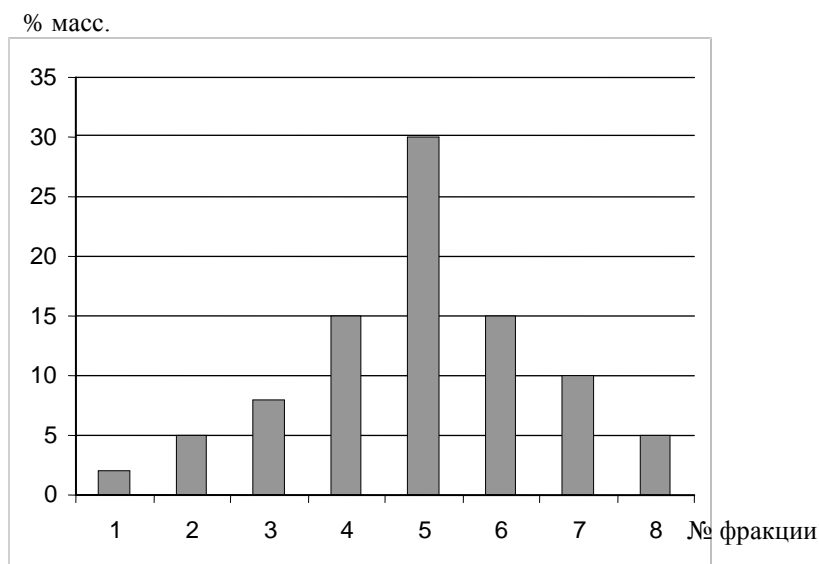


Рис. 2. Гистограмма распределения гранул катализатора по фракциям

### Список литературы

1. Ткачев, А.Г. Опытнo-промышленный реактор для синтеза углеродных наноструктурных материалов газофазным осаждением на катализаторе / А.Г. Ткачев // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2007. – № 6. – С. 3–5.

2. Гранулирование катализатора для производства углеродных наноматериалов / Н.Б. Николюкин, А.Г. Ткачев, В.Ф. Першин, Ю.А. Толстошеина // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании'2007». Т. 3. Технические науки. – Одесса, 2007. – С. 97–101.

3. А. с. 1830280, МКИ В 01 J 2/10. Гранулятор / Н.Б. Николюкин, В.Ф. Першин, А.Г. Ткачев. – № 4879992/26; заявл. 05.11.90; опубл. 30.07.93, Бюл. № 28. – 3 с.

---

## Application of Granulation for Production of the Required Structure of Catalyst of Carbon Nano-Materials Synthesis

N.B. Nikolyyukin<sup>1</sup>, V.F. Pershin<sup>1</sup>, A.G. Tkachev<sup>2</sup>

*Departments: "Applied Mechanics and Strength of Materials" (1),  
"Equipment and Technology of Engineering" (2), TSTU*

**Key words and phrases:** carbon nano-material; catalyst; granulation.

**Abstract:** The paper presents the results of the experimental research into high-speed granulation of the catalyst used in the synthesis of carbon nano-materials. The values of concentration of polyvinyl spirits and the humidity of the original product providing stable production of granules are identified. It is shown that granulation can produce the required structure of the catalyst from the point of granulometric composition.

---

## Nutzung der Körnung für die Formierung der geforderten Struktur des Katalysators der Synthese der Kohlenstoffnanomaterialien

**Zusammenfassung:** Es sind die Ergebnisse der experimentalen Forschungen der Schnellkörnung des Katalysators, die bei der Synthese der Kohlenstoffnanomaterialien verwendet ist, dargestellt. Es sind die Werte der Konzentration des Polyvinylalkohols und der Feuchtigkeit des Ausgangsproduktes bestimmt, bei denen die stabile Bildung der Körner gewährleistet wird. Es ist aufgezeigt, dass man als Ergebnis der Körnung die geforderte Struktur des Katalysators vom Gesichtspunkt des granulometrischen Bestandes bilden kann.

---

## Utilisation de la granulation pour la formation de la structure exigée des catalyseurs de la synthèse des nanomatériaux carboniques

**Résumé:** Sont présentés les résultats des études expérimentales de la granulation accélérée du catalyseur utilisé lors de la synthèse des nanomatériaux carboniques. Sont définies les significations de la concentration de l'alcool polyvinylique et de l'humidité du produit initial avec lesquelles est assurée la formation stable des granules. Est montré qu'à l'issue de la granulation on peut former une structure exigée de catalyseur du point de vue de l'état granulométrique.