

Федеральное агенство по образованию
Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ивановский государственный
химико-технологический университет»

А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев

**ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКАЯ
МЕХАНИКА
В ТЕХНОЛОГИИ
КАТАЛИЗАТОРОВ
И СОРБЕНТОВ**

Иваново 2004

УДК 66.097:544.7:532.1

Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов : Монография / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2004. с. ISBN 5-9616-0049-1.

Приведены современные представления о макро- и микрореологии высококонцентрированных дисперсных систем, предназначенных для экструзии катализаторов и сорбентов. Подробно обсуждены экспериментальные исследования в этой области, на основании которых определены оптимальные значения структурно-механических и реологических параметров формовочных масс, а также разработаны методы управления их свойствами. Рассмотрены также некоторые закономерности формирования структуры катализаторов и сорбентов на последующих стадиях их приготовления.

Издание предназначено для научно-технических работников в области получения экструдированных катализаторов и сорбентов. Будет полезно преподавателям, аспирантам и студентам старших курсов.

Табл. 71. Ил. 140. Библиогр.: 307 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра химии Костромского государственного университета;

доктор химических наук Сергей Анатольевич Лилин (Институт химии растворов Российской академии наук)

ISBN 5-9616-0049-1

© Ивановский государственный
химико-технологический
университет

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая монография посвящена вопросам физико-химической механики применительно к формовочным массам для экструзии носителей, катализаторов и сорбентов.

Основные положения физико-химической механики дисперсных систем как научного направления были заложены П.А. Ребиндером в конце 20-х начале 30-х годов прошлого столетия. Дальнейшее развитие физико-химическая механика получила в трудах Б.В. Дерягина, М.П. Волоровича, С.Я. Вейлера, Ф.Д. Овчаренко, Е.Д. Щукина, Н.Н. Круглицкого, С.П. Ничипоренко, Н.Б. Урьева и других учёных, работавших в этой области.

Конечная задача физико-химической механики состоит в получении материалов с заданными свойствами и научном обосновании оптимальных технологических решений.

Весь накопленный опыт работы с дисперсными системами показывает, что вопросы регулирования свойств представляют весьма трудную задачу. Это связано, прежде всего, с тем, что дисперсная фаза имеет сложный химический состав. Кроме того, даже если используется сырьё с одним и тем же химическим составом, но взятое из разных источников, его физико-химические свойства могут существенно отличаться. Всё это в полной мере относится и к каталитическим системам. И здесь особое место занимают катализаторы и сорбенты, получаемые экструзией.

Подбор рецептур для получения формовочных масс для экструзии чаще всего ведётся эмпирически, методом проб и ошибок. До сих пор не выработано единых критериев для оценки формуетности систем, что зачастую приводит к противоречивым выводам у разных авторов. Это связано ещё и с тем, что пригодность массы к формованию оценивается по очень ограниченному набору показателей, которые иногда являются чисто субъективными. Поэтому в предлагаемой монографии авторами сделана попытка на основании теоретических положений физико-химической механики проанализировать способы управления свойствами формовочных масс и сформулировать требования, которым должны отвечать массы для экструзии.

Основой представляемого материала являются в основном работы, проведённые на нашей кафедре. Эти работы были начаты около 30-ти лет назад под руководством И.П. Кириллова. Большой вклад был внесён А.Н. Трофимовым. Авторы выражают благодарность за неоценимую помощь, оказанную при подготовке данной монографии Ю.Г. Широкову, Н.Н. Смирнову, А.В. Кунину и многим другим сотрудникам кафедры ТНВ.

Мы надеемся, что содержащийся в данной работе материал окажется полезным для исследователей и производственников, работающих в области получения экструдированных материалов.

От авторов

ВВЕДЕНИЕ

Эффективная работа катализаторов и сорбентов в промышленных установках зависит не только от физико-химических свойств применяемых контактов. Во многом она определяется их геометрической формой. Это становится понятным, если учесть, что геометрическая форма катализаторов и сорбентов существенно влияет на характер процессов массо- и теплообмена в слое, а также на газодинамическое сопротивление. Оптимизация режима протекания каталитических и сорбционных процессов позволяет существенно повысить экономичность производства как за счёт увеличения степени превращения, а значит, степени использования сырья, так и за счёт уменьшения массы загружаемых контактов и снижения газодинамического сопротивления слоя. И здесь с лучшей стороны зарекомендовали себя катализаторы и сорбенты сложной геометрической формы, в том числе блоки сотовой структуры.

В настоящее время различают три основных способа формования: пластическое (экструзионное), мокрое (шликерное литье) и полусухое (прессование, таблетирование) [1, 2].

Одним из распространённых способов формования гранул катализаторов и сорбентов является прессование на таблеточных машинах [3]. Этот метод имеет несравненное преимущество при получении гранул с несложной геометрической формой (кольцевидных или цилиндрических) с гладкой поверхностью, которые, обладая хорошей сыпучестью, при загрузке слоя упаковываются с равномерной порозностью, обеспечивая одинаковые газодинамические условия и равномерное распределение газа по слою. Таблетирование даёт прочную гранулу, способную выдерживать не только нагрузки в процессе работы, но и более сильные удары при транспортировке и загрузке.

В заводских условиях таблетирование осуществляется на роторных машинах непрерывного действия, у которых загрузка порошка и выгрузка таблеток осуществляется автоматически. Слабым местом практически всех используемых в настоящее время таблеточных машин является сравнительно быстрая изнашиваемость пресс-инструмента, особенно усиливающаяся при таблетировании порошков, обладающих повышенными абразивными свойствами.

С.П.С. Андрью [4] отмечает, что таблетированию на обычной машине подлежат далеко не все вещества, являющиеся компонентами каталитических композиций. Пригодными для таблетирования оказываются лишь соединения с твёрдостью по Моосу приблизительно до 4. Таким образом, например, исходную шихту на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с графитной смазкой таблетировать нельзя. Чтобы сделать смесь таблетлируемой, или по Андрью — более пластичной, необходимо добавление третьего компонента, который бы соответствовал критерию таблетлируемости. В случае приготовления катализаторов конверсии углеводородов, возможно, что такую роль выполняют гидроксид алюминия и оксид никеля.

Изучение распределения пор по радиусам показывает, что прак-

тически все таблетированные контакты обладают монодисперсной структурой и эффективным радиусом пор $15 \dots 25$ нм. Контакты, полученные экструзией, наряду с указанными имеют поры с радиусом $300 \dots 600$ нм. В связи с этим их общая пористость на $10 \dots 15$ % выше, чем у таблетированных контактов, а также более высокая термостойкость [5-9].

Производительность таблеточных машин определяется, прежде всего, количеством произведённых таблеток в единицу времени и на современных промышленных образцах не превышает, как правило, $250 \dots 300$ кг/ч. Несомненным преимуществом экструдеров в этом плане является гораздо более высокая производительность. Имеются шнековые экструдеры производительностью до 2000 кг/ч. Другим преимуществом экструзии является получение изделий практически любой геометрической формы, например, блочные сотовой структуры с винтовыми каналами [10]. Для методов таблетирования и прессования набор возможных форм существенно ограничен. Кроме того, срок службы формовочных машин гораздо больше, т.к. давление при формовании паст на порядок ниже, чем при операции таблетирования [3].

Метод формования экструзией отличается относительной простотой и не требует применения дорогостоящего оборудования, обеспечивая получение контакта с достаточно высокой механической прочностью. Однако формованные катализаторы уступают таблетированным при оценке коммерческого вида, а также при транспортировке и эксплуатации образуют значительное количество крошки и пыли, что является серьёзным недостатком, но вполне устранимым при подборе рациональной технологии приготовления.

Экструзионное формование, согласно В.А. Дзисько [1], базируется на определённых структурно-механических свойствах формуемых систем, их способности под влиянием механических воздействий снижать пластическую прочность, а после снятия напряжения вновь её восстанавливать. Благодаря этому, под действием механических усилий рабочих органов формовочной машины масса становится менее вязкой, приобретает способность к течению и поддается продавливанию через фильеру. После выхода из фильеры и снятия напряжения происходит тиксотропное восстановление пластической прочности, и отформованные гранулы становятся пригодными для дальнейшей технологической обработки.

В катализаторной технологии наибольшее распространение получили шнековые экструдеры [11, 12]. Отличительной особенностью данного типа формователей является упрощенный переход от одних типоразмеров к другим, сводящийся только к замене мундштука, и возможность достижения значительных усилий на выходе из фильеры.

Однако к экструзионному формованию пригодны далеко не все массы. Экструзия возможна лишь в том случае, если масса обладает определёнными реологическими свойствами: пластичностью, необходимой для придания любой формы без хрупкого разрушения, и вместе с тем достаточной прочностью коагуляционной структуры,

которая позволяет сохранить приданную форму на последующих стадиях обработки [2, 13-16].

Понятно, что решить такую противоречивую задачу без глубокого изучения процессов структурообразования, поведения формовочных масс в процессе экструзии весьма и весьма затруднительно. Задача осложняется ещё и тем, что каталитические системы предъявляют жёсткие требования к химическому составу исходных продуктов, то есть круг соединений, которые можно использовать для модифицирования формовочной массы резко сужается. Так, например, для катализаторов паровой и паровоздушной конверсии природного газа крайне нежелательно присутствие SiO_2 , что сразу же исключает возможность использования глинистых материалов в качестве пластификаторов.

В классической физике свойства тел изучались без учёта физико-химических факторов, особенностей состава и строения (структуры самого тела) и окружающей среды. Обычно проводилось резкое различие между твёрдыми телами и жидкостями. Дальнейшее развитие молекулярной физики и особенности коллоидной химии с учением о структурообразовании в дисперсных системах показали, что, с одной стороны, различие между жидкостями и твёрдыми телами носит релаксационный характер, а с другой стороны, — что между предельными состояниями — идеально упругими твёрдыми телами и вязкими жидкостями осуществляется непрерывный ряд переходов, образующих огромное многообразие реальных тел промежуточного характера. Следовательно, учение о механических свойствах должно стать самостоятельной главой современной физико-химической науки [23, 29].

Ещё Дж. Максвелл, основываясь на представлениях о релаксации (процессе перехода от неравновесного состояния к равновесному), считал, что нет принципиальных различий в механических свойствах жидкостей и твёрдых тел.

Важнейшими свойствами физических тел являются упругость, прочность, пластичность, вязкость и т.д. Именно они определяют способность тел сопротивляться деформациям и разрушению под действием внешних сил. Если такие свойства как вязкость, пластичность характеризуют поведение формовочных масс, то прочность, упругость являются основными параметрами для твёрдых тел.

Механические свойства твёрдых тел непосредственно связаны с их строением: структурой тела, действующими в нём молекулярными силами сцепления и особенностями хаотического теплового движения [23]. Именно из-за тесной связи со структурой тел механические свойства часто называют структурно-механическими. При этом под структурой твёрдого тела следует понимать не только строение кристаллической решётки, но и дисперсную структуру обычно мелкозернистого, поликристаллического твёрдого тела, представляющего собой сросток отдельных, беспорядочно расположенных кристалликов различных размеров.

Таким образом, структура твёрдого тела зависит не только от характера кристаллической решётки каждого отдельного его зерна – моно-

кристалла (кристаллохимическая структура), но и от размера зёрен, их распределения по размерам, условий срастания и взаиморасположения, а также от пористости тела. Например, бывает открытая пористость, состоящая из сетки каналов (капилляров) различных форм и размеров, и замкнутая пористость, которая в отличие от открытой не сообщает твёрдому телу проницаемости для газов и жидкостей.

В технологии катализаторов и сорбентов физико-химическая механика решает две основные задачи:

1) получение оптимальной геометрической формы на стадии экструзии;

2) получение такой структуры конечного продукта, которая обеспечивает как оптимальную (по крайней мере, бипористую) структуру, так и высокую прочность катализаторов и сорбентов.

Для решения поставленных вопросов нами были исследованы различные системы для получения экструдированных катализаторов и сорбентов. Однако, прежде чем перейти к обсуждению аспектов регулирования реологических свойств формовочных масс, необходимо остановиться на общих вопросах реологии дисперсных систем, а также выяснить, по каким критериям оценивать пригодность формовочной массы к экструзии.

1. ОСНОВЫ РЕОЛОГИИ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС

Термин «реология» (rheology) был введён по предложению Э. Бингама в 1929 г. на третьем Международном симпозиуме по теории пластичности. В переводе с греческого «rheos» — поток, течение. основополагающие принципы реологии были заложены задолго до её возникновения как самостоятельной науки работами классиков современного естествознания (И. Ньютон, Р. Гук, У. Кельвин, Дж. Максвелл, Дж. Стокс, Ж. Навье, В. Сен-Венан и др.). Реология рассматривает вопросы деформирования и течения разнообразных материалов, начиная с ньютоновских жидкостей и заканчивая идеально упругими телами Гука [17-20]. Следовательно, реология является составной частью физико-химической механики, которая, в свою очередь, лежит на стыке (что, собственно, следует из её названия) физической и коллоидной химии, раздела механики, изучающего прочностные свойства материалов, а также, безусловно, гидродинамики.

Задача реологии по определению П.Ф. Овчинникова состоит в том [21], чтобы «попытаться заложить твёрдый фундамент общетеоретических представлений там, где пока царит технологическая «кухня» и где метод проведения многочисленных опытов типа «смешал–попробовал–плохо–выбросил– снова смешал–попробовал–...» заменить разумным подходом по принципу «сначала подумал, что нужно получить, а потом сделал, зная, что получится».

Экструзионное формирование по своей сути является процессом течения формовочной массы через каналы фильеры. Однако по сравнению с процессами течения, которые рассматриваются в классической гидродинамике, экструзия имеет свою специфику. Цель экструзионного формирования — получение на выходе из фильеры качественного экструдата. Применительно к технологии катализаторов и сорбентов это получение изделий требуемой формы без видимых дефектов. Форма катализаторов и сорбентов может быть самой разнообразной, начиная с простого цилиндра и кончая блоками сотовой структуры. Она (форма) определяет геометрию используемой фильеры, которая для сложных форм имеет переходы, например, от канала круглого сечения к каналу прямоугольного сечения.

Успешное формирование напрямую связано не только с конструкцией фильеры, но и со свойствами формовочной массы. Поэтому весьма актуальными представляются вопросы, связанные с характеристикой масс, используемых для экструзии [1, 7, 16].

Реология как наука изучает очень широкий диапазон систем, куда, в частности, входят и ньютоновские жидкости, и неньютоновские (бингамовские, дилатантные и т.д.). Для экструзии используют дисперсные системы с концентрацией твёрдой фазы от 85 до 30 мас. %. Столь высокое содержание дисперсной фазы позволяет априори утверждать, что в формовочных массах для экструзии, в частности, катализаторов и сорбентов, образуется коагуляционная структура, и они не подчиня-

ются ни закону Ньютона о вязком течении, ни закону Гука. Формовочные массы можно классифицировать как твёрдообразные вязкопластичные жидкости, обладающие в разной степени свойствами твёрдого и жидкого тел.

1.1. Структурообразование в формовочных массах. Коллоидно-химический аспект

Дисперсные системы (к которым относятся формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов) обладают избытком свободной поверхностной энергии и поэтому являются термодинамически неустойчивыми. Термодинамическая неустойчивость является, в свою очередь, движущей силой процесса структурообразования на всех стадиях технологии, начиная от получения исходной формовочной системы до стадии сушки и прокаливания, где завершается окончательное формирование структуры [22-24]. Кроме того, зачастую формовочные массы, в отличие от истинно коллоидных систем, обладают кинетической неустойчивостью, которая в данном случае является результатом осаждения частиц суспензии под влиянием силы тяжести по закону Стокса [14, 25, 26]. Она зависит от дисперсности и концентрации суспензий.

Для решения основных задач физико-химической механики необходима разработка двух проблем — изучение физико-химических закономерностей и механизма процессов структурообразования, то есть развития пространственных структур, образующих твёрдое тело с заданными механическими свойствами, и деформационных процессов, завершающихся разрушением данного тела в зависимости от его состава и структуры.

Оба процесса: возникновение и разрушение структур, — изучается во времени, и кинетические закономерности здесь являются решающими.

Согласно представлениям, развитым и принятым в физико-химической механике [23, 27], под термином «структура» понимается пространственный каркас, образованный связями атомов, ионов, молекул, мицелл, кристаллических сростков и частиц коллоидных размеров. По характеру связей различают кристаллизационную, конденсационную и коагуляционную структуры [28].

Кристаллизационной называется структура, образованная силами химических связей атомов, молекул или кристаллических сростков с их упорядоченным расположением. Коагуляционная структура образована межмолекулярным сцеплением беспорядочно расположенных коллоидных частиц (в пасте или суспензии). Коагуляционная и кристаллизационная структуры — это крайние типы реальных состояний. Существует множество промежуточных структур. Одной из них является конденсационно-кристаллизационная структура. У структур дан-

ного типа связи между частицами образованы за счёт главных валентностей. Эти структуры возникают либо в результате образования прочных химических связей между частицами, либо вследствие сращивания кристалликов, возникающих в процессе выкристаллизовывания новой фазы. Если коагуляционные структуры являются тиксотропно-обратимыми, проявляющими пластичность и эластичность, то конденсационно-кристаллизационные этими свойствами не обладают и являются упругохрупкими, или необратимо разрушающимися.

Кристаллизационные структуры обладают упругими свойствами, определяемыми соответствующими свойствами частиц, образующих структуру, — структурными элементами. Сюда относятся как пластические свойства, то есть способность к весьма большим остаточным деформациям, так и эластические свойства, то есть способность к восстановлению весьма больших по величине деформаций.

Коагуляционные структуры обладают пластично-вязкими и эластическими свойствами. Последние определяются не свойствами частиц, образующих структуру, а характером и особенностями коагуляционных связей, образующих пространственный каркас. Это объясняется тем, что в коагуляционной структуре частицы связаны между собой ван-дер-ваальсовскими силами через тонкие прослойки дисперсионной среды. Наличие последней облегчает процесс уплотнения, а также процесс перехода от коагуляционной структуры к конденсационной (или наоборот) путем обезвоживания (или оводнения). Постепенное удаление воды с достаточно больших возможных площадок контакта обеспечивает сближение частиц по этим площадкам и вызывает значительное повышение прочности. Типичным примером коагуляционных структур являются водные суспензии глин [22-27]. Их коагуляционному структурообразованию благоприятствует процесс самопроизвольного диспергирования частиц в водной среде. Коагуляционная структура имеет ярко выраженную тиксотропию, то есть способность после механического разрушения самопроизвольно восстанавливать исходную структуру.

Структура одной и той же дисперсной системы во многих случаях в процессе технологических операций или проведения одного определённого процесса может изменяться. Так, гипсовое тесто в пластичном состоянии в период формования структуры обладает преимущественно коагуляционной структурой, а в дальнейшем в период твердения в системе образуется кристаллизационная структура.

Работами П.А. Ребиндера показано [29], что образование твёрдых тел с характерными для них механическими свойствами теснейшим образом связано с процессами, изучаемыми коллоидной химией в виде проблемы направленного структурообразования в дисперсных системах и растворах высокомолекулярных соединений.

Твёрдые тела различной прочности и пластичности с различными механическими свойствами в первоначальной жидкости могут возникать двумя путями [22].

1. Кристаллизационное структурообразование — образование прос-

пространственных структур срастанием множества мелких кристалликов, возникающих из жидкой среды: переохлаждённой жидкости или пересыщенного раствора, — либо путём развития сетки химических связей. Такие кристаллизационно-конденсационные структуры прочны, после механического разрушения не восстанавливаются, а разрушаются необратимо.

2. Образование коагуляционных структур. Оно не связано с образованием новой фазы, то есть нарушением метастабильных состояний, и такие структуры являются квазиравновесными. Они возникают вследствие коагуляционного сцепления частиц дисперсной фазы через тонкие остаточные прослойки, вытесняемой жидкой дисперсионной среды. Частицы твёрдой фазы, взвешенные в жидкой среде, взаимодействуют посредством ван-дер-ваальсовских сил сцепления по наиболее лиофобным участкам поверхности, наименее защищённой сольватными оболочками среды. Если эти лиофобные участки занимают значительную долю поверхности частиц, то в результате коагуляции возникают сравнительно компактные агрегаты-хлопья, быстро оседающие в обычных условиях и образующие рыхлые осадки, содержащие довольно много твёрдой фазы по объёму (компактная коагуляция). Если же они сосредоточены в отдельных местах, например, по концам и рёбрам вытянутых палочкообразных или пластинчатых частиц, то сцепление по таким центрам коагуляции вызывает образование сплошного весьма рыхлого каркаса — пространственной сетки, которая и представляет собой коагуляционную структуру. Образованию такой рыхлой пространственной сетки, занимающей весь объём системы, способствует их высокая дисперсность, то есть большое число отдельных дисперсных частиц в единице объёма дисперсии, участвующих в интенсивном броуновском движении. Наличие большого числа таких частиц в единице объёма необходимо для постепенного образования во времени пространственной сетки в результате благоприятных соударений частиц с образованием сцеплений по наименее лиофильным участкам. Ими являются участки, в которых дисперсионная среда легче всего вытесняется из зазора между сближающимися частицами и силы прилипания максимальные.

С учётом закономерностей, отражающих специфику структурообразования, сформулированы следующие положения физико-химической механики, относящиеся к механической прочности тонкодисперсных твёрдых тел [30] (катализаторы и сорбенты являются типичными представителями оных):

- 1) прочность тонкодисперсного твёрдого тела определяется не столько прочностью частиц, образующих тело, сколько прочностью и числом контактов между ними;
- 2) число контактов обусловлено размером частиц и способом их упаковки, что тесно связано с пористостью и распределением пор по размерам;
- 3) крупные поры не только уменьшают число контактов, но и таят

опасность как концентраторы напряжений (например, трещины) и поэтому особенно резко понижают прочность;

- 4) пористые тела в зависимости от способа их получения характеризуются определённым распределением макро- и микроскопических напряжений, которые разрывают часть контактов на последующих стадиях обработки, а также снижают прочность в процессе эксплуатации;
- 5) наряду с числом контактов столь же важной характеристикой является прочность индивидуального контакта.

Физико-химическая механика рассматривает целую гамму возможных сцеплений между частицами: от весьма слабых дальних коагуляционных контактов до прочных фазовых кристаллизационных контактов.

Коагуляционное сцепление частиц происходит путём преодоления энергетических барьеров, создаваемых сольватными оболочками и выдавливаемыми, согласно представлениям Б.В. Дерягина [31], в их расклинивающем давлении. Преодоление таких энергетических барьеров происходит за счёт кинетической энергии благоприятно соударяющихся частиц.

В местах контакта между сцепляющимися частицами, в соответствии с представлениями А.Н. Фрумкина об устойчивости адсорбционных слоёв и смачивающих прослоёк между частицами, остаётся тончайшая термодинамически неустойчивая прослойка воды, настолько тонкая, что она не полностью препятствует силам сцепления между частицами, однако настолько адсорбционно прочно связанная с поверхностью частиц, что не выдавливается силами сцепления между ними. Утолщение этой оболочки, например, под влиянием адсорбции стабилизатора, приводит к предотвращению коагуляции, к разрушению структуры и понижению её прочности.

Образование коагуляционных структур в разбавленных суспензиях обусловлено взаимодействием частиц, находящихся друг от друга на далёком расстоянии [32]. Фиксирование частиц в узлах непрерывной пространственной сетки наступает в результате аддитивности действия сил Лондона – Ван-дер-Ваальса, преобладающих на очень малых расстояниях, и при наличии сил отталкивания, достигающих на промежуточных расстояниях высоких значений и образующих устойчивые энергетические барьеры.

Таким образом, коагуляционному структурообразованию всегда благоприятствует достаточно высокая степень лиофильности большей части поверхности частиц твёрдой фазы по отношению к жидкой дисперсионной среде.

По таким наиболее лиофильным участкам поверхностей, наибольшим по площади, осуществляется пептизация частиц жидкой дисперсионной средой и в ряде случаев диспергирование первичных частиц по слабым местам — дефектам кристаллической решётки. Такое диспергирование происходит под влиянием механического воздействия при участии адсорбционного взаимодействия самой среды или растворённых в ней адсорбирующихся веществ, облегчающих механическое

диспергирование. При достаточно высокой степени лиофильности слабые места, дефекты или ультрамикротрещины, ориентированные по плоскостям спайности, то есть слабым местам кристаллической структуры, могут самопроизвольно развиваться в данной среде под влиянием теплового движения без внешнего механического воздействия. Такое в пределе самопроизвольное диспергирование и пептизация частиц приводит к возникновению высокодисперсной коллоидной фракции частиц в суспензии, что необходимо для коагуляционного структурообразования при относительно низком содержании твёрдой фазы в суспензии [22].

Устойчивые жидкие прослойки в местах коагуляционного сцепления (в виде жидкостной смазки) обеспечивают полную тиксотропию, обратимость сцепления и легкоподвижность связи. Условиями, определяющими тиксотропное восстановление коагуляционных структур, являются: не слишком высокая прочность структуры и её способность к значительным остаточным деформациям; наличие коллоидно-дисперсной фракции частиц, интенсивно участвующих в тепловом движении (эта фракция, число частиц которой даже при сравнительно малой относительной массе является преобладающим, играет роль коагуляционной склейки, связывающей сеткой в пространственной структуре грубодисперсных частиц, образующие как бы её узлы и являющиеся членами своеобразных активных наполнителей); достаточно большое число частиц дисперсной фазы в единице объёма среды; степень лиофильности среды.

На основании общих модельных представлений Б.В. Дерягиным [33, 34], частично совместно с Л.Д. Ландау, была разработана количественная теория коагуляции. Основу физической теории составляет учёт межмолекулярных сил взаимодействия ван-дер-ваальсовского характера между коллоидными частицами и электростатического отталкивания двойных электрических слоёв этих частиц при их перекрытии. Б.В. Дерягин с сотрудниками впервые получил экспериментальное обоснование существования сил дальнего действия между частицами, убывающими по закону куба расстояния.

Для сближающихся коллоидных частиц преобладание молекулярных сил взаимодействия осуществляется на относительно больших (силы дальнего действия) и очень малых расстояниях, в промежутке между которыми силы отталкивания электростатической природы обуславливают существование энергетического барьера, обеспечивающего агрегативную устойчивость частиц. На величину энергетического барьера существенное влияние оказывает природа и концентрация электролита, вводимого в систему.

Силы отталкивания между частицами уменьшаются с увеличением расстояния быстрее, чем силы притяжения, что и обуславливает релаксационный характер фиксации этих частиц при наличии между ними жидких прослоек значительной толщины.

Одним из наиболее сложных и недостаточно разработанных вопросов коллоидной химии является взаимосвязь между интенсивностью взаимодействия дисперсных частиц как между собой, так и со средой

и их агрегативной устойчивостью [33-35]. Известно, что между частицами действуют как силы притяжения, обуславливающие их сближение и коагуляцию, так и силы отталкивания, приводящие к стабилизации дисперсной системы. К числу первых относятся силы Лондона–Ван-дер-Ваальса, силы притяжения постоянных диполей, а также диполей, возникающих при поляризации двойных ионных слоев. В растворах электролитов проявляются силы ионно-электростатического происхождения, возникающие при перекрытии двойных слоев и вызывающие отталкивание частиц одинаковой природы.

В развитие физической теории устойчивости коллоидных систем (теория ДЛФО) введено [31] представление о структурной составляющей расклинивающего давления, связанной с перекрытием граничных слоёв жидкости, окружающей взаимодействующие частицы. Считается, что структура слоёв жидкости вблизи поверхности раздела отлична от структуры объёмной жидкости, и в случае лиофильных поверхностей такие структурные изменения распространяются на значительные (до десятков нанометров) расстояния от твёрдой поверхности. Указанные граничные слои оказывают сопротивление как сближению, так и разделению частиц (структурный фактор).

На основе исследований водных дисперсных систем кристаллического и аморфного SiO_2 показано [31], что структурная составляющая энергии взаимодействия частиц определяется природой вещества и в значительной степени зависит от pH, температуры, концентрации и типа электролита. Кроме того, для ряда реальных дисперсных систем устойчивость может обеспечиваться за счёт адсорбции на межфазной границе полимеров и поверхностно-активных веществ [35].

Для ионно-стабилизированных дисперсных систем, к которым относятся практически все формовочные массы для получения катализаторов и сорбентов, типичная зависимость энергии взаимодействия частиц от расстояния между их поверхностями соответствует кривым, показанным на рисунке 1.1 [30, 35, 36]. В основе механизма коагуляции и устойчивости дисперсных систем по теории ДЛФО лежит рассмотрение суммарного действия сил различной природы. Величину этих сил как функцию расстояния между частицами h выражают графически, где силы притяжения A имеют отрицательное значение, а силы отталкивания P — положительное. Результирующая величина этих сил представлена кривой $R = P - A$. С характером силовой кривой связана энергетическая функция взаимодействия частиц (рис. 1.1, I), которая в самом общем случае имеет два потенциальных минимума (ямы) b и c и энергетический барьер a . При коагуляции и агрегации происходит фиксация частиц на расстояниях, соответствующих первой c или второй потенциальной яме b . Расстояние между частицами при фиксации в первой потенциальной яме $h_1 \approx 10^{-9}$ м, а во второй — $h_2 \approx 10^{-7}$ м. По данным теоретических расчётов и экспериментальных исследований сила взаимодействия частиц дисперсной фазы в коагуляционных структурах составляет в среднем 10^{-10} Н на контакт [37, 38]. В соответствии с данными [39], процессы, связанные с взаимодействием частиц во втором потенциальном минимуме, принято называть агрегацией

(или дальней коагуляцией), а с их фиксацией в первом минимуме — коагуляцией. Возможность фиксации частиц в первом потенциальном минимуме ограничивается наличием энергетического барьера, существование которого является важнейшим стабилизирующим фактором дисперсных систем. Величина последнего зависит от размера и формы частиц, их поверхностного потенциала, состава дисперсионной среды [22, 25, 26, 35, 39].

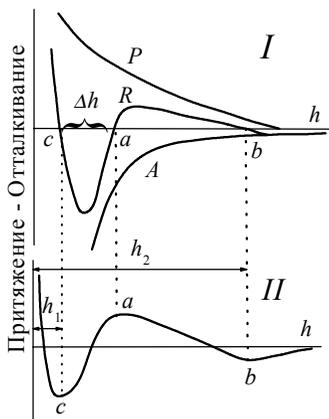


Рис. 1.1. Суммарная силовая (I) и потенциальная (II) кривые взаимодействия между тонкодисперсными частицами в воде: A — кривая сил притяжения; P — кривая сил отталкивания; R — результирующая кривая сил притяжения и отталкивания; c — первый потенциальный минимум; b — второй потенциальный минимум; a — энергетический барьер сил отталкивания; h — расстояние между частицами

При образовании коагуляционных структур в результате теплового движения (или суммарного действия молекулярных сил происходят статические соударения, приводящие в благоприятных условиях (при встречах контактов) к

сцеплению частичек друг с другом и возникновению пространственной коагуляционной сетки. Однако детальные исследования процессов структурообразования разбавленных и концентрированных водных дисперсий глинистых материалов показывают [25], что в действительности происходит избирательное сцепление частичек по наиболее эффективным для данных условий контактам, и вследствие этого образуется структура со значительным количеством (или даже преобладанием) контактов одного вида. Однородность последних возрастает по мере уменьшения концентрации системы. На примере суспензий на основе глинистых материалов в работе Н.Н. Круглицкого [25] показано, что дисперсность частичек определяет число контактов, а форма и степень разрушения — их характер.

Особенности развития деформационных процессов концентрированных водных дисперсий определяются характером образования единичных контактов частичек друг с другом, которые зависят от формы частичек и степени разрушения их поверхности. При построении пространственных сеток образуются преимущественно наиболее эффективные контакты. Образование коагуляционных структур подчиняется определённым закономерностям, одна из которых следующая: образующаяся коагуляционная структура стремится к наиболее возможной прочности и устойчивости [25].

Очевидно, в структурах, образованных двумя и более минералами,

пространственная коагуляционная сетка строится иначе, чем в мономинеральных структурах. В такой пространственной сетке контакты между частицами разных минералов отличаются от контактов мономинеральных структур. Характер их определяется кристаллической структурой компонентов, их формой, размерами и количеством нарушений.

Ввиду полдисперсности формовочных систем для получения катализаторов и сорбентов [1, 40-42] важное значение приобретает вопрос о взаимодействии частиц с существенно различными размерами. В работе [39] проанализировано взаимодействие в бидисперсной суспензии с диаметром частиц 2 и 0,4 мкм. Показано, что столкновение крупных частиц с крупными и крупных с мелкими за счёт появления достаточно глубокого второго минимума на потенциальных кривых взаимодействия (рис. 1.2) приводит к их взаимной фиксации на далеком расстоянии, в то время как столкновения мелких частиц с мелкими вследствие наличия высокого барьера и малой глубины второго минимума мало эффективны. При равномерном распределении в системе разнородных частиц вероятность их соударений больше вероятности соударения однородных частиц. В результате блокирования поверхности крупных частиц мелкими и экранирования молекулярных сил образовавшиеся отдельные агрегаты окажутся устойчивыми к агрегации друг с другом (см. рис. 1.2). Таким образом, вследствие фиксации на далеком расстоянии мелких частиц вокруг крупных возможна стабилизация полидисперсной системы [39].

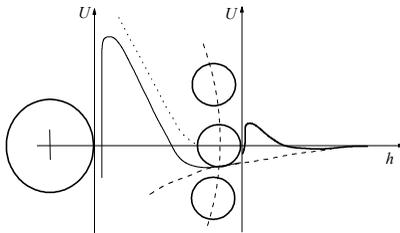


Рис. 1.2. Схема стабилизации крупных частиц мелкими: U — энергия

По мере увеличения концентрации дисперсной фазы в жидкой (или газовой) дисперсионной среде и перехода от разбавленных коллоидов в область концентрированных систем можно выделить ряд наиболее вероятных состояний, характери-

зуемых фиксированным расстоянием между частицами дисперсных фаз h и, следовательно, уровнем энергии и силы взаимодействия между частицами [38].

1. Расстояние $h > h_2$, где h_2 соответствует положению дальнего энергетического минимума (рис. 1.1). Дисперсная система агрегативно устойчива, сила взаимодействия $F_c = 0$. Это состояние в принципе легко достижимо в малоконцентрированных системах.
2. $h = h_2$ (рис. 1.1) — частицы зафиксированы в структурной сетке в положении дальней коагуляции. Дисперсная система слабоструктурирована, тиксотропна, $F_c \approx 10^{-9} \dots 10^{-11}$ Н.
3. $h = h_1$ (рис. 1.1) — соответствует сильному гидрофобным взаимо-

действиям $F_c \approx 10^{-8} \dots 10^{-9}$ Н с фиксацией частиц в положении ближней потенциальной ямы в результате преодоления энергетического барьера между ними, что характерно для высококонцентрированных дисперсных систем.

4. $0 < h < h_1$ (рис. 1.1) — сближение частиц на расстояние нескольких (2...5) адсорбированных на поверхности частиц монослоёв дисперсионной среды, то есть в зону возрастающего расклинивающего давления. Это положение частиц характерно для высококонцентрированных систем при предельно большой объёмной концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде.
5. $h \leq (3 \dots 4) \cdot 10^{-10}$ м — непосредственный атомный контакт, возникающий в таких предельно наполненных системах при пробое адсорбционных слоёв в результате преодоления их расклинивающего давления.

Естественно, во всех рассматриваемых случаях речь идёт о наиболее вероятном преимущественном положении частиц и соответствующем ему значению силы (энергии) взаимодействия между ними. Так как в реальных системах взаимодействия носят коллективный характер, то и дисперсные системы являются статистическими системами, для которых возможен спектр рассмотренных фиксированных состояний частиц [39] с наибольшей вероятностью одного из них.

Один из важнейших критериев, определяющих поведение дисперсных систем, — размер частиц дисперсной фазы.

Принято считать, что к коллоидно-дисперсным системам относятся системы, содержащие дисперсные фазы, способные участвовать в тепловом броуновском движении [29]. Верхним пределом коллоидной дисперсности (или нижним пределом коллоидной области) является размер частиц, при котором ещё сохраняется понятие о фазе и система остается гетерогенной. Этому условию соответствует размер частиц δ порядка 10^{-9} м. Нижним пределом коллоидной дисперсности принято считать дисперсность, которой соответствует наибольший размер частиц порядка 10^{-6} м. В самом деле, уже при размере частиц $\delta \approx 5 \cdot 10^{-6}$ м они могут только колебаться относительно фиксированной точки, а при $\delta > 5 \cdot 10^{-6}$ м броуновское движение частиц не обнаруживается вообще.

В большинстве случаев реальные системы полидисперсны, то есть содержат широкий спектр частиц по размеру. При этом некоторая доля частиц обычно имеет размер, характерный для области коллоидной дисперсности. Это ведёт к резкому увеличению значения удельной поверхности. Известно [38], что избыточная межфазная поверхностная энергия Гиббса пропорциональна удельной поверхности. Следовательно, увеличение последней ведёт к росту поверхностной энергии, приходящейся на единицу объёма. Высокая «объёмная концентрация» свободной энергии способствует самопроизвольному образованию пространственных структур в высококонцентрированных системах с фиксацией частиц в ближнем энергетическом минимуме.

Фиксация частиц в структурной сетке исключает возможность их участия в броуновском движении. Так, в работе [39] было показано,

что энергия взаимодействия между частицами составляет порядка $(10 \dots 15)kT$ (где k — постоянная Больцмана, T — температура в градусах Кельвина), в то время как энергия теплового движения при нормальной температуре — $\frac{3}{2}kT$. Таким образом, в структурированных дисперсных системах частицы за счёт теплового движения могут лишь колебаться относительно положения энергетического минимума.

Одним из факторов, влияющих на процессы структурообразования в дисперсных системах, является взаимодействие твёрдой фазы и дисперсионной среды (чаще всего это вода либо водный раствор ПАВ). Вопросы механизма взаимодействия молекул воды с поверхностью твёрдых частиц в дисперсных системах наиболее детально исследованы применительно к глинам и глинистым грунтам [31, 43-46]. Преимущественно к глинам разработаны различные классификации форм связанной воды, обзор которых представлен в публикации [46]. Известные классификации форм связанной воды предусматривают энергетические особенности связей воды с частицами, но количественный учёт различных категорий связанной воды в этих схемах весьма затруднён. С этой точки зрения для технологической оценки дисперсных систем более удобным представляется реологический подход к оценке форм связи воды. Согласно последнему [36] дисперсионная среда (жидкость) в системе C_w подразделяется на кинетически свободную C_{wk} и кинетически связанную C_{ws} .

В соответствии с энергетическим подходом классификации форм связи воды [43] в дисперсных системах различают связанную воду, воду переходного типа, свободную воду.

Связанная вода подразделяется на воду кристаллической решетки (конституционную, или кристаллизационно-связанную) и адсорбционную. Связанная вода согласно энергетическому критерию удерживается в системе за счёт химических и физико-химических сил, действующих со стороны поверхности частиц. За счёт этих сил изменяются подвижность и свойства воды по сравнению со свободной водой в объёме. В состав связанной воды входят молекулы воды кристаллической решётки (конституционная, немолекулярная форма воды типа OH^- ; кристаллизационная вода кристаллогидратов, вода, связанная координационно-ненасыщенными атомами и ионами кристаллической решётки).

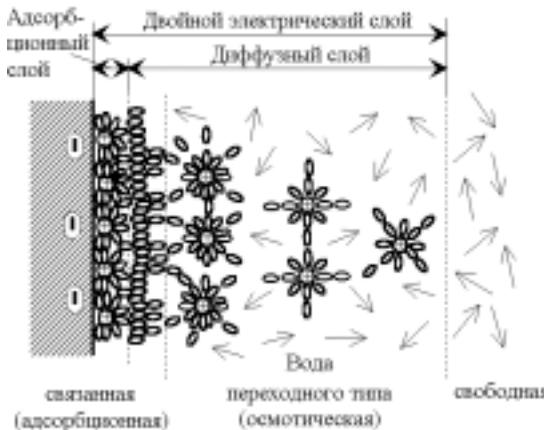
Адсорбционная вода связывается поверхностными активными адсорбционными центрами. Именно за счёт этой воды на частицах образуются поверхностные плёнки воды. Эта категория воды имеет различные энергетические виды. Различают воду мономолекулярной адсорбции с наибольшей энергией связи ($40 \dots 120$ кДж/моль) и воду полимолекулярной адсорбции с меньшей энергией связи (< 40 кДж/моль) [43]. Механизм мономолекулярной адсорбции обусловлен непосредственным взаимодействием молекул воды с активными адсорбционными центрами поверхности (ионами, обменными катионами, гидроксилами, кислородом) с помощью электростатических и водородных связей. Молекулы воды монослоя служат адсорбционными центрами для более удалённых от поверхности молекул воды полимолекулярной

(вторичной) адсорбции. В связи с этим силы связи последних более слабые, типа физических, межмолекулярных (силы Ван-дер-Ваальса).

Вода переходного типа (от связанной к свободной) характеризуется незначительным воздействием на неё поверхностных сил, ввиду чего её свойства близки к свободной воде. Удерживается она вблизи поверхности за счёт слабых физико-механических связей [43]. В категорию воды переходного типа входят две формы влаги: осмотическая (поглощённая) и капиллярная. Образование первой формы определяется избирательной диффузией воды в направлении поверхности частиц (поверхностный осмос), обусловленной градиентом концентрации активных обменных катионов или противоионов двойного электрического слоя и ионов электролита взаимодействующего раствора. Образование капиллярной воды обусловлено её поглощением за счёт капиллярного давления.

Свободная вода (или гравитационная, по А. Ф. Лебедеву) находится исключительно под действием сил гравитации в некапиллярных по размеру макропорах. В замкнутых макропорах свободная вода может задерживаться, и поэтому её иногда называют свободной иммобилизованной.

Сопоставление форм связи жидкости, классифицируемых по реологическому и энергетическому подходу, показывает следующее. Показатель объёмной доли химически связанной жидкости W определяется конституционной, или кристаллизационно-связанной водой [36], а также водой адсорбционного мономолекулярного слоя. Эти категории воды не удаляются при обычной сушке и методически определяются на основе данных потерь массы при прокаливании. Кинетически связанная жидкость $C_{ик}$ определяется всеми категориями связанной по энергетической классификации и частично свободной иммобилизованной жидкости. Кинетически свободная жидкость $C_{ик}$ по реологической классификации соответствует свободной воде (за исключением иммобилизованной) по классификации [43].



Исходя из рассмотренных общих представлений, на рисунке 1.3 показана схема строения связанной воды в глинах [36]. С некоторыми коррективами по данной схеме могут быть проанализированы фазовые взаимодей-

Рис. 1.3. Схема строения связанной воды в глинах

ствия и в случае дисперсной фазы на основе других оксидных материалов. Как следует из схемы (рис. 1.3), ближайшие к поверхности глины слои воды образованы её молекулами, непосредственно гидратирующими активные центры поверхности. Молекулы воды прочно удерживаются твёрдыми частицами за счёт координационных, электростатических и водородных связей, что сопровождается увеличением вязкости и ростом предельного напряжения сдвига граничных пленок. Дальше от поверхности частицы глины располагаются гидратные слои, образующиеся за счёт диполь-дипольного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса). Эти ориентированные молекулы воды менее связаны с поверхностью частицы, однако, имеют повышенную вязкость и пластическое сопротивление сдвигу. При определенных воздействиях на систему (например, повышение температуры или приложение определённой скорости её деформирования) слабые связи диполь-диполь нарушаются, и молекулы воды переходят в более удалённые от поверхности слои. Слои осмотической воды являются переходными от структурного гидратного слоя к свободной (объёмной) воде. Свойства этой воды приближаются к свойствам свободной; в последней отсутствует направленная ориентировка молекул воды.

С точки зрения коллоидной химии основной интерес представляют формы молекулярно-связанной воды [31, 45]. При этом выделяют адсорбционно-(прочно) связанную воду, воду граничных слоёв и осмотически связанную воду. Поверхность частиц твёрдой фазы обеспечивает адсорбционным слоям структуру, зависящую от топографии и природы активных центров и оказывающую тем самым разупорядочивающее действие на связываемую воду. Для слоистых силикатов (глин) и кремнезёма плотность адсорбированной воды выше, чем обычной, что обусловлено высокой энергией связи при относительно небольшом разупорядочивающем влиянии подложки (поверхности твёрдой фазы). Прочно связанная со слоистыми силикатами вода энергетически неоднородна, что объясняется наличием как минимум пяти типов активных центров на их поверхности, с которыми взаимодействуют молекулы воды [44]: обменные катионы, гидроксильные группы кислого (SiOH) и основного (AlOH , MgOH) характера, координационно-ненасыщенные катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , поверхностные атомы кислорода. Одно из различий между свободной и связанной водой состоит в том, что доля молекул воды с разорванными водородными связями в граничных слоях воды выше, чем в объёмной воде [31].

Существование граничных слоёв воды толщиной 7...10 нм вблизи гидрофильной твёрдой поверхности частиц дисперсной фазы приводит к появлению структурной составляющей расклинивающего давления. Согласно трехслойной модели строения гидратной оболочки [45], граничный слой воды толщиной 8...10 нм состоит из двух частей: более прочно связанного адсорбционного и анизотропно-доменного слоёв. Считается, что толщина внутренней части граничного слоя составляет 1 нм, что совпадает с толщиной адсорбционно-связанного слоя воды в трехслойной модели [45]. Внешняя часть граничного слоя является как бы связующим элементом между резко различающимися

структурами адсорбционно- и осмотически-связанной воды.

Отметим также, что формирование слоёв связанной воды вблизи поверхности частиц в существенной степени определяет реологические и технологические свойства смесей.

С привлечением обобщенной теории ДЛФО классификация молекулярно-связанной воды на адсорбционно-(прочно) связанную воду, воду граничных слоёв и осмотически-связанную воду теоретически обоснована. Первые две категории воды в теории ДЛФО рассматриваются как внутренняя, более прочно связанная с гидрофильной поверхностью, и внешняя часть граничного слоя, обладающего изменённой по сравнению с объёмной водой структурой. Формирование же слоя осмотически-связанной воды регулируется ионно-электростатической составляющей расклинивающего давления [31].

Для приготовления формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов очень часто используются растворы полимеров (поливиниловый спирт, карбоксимеллцеллюлоза, полиэтиленоксид и др.) [1-3, 30, 40-42, 47-60]. Причём концентрация полимеров в растворе может достигать до 10 мас.% и более, что позволяет отнести их к средне- и высококонцентрированным, то есть способным образовывать надмолекулярные структуры, в частности, ассоциаты [61, 62]. Естественно, адсорбция полимеров будет оказывать большое влияние на строение сольватной оболочки дисперсной фазы, а следовательно, и на структурно-механические свойства и формуемость масс [35, 38, 63]. Изучение межфазных явлений в таких системах осложнено отсутствием единой теории адсорбции высокомолекулярных соединений из концентрированных растворов и ограниченными возможностями применения для этих целей традиционных методов коллоидной химии [64].

А.А. Тагером было показано [61], что на структуру растворов высокомолекулярных соединений большое влияние оказывают такие параметры как концентрация, качество растворителя и т.д. Так, например, в ряде случаев образование ассоциатов полимеров наблюдается уже при концентрации всего лишь 0,1 мас.%. Естественно, что эти факторы будут оказывать существенное влияние на процессы сорбции высокомолекулярных соединений на поверхности частиц твёрдой фазы и дальнейшие процессы структурообразования дисперсной системы.

Самое простое предположение о строении адсорбционного слоя полимера — молекула, лежащая на поверхности частицы твёрдой фазы и образующая с ней множество ван-дер-ваальсовских связей. Такое расположение молекул в принципе возможно на ранних стадиях адсорбции при малом заполнении поверхности или при адсорбции из сильно разбавленных растворов. Поэтому был предложен ряд моделей строения адсорбционного слоя, в которых предполагается, что полимерная молекула, адсорбированная поверхностью, разворачивается, образуя своеобразную «щетину». Однако при этом требуются доказательства столь специфической адсорбции [65].

Представления о структуре адсорбционного слоя высокомолекулярных соединений были развиты в работах Ю.С. Липатова и

согр. [66, 67], а также в работах А. Silberberg [68, 69]. В них указывается, что возможно взаимное переплетение макромолекул полимеров в адсорбционном слое, а также адсорбция ассоциатов. В последнем случае с поверхностью твёрдой частицы оказываются связанными не только молекулы полимера, имеющие непосредственные контакты с поверхностью. Кроме того, в адсорбированном слое могут присутствовать и молекулы растворителя.

Адсорбция полимеров на оксидных системах, предназначенных для экструзии, была исследована в работах [35, 41, 70, 71].

По роли поверхностно-активных веществ (ПАВ) в простых процессах их делят по следующим классам [72].

— Понижение прочности (расклинивающий эффект Ребиндера). Применяется в процессах бурения, обработки металлов, дробления руд и т.д. Эффект обусловлен понижением поверхностного натяжения. Проникая в микротрещины или места нагрузки, ПАВ адсорбируются, понижают поверхностное натяжение, тем самым способствуя диспергированию.

— Смачивание. ПАВ облегчает процесс смачивания, образуя адсорбционный слой на поверхности, придавая ей тем самым гидрофильные или гидрофобные свойства. По адсорбционному слою жидкость растекается значительно легче и смачивает материал. Таким образом, процесс смачивания ПАВ способствует образованию гидрофобизирующих и гидрофилизирующих пленок;

В соответствии с эффектом действия в процессах структурообразования различные виды добавок высокомолекулярных соединений могут быть разделены на следующие группы:

1) структурообразователи: интенсифицируют с увеличением концентрации возникновение первичной коагуляционной структуры с участием полимера; не влияют на скорость и степень гидратации;

2) пластификаторы: с повышением концентрации подавляют формирование первичной коагуляционной структуры; ускоряют гидратацию в момент контакта твёрдой фазы с жидкостью и резко замедляют гидратацию в последующие сроки;

3) пластификаторы, не снижающие начальную прочность: с увеличением концентрации подавляют возникновение первичной структуры; независимо от концентрации ускоряют гидратацию и повышают начальную прочность.

Отсутствие единой теории о взаимодействии в системе твёрдая фаза – раствор высокомолекулярных соединений привело к тому, что до сих пор подбор добавок полимеров ведётся эмпирическим путём. Это следует из многочисленных работ, посвященных формованию, например, [1, 6, 7, 15, 40-42, 48-50, 52, 73-75]. Практически вся информация о рецептурах сосредоточена в патентной литературе, где не приводятся данные о физико-химических процессах, протекающих при образовании коагуляционных структур формовочных масс с участием добавок полимеров.

Итак, формовочные массы, обладая влажностью 15...70 мас.%, относятся к высококонцентрированным суспензиям. Следовательно, в

них образуется коагуляционная структура за счёт сил взаимодействия между частицами, и, вместе с тем, присутствует жидкая среда в виде тончайших прослоек. Коагуляционная структура представляет собой, как было показано выше, пространственную сетку, прочность которой, однако, на несколько порядков ниже, чем прочность связей между частицами в твёрдой (кристаллизационной) структуре. В то же время коагуляционная структура несравнимо прочнее структур, образующихся в истинных жидкостях и коллоидных растворах. Таким образом, по своим механическим свойствам формовочные массы лежат между твёрдыми телами и жидкостями и, следовательно, обладают как свойствами жидкости, так и свойствами твёрдых тел.

Выше было отмечено, что коагуляционная структура, обладая тиксотропией, способна после разрушения в результате броуновского движения частиц самопроизвольно восстанавливаться. Отсюда следует, что формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов, как представители высококонцентрированных дисперсных систем, обладающих коагуляционной структурой, в зависимости от внешних условий механического воздействия могут вести себя и как твёрдобразные тела, и как жидкости. Причём, ещё раз это подчеркнём, переход от свойств жидкости к свойствам твёрдого происходит самопроизвольно и без изменения агрегатного состояния.

Как было выяснено выше, количество коагуляционных контактов определяет размер частиц, а характер связей между частицами — форма, степень дефектности (а значит, и химической активности) поверхности твёрдой фазы, минералогический состав дисперсной фазы. В последнем случае внимание необходимо обращать не только на различие в химическом составе, но и на кристаллическую модификацию. Так, например, γ - (или низкотемпературная) модификация оксида алюминия отличается от α - (или высокотемпературной) модификации при идентичном химическом составе строением элементарной ячейки (γ - Al_2O_3 — кубическая, α - Al_2O_3 — тригональная). Это является причиной различной химической активности указанных модификаций (γ - Al_2O_3 часто называют активной окисью алюминия). Благодаря развитой поверхности и более высокой химической активности γ - Al_2O_3 адсорбированных и осмотически связанных молекул дисперсионной среды будет несравнимо больше, чем у α -модификации. Это приводит к качественному изменению характера коагуляционных связей между частицами, что в свою очередь оказывает существенное влияние на структурно-механические свойства суспензии на основе Al_2O_3 и, как следствие, на их способность к экструзионному формованию [42, 60]. Подобные отличия в структурообразовании суспензий справедливы и для других соединений, например, различных кристаллических модификаций Fe_2O_3 , TiO_2 [59] и т.д.

Возвращаясь к оксиду алюминия, необходимо отметить, что он обладает амфотерными свойствами, и на его поверхности присутствуют как кислотные, так и основные центры по Льюису. Следовательно, варьируя кислотностью дисперсионной среды, можно существенным образом влиять на характер взаимодействия между частицами

и, соответственно, коагуляционную структуру суспензий [35, 41, 60, 76, 77].

Весьма интересен тот факт, что для получения катализаторов и сорбентов зачастую используются оксиды и гидроксиды металлов, обладающие амфотерностью. К ним можно отнести оксиды и гидроксиды железа, марганца, хрома, титана и т.д.

Таким образом, мы получаем довольно широкий арсенал способов регулирования свойств коагуляционной структуры формовочных масс, а значит, и их способности к экструзии. Более подробно способы регулирования свойств формовочных масс применительно к технологии катализаторов и сорбентов будут рассмотрены в следующих главах.

1.2. Формовочные массы для экструзии. Реологический аспект

Задачей реологии, с одной стороны, является изучение и математическое описание зависимости между напряжением и деформацией или скоростью развития деформации, чем занимается макрореология, а с другой — исследование зависимости между структурными и механическими свойствами систем, чем занимается микрореология. Если предварительно известна зависимость между напряжением и деформацией, то можно предсказать механическое поведение материала под действием нагружения, что весьма существенно, когда имеем дело с формованием, в частности, катализаторов и сорбентов. Реологические свойства приходится изучать и учитывать и в различных технологических процессах (смешение, диспергирование, и т.д.) [78].

Реологическое поведение материала определяется некоторым соотношением, содержащим напряжение, деформацию и их производные по времени. Это соотношение называется реологическим уравнением материала. Параметры, входящие в реологическое уравнение в виде постоянных, коэффициентов, модулей, характеризуют материал, в то время как напряжение скорость сдвига и деформация представляют собой реологические переменные.

В реологии рассматриваются три аксиомы [17-19]. Согласно первой аксиоме под действием всестороннего равномерного давления все материалы ведут себя одинаково — как идеально упругие тела. В соответствии с этой аксиомой всестороннее равномерное давление будет оказывать одинаковое действие на упругое тело, пластичное тело и жидкость. Под влиянием всестороннего равномерного давления (называемого также гидростатическим, или изотропным) плотность материала (например, в форме шара) будет увеличиваться без искажения или изменения формы. При этом изменение размеров (диаметра шара) произойдет за счёт упругой деформации, то есть при снятии давления размеры и плотность тел примут исходные значения. Разительные различия реологических свойств указанных материалов проявляются только при деформации, изменяющей форму тела, — деформации формоизменения.

Согласно второй аксиоме каждый материал обладает всеми реологическими свойствами, хотя и в различной степени. К основным реологическим свойствам относятся упругость, пластичность, вязкость и прочность.

У одного и того же материала в зависимости от его состояния, условий и продолжительности нагружения, температуры могут проявляться в большей или меньшей мере различные реологические свойства.

Согласно третьей аксиоме, существует иерархия идеальных тел в соответствии с различным реологическим поведением реальных материалов. При этом реологическое уравнение более простого тела (низшего по иерархии) может быть получено из реологического уравнения менее простого тела (высшего по иерархии), если принять какие-либо константы последнего равными нулю.

Во всех реальных телах под действием внешних сил происходит изменение их формы и размеров (деформация). Величина и характер деформации зависят от свойств материала, его формы и способа приложения внешних сил. Деформация тела сопровождается возникновением внутренних сил взаимодействия между частичками тела. Мерой интенсивности внутренних сил является напряжение.

Напряжение — сила, отнесенная к элементу площади, которая при разложении на две составляющие — нормальную (растягивающую, сжимающую силу) и касательную даст два вида напряжений — нормальные и касательные.

подавляющее большинство дисперсных систем в процессе технологической обработки или эксплуатации подвергается воздействию внешних нагрузок, вызывающих деформацию. Последние в свою очередь приводят к возникновению в материале внутренних напряжений (напряженного состояния). Согласно одному из главных положений реологии деформационные свойства всех материалов могут быть отнесены к одному из следующих основных типов деформации или сочетанию этих типов: упругости, вязкому течению, пластичности [78].

Для реальных материалов, в частности дисперсных систем, деформационные свойства часто являются сложными сочетаниями указанных видов деформаций. Даже при малых деформациях соотношение между упругим, вязким и пластическим компонентами деформации не сохраняется постоянным, и в материале происходит развивающийся во времени процесс релаксации (рассасывания) напряжений. Этот процесс определяется снижением и выравниванием внутренних напряжений вследствие постепенного перехода упругой части деформации в пластическую.

Под деформацией понимают относительное смещение частиц, при котором не нарушается непрерывность самого тела под действием внешних сил. Существуют различные виды деформации. Так, действие сил на упругое тело вызывает в нём упругую деформацию, в пластичном теле — пластическую деформацию, в жидкости — течение. Термин «деформация» является более общим, включающим все три указанных случая. Различают, таким образом, упругие деформации (исче-

зающие после снятия нагрузки) и остаточные, необратимые (остающиеся после снятия нагрузки). Остаточные деформации, не сопровождающиеся разрушением материала, называются пластическими, а сами материалы — пластичными.

Способность деформироваться под действием внешних сил является основным свойством всех реальных тел. При рассмотрении упругой деформации, пластической деформации и течения жидкости, которые не сопровождаются изменением объема, в реологии принят термин «деформация формоизменения».

Рассмотрим упругую призму, находящуюся под воздействием сдвигающей, или тангенциальной силы F (рис. 1.4). Эта сила вызывает перемещение верхней грани призмы на величину ϵ (размерность длины), называемую сдвиговой деформацией, или смещением. Смещение при прочих равных условиях будет тем больше, чем больше сила F и высота H , и тем меньше, чем больше площадь поверхности грани S . Отношение F/S есть не что иное, как напряжение сдвига P (размерность давления), а отношение ϵ/H — относительная деформация (доли единицы). Нетрудно заметить, что с увеличением H величина относительной деформации пропорциональна тангенсу угла α . Таким образом, можно записать:

$$P = E_1 \cdot \epsilon' . \quad (1.1)$$

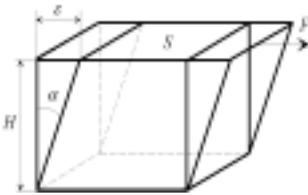


Рис. 1.4. Упругий сдвиг призмы

Данное уравнение является одной из разновидностей записи закона Гука для идеально упругих тел, где коэффициент пропорциональности E_1 — модуль упругости, который характеризует упругие свойства тела.

Теперь рассмотрим процесс течения жидкости между двумя пластинами, нижняя из которых является неподвижной, а верхняя перемещается со скоростью $V = V_{max}$ (рис. 1.5). Тогда в любой точке интервала от $x = 0$ до $x = H$ скорость сдвига γ (с^{-1}) можно определить как отношение V_x/x , а при $V_x = V_{max}$ скорость сдвига $\gamma = V_{max}/H$. Для перемещения верхней пластины, а следовательно, создания течения необходимо приложить некоторое усилие F , которое (по аналогии с упругим телом) отнесённое к площади S составит напряжение сдвига $P = F/S$ (единицы давления). С другой стороны скорость сдвига γ пропорциональна прилагаемому усилию, а соответственно, и напряжению сдвига. Из рисунка 1.5 видно, что пропорциональность соблюдается на всём интервале $0 \leq x \leq H$, и можно записать

$$P = \eta \cdot \gamma . \quad (1.2)$$

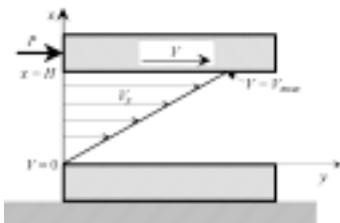


Рис. 1.5. Схема течения жидкости между неподвижной и подвижной пластинами

Здесь η — вязкость жидкости, а всё выражение представляет собой закон Ньютона для вязких жидкостей. Все жидкости, подчиняющиеся этому закону, носят название ньютоновских жидкостей, а вязкость η имеет смысл

внутреннего трения между слоями жидкости.

Как следует из уравнения (1.2) вязкость (или внутреннее трение) не зависит от прилагаемой нагрузки P . Однако суспензии (в том числе и формовочные массы для экструзии), как было выяснено в разделе 1.1, обладают коагуляционной структурой, которая в зависимости от внешних нагрузок может вести себя как твёрдое тело, так и как жидкое, а при снятии нагружения в результате тиксотропного восстановления приобретает первоначальные свойства. Таким образом, с нашей точки зрения, пластичность есть проявление как свойств упругого, так и жидкого тел одновременно. Другими словами, любая система, деформируясь необратимо без разрыва сплошности, проявляет свойства жидкости, а именно способность к вязкому течению. После снятия приложенной нагрузки система восстанавливает своё исходное твёрдобразное состояние, что позволяет зафиксировать развитые в процессе течения необратимые деформации. Следовательно, совместное проявление свойств твёрдого и жидкого тел дают нам такое явление как пластичность.

Ряд авторов, например, Н.Н. Круглицкий [23], Ю.Н. Пивинский [78], Е.Д. Шукин [79], разделяют такие процессы, как ползучесть, пластическое течение, вязкое течение. На наш взгляд, применительно к катализаторным массам это все суть одного явления, а именно течения, что, как было указано выше, есть не что иное, как развитие пластических деформаций. Выделение различных групп процессов связано в первую очередь со скоростью развития необратимых деформаций. Другой аспект этого вопроса — степень разрушения коагуляционной структуры под действием внешней нагрузки. Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Кроме обратимых упругих и необратимых пластических деформаций реальные тела характеризуются процессами упругого последействия и гистерезиса, то есть замедленной упругостью [22, 23, 29, 38]. В отличие от идеально упругой деформации, которая развивается и спадает со скоростью звука в данном теле, упругое последействие, или эластичность, представляет собой дополнительную деформацию, медленно развивающуюся после нагружения и также медленно спадающую после разгрузки. Такая деформация является обратимой механически (по величине), и в этом отношении она аналогична истинно упругой деформации. Но она необратима термодинамически, так как сопровождается, как и остаточная деформация, рассеянием упругой

энергии в тепло (диссипацией энергии), поскольку причиной замедленной упругости является внутреннее (вязкое) сопротивление. Замедленная упругость характеризует степень неоднородности структуры твёрдого тела [22, 23].

Свободная упругая энергия запасается в теле при истинно упругой деформации за счёт работы против молекулярных сил, а свободная эластическая энергия — вследствие уменьшения энтропии [22, 23]. Таким образом, упругие деформации рассматриваются как энергетический эффект, а эластические — как эффект энтропийный.

Как было указано выше, истинно упругие деформации отличаются от эластических прежде всего по скорости распространения. Кроме того, при переводе на иностранный язык возникают трудности (английское слово «elastic» переводится как упругий, эластичный). Поэтому в современной литературе истинно упругие деформации принято называть быстрыми эластическими, а замедленные упругие — медленными эластическими деформациями.

В разделе 1.1 было показано, что различия между твёрдыми и жидкими телами определяется прежде всего наличием пространственной структуры с определёнными механическими свойствами. Эти принципиальные различия в механических свойствах были показаны Дж. Максвеллом около ста лет тому назад. В основе этого представления лежит явление релаксации — постепенное рассасывание упругих напряжений сдвига при постоянстве первоначально заданной нагрузки, то есть постепенное рассеивание упругой энергии, запасённой в деформированном теле путём перехода её в тепло.

Процессы релаксации неразрывно связаны с хаотическим тепловым движением частиц [22]. Как и тепловое движение, релаксация является универсальным самопроизвольным процессом, протекающим во всех реальных телах без внешнего воздействия.

Период релаксации есть время, в течение которого упругое напряжение спадает на определённую величину, отличную у разных тел. У твёрдых тел период релаксации очень велик по сравнению с обычным временем наблюдения или опыта. У жидкостей, наоборот, период релаксации в сравнении с временем наблюдения, например, одной секундой, крайне мал. Упругие напряжения в жидкости практически мгновенно (поэтому их и не возможно зафиксировать) спадают до нуля за счёт развивающегося течения. Первоначальная упругая деформация превращается в остаточную, сохраняющуюся после исчезновения напряжения, и тем более не требует усилия для своего поддержания [22, 23]. При длительно же действующих силах упругие деформации не могут быть обнаружены, так как они, по меткому выражению Я.И. Френкеля, маскируются текучестью жидкости. Таким образом, поведение данного тела как твёрдого или как жидкого определяется отношением времени действия силы к периоду релаксации*.

* Это можно продемонстрировать на следующем примере из повседневной жизни. Допустим, тяжёлая мебель, например, шифоньер, стоит на деревянном полу. Как следует из закона Гука, в дереве разовьются упругие деформации. Если этот шифоньер не

Следовательно, период релаксации является одной из основных констант, объединяющей свойства твёрдых и жидких тел. Он может быть выражен отношением вязкости к модулю упругости

$$\Theta = \eta/E . \quad (1.3)$$

В разделе 1.1 было отмечено, что формовочные массы для получения катализаторов и сорбентов обладают коагуляционной структурой, которая по своим механическим свойствам занимает промежуточное положение между жидкостями и твёрдыми телами (в устоявшемся понимании этих терминов). Многочисленными исследованиями как керамических систем [13, 15, 22, 23, 25, 63, 80], так и систем для приготовления катализаторов и сорбентов [1, 6, 16, 30, 40, 58-60] было показано, что они обладают как свойствами твёрдого тела, так и жидкости. А именно, жидкость начинает течь при сколь угодно малых напряжениях сдвига. Для твёрдого тела этого не наблюдается. Для того, чтобы твёрдое тело подверглось пластическому деформированию необходимо приложить достаточно большое усилие.

Способность твёрдых тел вообще воспринимать пластические деформации определяется, на наш взгляд, в первую очередь свойствами связей между частицами или атомами. Если эти связи не способны к самопроизвольному тиксотропному восстановлению (предел прочности ниже предела текучести), то твёрдое тело ведёт себя как хрупкое, например, стекло. Если же это свойство имеется, то твёрдому телу можно придать требуемую форму, пластически деформировав его, например, ковкой металлов. Причём способность к восстановлению связей возрастает с увеличением температуры, почему, собственно, ту же ковку металлов проводят при высоких температурах.

Таким образом, другим критерием (помимо периода релаксации) отличия жидкости от твёрдого является величина усилия для развития течения. Для того чтобы необратимо деформировать формовочные массы (согласно многочисленным исследованиям, например, [40]), необходимо приложить усилие порядка 1...100 кПа. Эта величина несравненно меньше величины усилия, необходимого для деформирования даже такого мягкого металла, как свинец. На основании этого формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов классифицируют как твёрдообразные жидкости [25, 30]. Под этим понимается, что до достижения внешней нагрузки меньше некоторого значения система ведёт себя как твёрдое тело, то есть наблюдается

сдвигать с места в течение нескольких лет, то в полу образуются вмятины. Их образование как раз и связано с процессом релаксации. То есть за прошедшее время (несколько лет) возникшие упругие деформации перешли в пластические. С другой стороны, возьмём жидкость, например, воду, которая обладает пусть очень малым, но всё же конечным периодом релаксации (10^{-13} с [23]). И если время контакта с жидкостью будет меньше, чем её период релаксации, то она будет вести себя как твёрдое тело (это подтверждено опытами по разбиванию струи воды пулей, в которых наблюдалось хрупкое разрушение струи, как стеклянной палочки). Вывод, библейское хождение по воде с точки зрения реологии теоретически возможно.

развитие только быстрых и медленных эластических деформаций*.

Превышение этого значения нагрузки ведёт к появлению пластических деформаций, то есть течению. Эта нагрузка носит название предельное напряжение сдвига P_{k1} [22, 23, 29]. После его превышения наблюдается скачкообразное изменение характера развития деформационного процесса. Другими словами, переход от твёрдого тела к жидкости (с точки зрения физико-химической механики) без изменения агрегатного состояния. Таким образом, до достижения нагрузки значения P_{k1} в системе наблюдается развитие только упруго-эластических деформаций, что отвечает участку I (рис. 1.6).

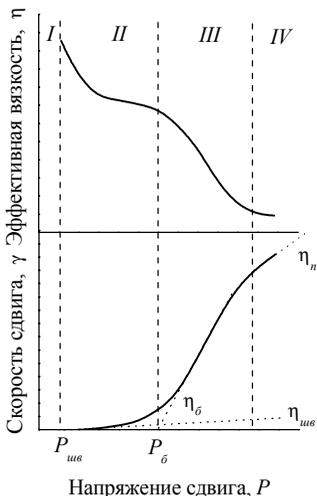


Рис. 1.6. Полные реологические кривые высококонцентрированных дисперсных систем

При превышении значения предельного напряжения сдвига P_{k1} наступает область медленного вязкопластического течения — ползучести по Шведову — в системе с практически неразрушенной структурой. Сдвиг, или пластическая деформация, осуществляется за счёт флуктуационного процесса разрушения и последующего восстановления коагуляционных контактов, который под действием приложенных извне напряжений приобретает направленность [79]. Такой механизм «ползучести» может быть рассмотрен по аналогии с представлениями о развитии пластических деформаций в

твёрдом теле по дислокационному механизму.

В результате броуновского движения частицы, объединённые в единую коагуляционную структуру, испытывают колебания относительно их положения в контактах. Вследствие тепловых флуктуаций некоторые контакты разрушаются, но при этом возникают контакты между частицами в других местах. В среднем число контактов в сформировавшейся структуре остаётся постоянным во времени и близким к максимальному. В отсутствие действия напряжения сдвига разрушение и восстановление контактов в любом сечении оказываются равновесными по всем направлениям. При приложении же внешнего поля напряжений разрушение и восстановление контактов приобретает направленность, и наблюдается медленный макроскопический сдвиг,

* Естественно, необходимо учитывать соотношение времени действия нагрузки и времени наблюдения, т.к. в системе протекают процессы релаксации, сопровождающиеся развитием пластических деформаций (см. выше).

то есть ползучесть. Ползучесть имеет место в некотором интервале значений напряжений сдвига, при которых практически сохраняется одинаковое и относительно небольшое число разрушаемых и восстанавливаемых контактов. Этот участок — область ползучести системы (по Шведову) — может быть описан моделью вязкопластического течения с малым предельным напряжением сдвига $P_{ув}$ и очень высокой дифференциальной вязкостью $\eta_{ув}$:

$$P - P_{ув} = \eta_{ув} \gamma, \quad (1.4)$$

где γ — скорость сдвига, с^{-1} .

Соответственно и переменная (эффективная) вязкость:

$$\eta_{эф} = \frac{P}{\gamma} = \eta_{ув} \frac{1}{1 - P_{ув}/P} \quad (1.5)$$

имеет на этом участке очень высокие значения. На реологической кривой (рис. 1.6) этому режиму соответствует участок *II*.

При достижении некоторой величины напряжения сдвига P_{σ} равновесие между разрушением и восстановлением контактов смещается в сторону разрушения и тем сильнее, чем выше значение P . Этой области течения с энергично разрушаемой структурой отвечает участок вязкопластического течения, который может быть описан моделью Бингама с существенно иными значениями параметров: относительно большим предельным напряжением сдвига P_{σ} и невысокой дифференциальной бингамовской вязкостью η_{σ} :

$$P - P_{\sigma} = \eta_{\sigma} \gamma. \quad (1.6)$$

Величина P_{σ} — бингамовское предельное напряжение сдвига, соответствующее началу интенсивного разрушения структуры, может рассматриваться как характеристика её прочности на сдвиг.

Смещение равновесия в сторону разрушения контактов приводит к падению эффективной вязкости

$$\eta_{эф} = \frac{P}{\gamma} = \eta_{\sigma} \frac{1}{1 - P_{\sigma}/P}, \quad (1.7)$$

(иногда на много порядков). На реологической кривой это участок *III* (рис. 1.6).

После полного разрушения структуры дисперсная система в условиях ламинарного течения проявляет свойства ньютоновской жидкости, вязкость которой η_n повышена, однако, по сравнению с вязкостью дисперсионной среды η в большей степени, чем это соответствует уравнению Эйнштейна*, поскольку частицы взаимодействуют. На рисунке 1.6 — участок *IV*. При последующем увеличении напряжения

сдвига наблюдается отклонение от уравнения Ньютона (1.2), связанное с возникновением турбулентности. Раннее появление турбулентного течения в некоторых случаях не позволяет реализоваться этому участку.

После снятия внешней нагрузки коагуляционные связи в результате броуновского движения частиц самопроизвольно восстанавливаются, а соответственно, и восстанавливаются прежние структурно-механические свойства системы, которыми она обладала ранее до приложения внешней нагрузки. Время, за которое система после полного разгрузки коагуляционной структуры полностью восстанавливает свои исходные свойства при снятии внешнего воздействия, называют периодом тиксотропии [79], а системы тиксотропными. Оба процесса: разрушение и восстановление коагуляционной структуры, — изучаются во времени, и кинетические закономерности здесь являются решающими [22, 23].

Итак, при внешнем нагружении систем, обладающих коагуляционной структурой (к которым, в частности, относятся формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов), в них в той или иной мере наблюдается развитие трёх видов деформаций: упругой (или быстрой эластической), эластической (или медленной эластической) и пластической. Первые две являются условно обратимыми, то есть после разгрузки практически исчезают (использование слов «условно» и «практически» связано с явлением релаксации, о котором говорилось выше). Пластические деформации являются необратимыми и после разгрузки не исчезают, сохраняя свои значения.

Механические свойства структурированных жидкостей можно описать следующими независимыми друг от друга константами [22, 23, 38].

Модуль упругости (или условно-мгновенный модуль) E_1 характеризует развитие упругих деформаций. Эти деформации развиваются при наложении внешней нагрузки и спадают после снятия последней со скоростью звука в данной среде. Модуль упругости рассчитывается в соответствии с законом Гука (1.1), который применительно к формовочным массам запишем в виде:

$$E_1 = P/\epsilon'_{yn}, \quad (1.8)$$

где E_1 — внешняя нагрузка, Па; ϵ'_{yn} — относительная упругая деформация, д.е.

Таким образом, размерность модуля упругости — единицы давления.

Модуль эластичности E_2 описывает развитие медленных эластических деформаций, которое по аналогии с законом Гука можно представить в виде:

* Уравнение Эйнштейна основывается на гидродинамическом подходе к анализу взаимодействия дисперсной и дисперсионных фаз без учёта молекулярных сил взаимодействия между частицами. На основании этого было предложено уравнение для определения вязкости суспензии $\eta = \eta_1(1 + 2,5\varphi)$, где η_1 — вязкость дисперсионной среды; φ — объёмная концентрация дисперсной фазы в дисперсионной среде.

$$E_2 = P/\epsilon'_{эл}, \quad (1.9)$$

где $\epsilon'_{эл}$ — относительная эластическая деформация, д.е.

Соответственно, размерность модуля эластичности — единицы давления.

В тех случаях, когда невозможно разграничить во времени быструю и медленную эластические деформации используют равновесный модуль

$$E = \frac{E_1 + E_2}{E_1 \cdot E_2}. \quad (1.10)$$

Условный статический предел текучести (или предельное напряжение сдвига) P_{k1} соответствует напряжению $P_{ув}$ в уравнении (1.4). При напряжении сдвига больше, чем P_{k1} начинается процесс течения с малой скоростью (ползучесть).

Динамический предел текучести P_{k2} соответствует началу режима течения с интенсивно разрушающейся структурой. Значение $P_{k2} > P_{k1}$.

Этим пределам текучести соответствует наибольшая пластическая (шведовская) вязкость η_1 и наименьшая пластическая (бингамовская) вязкость η_2 . Наибольшая пластическая вязкость определяется [22, 23]:

$$\eta_1 = \frac{P - P_{k1}}{d\epsilon'_{nl}/d\tau}, \quad (1.11)$$

а наименьшая пластическая вязкость:

$$\eta_2 = \frac{P - P_{k2}}{d\epsilon'_{nl}/d\tau}, \quad (1.12)$$

где ϵ'_{nl} — относительная пластическая деформация, д.е.; τ — время, с.

Переходными между η_1 и η_2 являются значения эффективной (структурной) вязкости, которая убывает с ростом напряжения (или градиента скорости) сдвига:

$$\eta_1 > \eta_{эф}(P) > \eta_2. \quad (1.13)$$

При помощи данных констант могут быть вычислены следующие структурно-механические характеристики.

Статическая пластичность (по Волоровичу) определяется как

$$Pc = P_{k1}/\eta_1 \quad (1.14)$$

и динамическая пластичность (по Волоровичу):

$$Pc_2 = P_{k2}/\eta_2. \quad (1.15)$$

Размерность этих величин — обратные секунды.

Если сопоставить Pc и Pc_2 с уравнением Ньютона (1.2), то становится понятен их физический смысл — скорость сдвига (или скорость развития необратимой относительной пластической деформации в единицу времени) при соответствующем напряжении сдвига P_{k1} или P_{k2} .

Период истинной (максвелловой) релаксации рассчитывается как

$$\Theta = \eta_1 / E, \quad (1.16)$$

где E — равновесный модуль, определяемый по уравнению (1.10).

Период упругого последствия (период ретардации):

$$\Theta_2 = \eta_2 / E_2. \quad (1.17)$$

Физический смысл этих величин рассмотрен выше.

Значение текучести определяется как обратная величина вязкости $1/\eta_p$, где η_i — вязкость в соответствующем режиме течения.

Эластичность системы

$$\lambda = \frac{E_2}{E_1 + E_2} \quad (1.18)$$

характеризует долю, приходящуюся на медленную упругость.

Данные константы и, соответственно, характеристики позволяют объяснить деформационное поведение структурированных упруго-пластичных систем, в частности, формовочных масс для экструзии. Однако в зависимости от условий или предъявляемых требований достаточно пользоваться не всеми, а только одним или несколькими параметрами.

Ориентироваться в числе независимых констант и рассчитанных на их основе характеристик, а также судить о деформационном процессе, протекающем в системе, позволяют механические модели. Последние совершенно условно, в качестве приближённой схемы, заменяют данную реальную систему последовательными и параллельными совокупностями идеальных элементов.

В литературе [23, 38, 78] подробно рассмотрены различные механические модели. В качестве идеальных используются тела Гука (подчиняющееся одноимённому закону деформирования идеально упругих тел), тела Ньютона (идеальная вязкая жидкость) и тела Сен-Венана (идеально пластичное тело). Все остальные модели получаются последовательно-параллельной комбинацией идеальных тел, среди которых необходимо отметить модель Бингама (тело Гука – [тело Ньютона / тело Сен-Венана]), модель Максвелла (тело Гука – тело Ньютона), Модель Кельвина (тело Гука / тело Ньютона), модель Шведова ([тело Максвелла / тело Сен-Венана] – тело Гука). В данном случае при описании моделей символ « \rightarrow » означает последовательное соединение моделей, а символ « $/$ » — параллельное.

Как показали многочисленные исследования [1, 6, 7, 16, 22, 23, 25, 27, 38, 40-42, 49, 50, 58-60] развитие деформационного процесса в формовочных массах для экструзии наиболее точно описывает модель Максвелла–Шведова и Кельвина (другое название — Маквелла–Бингама и Кельвина)*, графическое изображение которой представлено на рисунке 1.7.

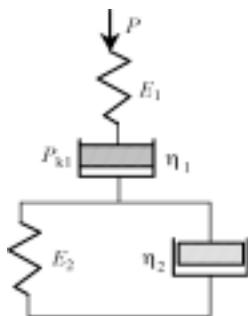


Рис. 1.7. Механическая модель Максвелла–Шведова и Кельвина

В данной модели истинно упругая деформация представлена пружиной с модулем упругости E_1 . С этим элементом последовательно соединён перфорированный поршень, погружённый в жидкость с вязкостью η_1 (тело Ньютона). Эта комбинация собственно и даёт релаксирующее тело Максвелла. Перфорированный поршень соприкасается со стенками цилиндра, что создаёт дополнительное трение, для преодоления которого необходи-

мо приложить усилие P_{k1} (тело Сен-Венана). Параллельно соединённые тело Гука с модулем упругости E_2 и тело Ньютона с вязкостью η_2 моделируют медленную упругость (эластичность) и упругое последствие, что даёт модель Кельвина.

Согласно уравнению модели Максвелла–Шведова и Кельвина при постоянной нагрузке P относительную деформацию ϵ' можно определить как [22, 23, 29, 38]

$$\epsilon' = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{E_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_2 \tau}{\eta_2}\right) \right] + \frac{P - P_{k1}}{\eta_1} \tau, \quad (1.19)$$

где τ — время действия нагрузки при $P = \text{const}$.

Из уравнения (1.19) следует, что (согласно уравнению модели Максвелла–Шведова и Кельвина) свойства исследуемой системы могут быть охарактеризованы следующими инвариантными константами: $E_1, E_2, \eta_1, \eta_2, P_{k1}$. Из этого же уравнения можно рассчитать значения деформаций: упругой (быстрой эластической)

$$\epsilon'_{yn} = P/E_1, \quad (1.20)$$

эластической (медленной эластической)

$$\epsilon'_{zn} = P/E_2 \quad (1.21)$$

* С нашей точки зрения, более корректно всё-таки название «Максвелла–Шведова и Кельвина».

и пластической

$$\varepsilon'_{nl} = \frac{P - P_{kl}}{\eta_1} \tau. \quad (1.22)$$

Как видно из уравнения (1.19) величина относительной суммарной деформации зависит (кроме, естественно, от свойств системы) от внешнего напряжения сдвига P и времени его действия τ . В работе С.П. Ничипоренко [80] для сравнительной оценки деформационных свойств систем предложена величина условного модуля деформаций $2 \cdot 10^4$ Па и времени 900 с. Этот приём позволяет привести развитие деформационного процесса к одному знаменателю и рассчитать долю развития каждого вида деформаций. Согласно С.П. Ничипоренко по величине развития деформаций системы можно разделить на шесть структурно-механических типов:

$$\begin{aligned} 0 & \text{ — } \varepsilon_{yn} > \varepsilon_{эл} > \varepsilon_{nl}, & \text{I} & \text{ — } \varepsilon_{эл} > \varepsilon_{yn} > \varepsilon_{nl}, & \text{II} & \text{ — } \varepsilon_{эл} > \varepsilon_{nl} > \varepsilon_{yn}, \\ \text{III} & \text{ — } \varepsilon_{yn} > \varepsilon_{nl} > \varepsilon_{эл}, & \text{IV} & \text{ — } \varepsilon_{nl} > \varepsilon_{yn} > \varepsilon_{эл}, & \text{V} & \text{ — } \varepsilon_{nl} > \varepsilon_{эл} > \varepsilon_{yn}, \end{aligned} \quad (1.23)$$

здесь под ε_{yn} , $\varepsilon_{эл}$, ε_{nl} имеется в виду соответствующая приведённая деформация, которая развивается в системе при действии нагрузок $P=2 \cdot 10^4$ Па за время $\tau = 900$ с.

Для удобства визуального восприятия также предложено представлять развитие деформаций в системе графически с помощью диаграммы, на которой каждый вид деформации (быстрой эластической, медленной эластической и пластической) представлен в процентах от суммарной деформации (рис. 1.8). Поясним некоторые точки на диаграмме. Углы равностороннего треугольника соответствуют развитию только данного вида деформаций, то есть левый нижний угол — 100 % упругих (быстрых эластических) деформаций, правый нижний угол — 100 % эластических (медленных эластических) деформаций, верхний угол — 100 % пластических деформаций. Пересечение высот треугольника со сторонами имеют смысл: точка A — упругая и эластическая деформации составляют по 50 %, пластическая — 0 %; точка B — упругая и пластическая деформации — по 50 %, эластическая — 0 %; точка C — эластическая и пластическая деформации — по 50 %, упругая — 0 %. Пересечение высот в центре диаграммы соответствует равенству всех видов деформаций $\varepsilon_{yn} = \varepsilon_{эл} = \varepsilon_{nl} = 33,3$ %.

Существуют и другие модели, описывающие деформационный процесс в реальных телах. Например, модель Шоффильда–Скот–Блэра [38]. Однако для практического применения более широкое распространение получила всё-таки модель Максвелла–Шведова и Кельвина.

Модель Максвелла–Шведова и Кельвина, особенно в привязке к значениям, рекомендуемым С.П. Ничипоренко [80], описывает свойства дисперсионных систем в области напряжений сдвига P_{kl} . Причём значение $2 \cdot 10^4$ Па, близкое к пластической прочности формовочных масс, отвечающей оптимальной формовочной влажности [59, 81]. То

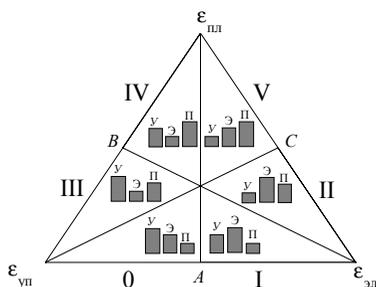


Рис. 1.8. Диаграмма развития деформаций. У, Э, П — относительная величина упругой, эластической и пластической деформаций соответственно

есть значения напряжений сдвига соответствуют тому состоянию, когда течение (причём в режиме ползучести) ещё только начинается, в то время как экструзионное формирование проходит при более высоких напряжениях сдвига [16, 25]. На рисунке

1.6 напряжения сдвига, соответствующие области экструзионного формирования, лежат вблизи границы участков II и III.

Таким образом, для более полной характеристики свойств формовочных масс для экструзии, в частности, катализаторов и сорбентов кроме показателей, рассчитанных по модели (1.19), необходимо использовать параметры, описывающие свойства систем в более широком диапазоне скоростей сдвига [16]. В качестве уравнения, описывающего поведение жидкостей в широком интервале скоростей сдвига можно использовать реологическое уравнение:

$$P = \eta_0 \dot{\gamma}^n, \quad (1.24)$$

где η_0 — константа консистенции, Па·с¹⁺ⁿ; n — индекс течения.

Если согласно закону Ньютона о вязком течении жидкости выражение (1.24) переписать в другом виде, то получим уравнение Оствальда [83, 84]:

$$\eta = \eta_0 \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (1.25)$$

Из уравнений (1.24) и (1.25) следует физический смысл индекса течения. Если $n = 1$, то жидкость подчиняется закону Ньютона, и чем больше значение индекса течения отличается от единицы, тем, соответственно, больше отклонения поведения жидкости от идеальной (ньютоновской) (рис. 1.9). При значении $n < 1$ с ростом напряжения или скорости сдвига эффективная вязкость уменьшается (иногда на несколько порядков). В случае, если $n > 1$, с увеличением напряжения или скорости сдвига, наоборот, вязкость увеличивается, и такая жидкость носит название дилатантной [85]. Отметим, что для реальных систем в процессе нагружения возможны различные проявления аномалий течения, то есть изменение вязкости в зависимости от напряжения или скорости сдвига [86, 87].

Дилатантный режим течения чаще всего встречается у систем, в которых структурные единицы имеют ярко выраженную анизотропию



Рис. 1.9. Реологические кривые при разных значениях индекса течения

[15, 23, 83, 86]. Сырьевые компоненты формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов, как правило, подвергаются измельчению [1, 3]. После такой механической

обработки частицы твёрдой фазы имеют форму шара или близкую к ней [41]. По этой причине дилатансия для этих систем не наблюдается [42, 50, 88].

Когда мы говорим о вязком течении (будь-то течение ньютоновских или неньютоновских жидкостей), то сам термин «вязкий» подразумевает наличие внутреннего трения в системе. Отсюда естественным образом вытекает, что для развития и поддержания течения, равно как и пластического деформирования требуется производство внешней работы, необходимой, по крайней мере, для преодоления сил внутреннего трения.

Эту необходимую внешнюю работу можно определить из реологических кривых. С этой целью обратимся к рисунку 1.10. Выше было показано, что при достижении определённого напряжения сдвига P_N система переходит в режим ньютоновского течения. Опустим из точки P_N перпендикуляр на ось ординат. В результате получим фигуру «N» (горизонтальная штриховка). Численное значение площади этой фигуры равно мощности, которую необходимо подвести к единице объёма системы, чтобы перевести её в режим ньютоновского течения (для краткости её называют «полной мощностью на течение») [16, 23]. Если

напряжение сдвига P на реологической кривой выражено в «Па», а скорость сдвига γ — «с⁻¹», то размерность N будет «Вт/м³».

Теперь проведём отрезок, соединяющий начало координат O и точку P_N . Тогда фигура «N» разобьётся на две (рис. 1.10). Треугольник $OP_N\gamma_N$ будет отвечать удельной мощ-

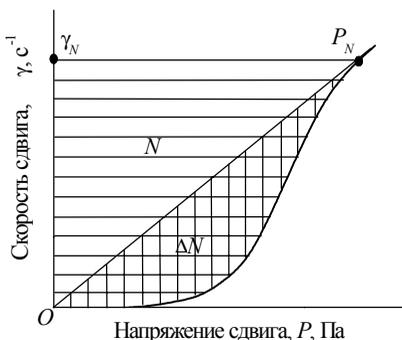


Рис. 1.10. К определению мощности на течение

ности для поддержания течения, если бы система была ньютоновской жидкостью. Фигура же « ΔN » (вертикальная штриховка) соответствует мощности, которая необходима только для разрушения коагуляционной структуры [23]. Размерность этих величин — «Вт/м³».

Таким образом, значения полной мощности на течение N и мощности на разрушение коагуляционной структуры ΔN могут служить как для описания реологического поведения систем в широком диапазоне скоростей сдвига, так и для характеристики их коагуляционной структуры, свойства которой собственно и определяют реологическое поведение.

Значения мощности, затрачиваемой на разрушение коагуляционной структуры, ΔN и индекса течения n тесно связаны между собой. Обратимся к рисунку 1.10. С увеличением значения ΔN отклонение реологической кривой от линейности будет возрастать, отклонение же от закона Ньютона (1.2) характеризует индекс течения. С другой стороны, ньютоновское течение наблюдается лишь в неструктурированных жидкостях. Если же мы говорим о прочности коагуляционной структуры, то это автоматически предполагает наличие в системе достаточно сильного взаимодействия между отдельными её элементами и, как следствие, отклонение от режима ньютоновского течения.

Таким образом, чем выше будет прочность коагуляционной структуры ΔN , тем меньше должно быть значение индекса течения n . Это подтверждается и экспериментальными данными, например, в дисперсной системе на основе оксида алюминия (рис. 1.11).

Согласно модели Максвелла–Шведова и Кельвина (1.19) поведение твёрдообразной структурированной дисперсной системы можно описать 5-ю независимыми константами: E_1 — модуль упругости; E_2 — модуль эластичности; P_{k1} — предельное напряжение сдвига; η_1 — наибольшая пластическая вязкость; η_2 — наименьшая пластическая вязкость. Недостаток этого уравнения заключается в следующем. Первые из упомянутых констант (E_1 , E_2 и P_{k1}) не зависят от внешних условий (в частности, напряжения сдвига). Наибольшая пластическая вязкость η_1 «привязана» к напряжению сдвига P_{k1} , что выражается в третьем слагаемом уравнения (1.19). С другой стороны, наименьшая пластическая вязкость η_2 в уравнении (1.19) не связана ни с каким внешним напряжением сдвига. Поскольку высококон-

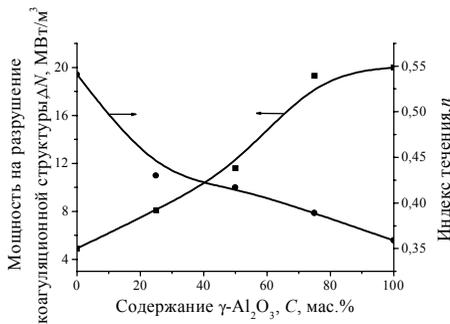


Рис. 1.11. Зависимости мощности на разрушение коагуляционной структуры и индекса течения от содержания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

центрированные дисперсные системы являются неньютоновскими жидкостями, то любое значение вязкости без указания величины внешнего воздействия (напряжение или скорость сдвига) по сути не имеет смысла. Коль скоро в модели Максвелла–Шведова и Кельвина для значения η_2 не приводится соответствующего напряжения сдвига, то эта константа в рассматриваемом случае хотя и является инвариантной, но её значение из опытных данных определить весьма затруднительно. Более того, имея абсолютные значения наибольшей пластической вязкости η_1 и наименьшей пластической вязкости η_2 , невозможно составить полную картину поведения дисперсной системы в условиях внешнего нагружения.

С другой стороны, реологические модели (1.24) и (1.25) описывают поведение ньютоновской жидкости во всем диапазоне напряжений или скоростей сдвига. То есть, к любому значению эффективной вязкости «привязано» определённое напряжение или скорость сдвига. Недостатком этих реологических моделей является то, что в них никоим образом не учитываются упруго-эластические свойства дисперсной системы, что характерно для модели Максвелла–Шведова и Кельвина (1.19).

Критический анализ обсуждаемых выше моделей поведения реальных дисперсных систем позволяет сделать вывод, что ни одна из них в полной мере не описывает поведение высококонцентрированных суспензий при приложении внешней нагрузки. Следовательно, для описания свойств формовочной массы для экструзии катализаторов и сорбентов необходимо использовать характеристики, полученные как по уравнению Максвелла–Шведова и Кельвина, так и параметры, рассчитанные по полной кривой течения. Судить о пригодности массы к экструзии необходимо по соответствию параметров оптимальным значениям.

В заключении этого раздела ещё раз заметим, что здесь представлены далеко не все реологические модели. Среди всего множества выбраны те, которые используются большинством авторов в своих исследованиях. Кроме того, рассчитанные по этим моделям параметры, как это было отмечено ещё М. Рейнером [17], не всегда отвечают истинным реологическим характеристикам, поскольку зачастую принимаются определённые допущения и идеализация. Однако они (модели) оказываются полезными, так как позволяют математически описать поведение систем в процессе течения (и пластическом деформировании, как частном случае течения) и тем самым перевести обсуждение свойств различных формовочных масс из плоскости «плохо — хорошо» в разряд количественных характеристик. А следовательно, накопив определённый фактологический материал, появляется возможность определить оптимальные значения этих параметров и разработать способы их достижения.

1.3. Основы реометрии

Одним из важных направлений реологии является экспериментальная реология, или реометрия. Её задачей является определение различных характеристик систем и материалов под действием внешней нагрузки с помощью специальных приборов и устройств [17, 28, 89]. Однако, прежде чем перейти к обзору методов реологических исследований, следует отметить, что большинство существующих приборов для измерения реологических свойств разработаны применительно к истинным растворам, органополимерным материалам и разбавленным суспензиям*. Это обстоятельство серьезно затрудняет реологические исследования формовочных масс, которые относятся к высококонцентрированным дисперсным системам, на что указывалось нами в работе [88]. В этой связи весьма печальным представляется тот факт, что приборы, разработанные в середине прошлого века не вызвали интереса в плане их усовершенствования у современных приборостроителей.

Реологические методы исследования можно разделить на интегральные, дающие возможность определить суммарный эффект течения, и дифференциальные, позволяющие наблюдать непосредственно деформации во времени в каждой точке дисперсной системы при её течении [28].

Приборы также подразделяют на приборы с однородным и неоднородным полем напряжений и деформаций [28]. Однородное поле напряжений достигается в образцах или пробах малого сечения при приложении к ним напряжений одного вида, а несоблюдение этих условий приводит к неоднородному полю напряжений и деформаций. К интегральным приборам с однородным полем напряжения относят ротационные вискозиметры и приборы с поступательным перемещением рабочего органа, а к приборам с неоднородным полем напряжений — капиллярные вискозиметры, приборы, основанные на методе колебаний (механических и электрических).

Существующие методы исследования реологических свойств можно также разделить по способу измерения [14, 28]. Ротационная вискозиметрия базируется на фиксации параметров вращения рабочего органа прибора, соприкасающегося с испытуемой системой. В основу методов капиллярной вискозиметрии положено измерение времени истечения материала через капилляр известного сечения. Принцип действия приборов с плоскопараллельным зазором заключается в измерении развития тангенциального смещения во времени. Пенетрометрические методы основаны на проникновении рабочего органа (конуса, иглы, штампа и т.п.) в исследуемую систему. Кроме того, существуют также маятниковые, вибрационные методы, методы, основанные на принципе растекания материала, вискозиметры с падающим или всплывающим шариком, основанные на законе Стокса.

* Взять хотя бы в качестве примера приборы известной немецкой фирмы «Brabender».

Зачастую весьма трудно разграничить области применения того или иного типа прибора для реологических исследований. Как показывает практика, это определяется как физико-химическими свойствами изучаемой системы, так и предпочтением конкретных исследователей к тому или иному методу измерения реологических свойств.

Пенетрометрические методы определения свойств формовочных масс с точки зрения аппаратурного оформления являются наиболее простыми.

Большое распространение среди приборов данного типа получил конический пластометр конструкции П.А. Ребиндера [16, 14, 23, 28, 40, 81, 90, 91]. Действие прибора основано на измерении глубины проникновения деформатора в виде конуса в исследуемую систему при фиксированной нагрузке [14, 23, 90, 91]. Принципиальная схема прибора представлена на рисунке 1.12. Задаваясь внешней нагрузкой F и измеряя глубину погружения конуса h можно рассчитать пластическую прочность испытываемой системы:

$$P_m = K_\alpha \cdot \frac{F}{h^2}, \quad (1.26)$$

где K_α — безразмерный, коэффициент, зависящий от угла при вершине конуса α ;

$$K_\alpha = \frac{\cos^2 \alpha/2 \cdot \operatorname{ctg}^2 \alpha/2}{\pi}.$$

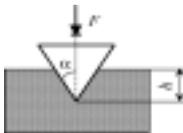


Рис. 1.12. Принцип действия конического пластометра конструкции П.А. Ребиндера

Пластическая прочность имеет смысл напряжения, после превышения которого в материале начинает развиваться пластическая деформация.

К пенетрометрическим методам относится также метод, основанный на вдавливании в испытываемую систему штампа при фиксированной нагрузке [28]. Наибольшее распространение получил штамп постоянного сечения [13, 14, 41] (рис. 1.13). При вдавливании штампа в материале развиваются деформации сжатия и сдвига. Характер развития деформаций в этом случае позволяет в известной степени смоделировать характер деформаций, которые испытывает формовочная масса в процессе экструзии.

Штамп погружается под действием строго регистрируемой нагрузки. Зависимость между нагрузкой и относительной деформацией может быть выражена уравнением [13]:

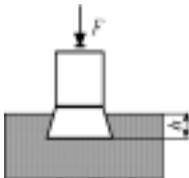


Рис. 1.13. Принцип действия прибора со штампом постоянного сечения

$$L\varepsilon' = \left(\frac{P + P_c}{P_s - P} \cdot \frac{P_s}{P_c} \right), \quad (1.27)$$

где ε' — относительная деформация, равная отношению абсолютной деформации h к толщине деформируемого слоя, принимаемой равной диаметру штампа, д.е.; L — коэффициент дислокаций, характеризующий изменение структуры массы в процессе деформации; P — давление на единицу площади штампа при испытании, Па; P_s — напряжение, разрушающее образец, Па; P_c — напряжение, соответствующее первоначальному уплотнению образца, Па.

Графически это уравнение описывается кривой на рисунке 1.14. Как видно из графика, в начале процесса, когда превалирует деформация сжатия, кривая имеет вогнутый участок. Затем, начиная со значения $P = P_m$, соответствующего точке M перегиба кривой, начинает преобладать деформация сдвига, что соответствует выпуклому участку графика, который при $P = P_s$ переходит в участок, параллельный оси деформаций. Это отвечает состоянию пластического течения материала (бесконечно большая деформация при постоянной нагрузке).

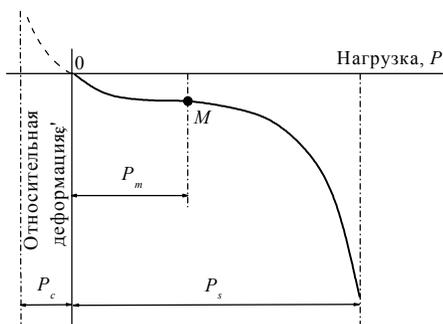


Рис. 1.14. Результат испытания со штампом постоянного сечения

Из анализа выражения (1.27) очевидно, что функция $P = P_m$ соответствует первоначальному уплотнению и в точке $P = P_s$ отвечает разрушению внутренней структуры массы. И, наконец, перегиб

графика в точке M

$$P = \frac{P_s - P_c}{2} = P_m, \quad (1.28)$$

будет соответствовать пределу сжатия массы в принятых условиях деформации (сжатие и сдвиг). Модуль деформации $E = dP/d\varepsilon'$ в данном случае достигает своего максимального значения. Графически он выражается наклоном касательной к оси деформаций.

Точка перегиба M отделяет участок преобладания сжатия от участка, на котором преобладает сдвиг.

Модуль деформации может быть выражен как

$$E = \frac{dP}{d\varepsilon'} = \frac{(P + P_c) \cdot (P_s - P)}{P_s + P_c} \cdot L \quad (1.29)$$

или, подставляя вместо P значение P_m из уравнения (1.28), можно написать

$$E = L \cdot \frac{P_s + P_c}{4}. \quad (1.30)$$

При предельном значении модуля сжатия E_c и модуля сдвига E_s было получено:

$$E_c = L \cdot (P_m + P_c), \quad (1.31)$$

$$E_s = L \cdot (P_s - P_m). \quad (1.32)$$

Для сравнительного определения формуемости масс по результатам испытания со штампом постоянного сечения был предложен эмпирический коэффициент R_ϕ , названный коэффициентом формуемости [13, 14]:

$$R_\phi = L \cdot \left(1 - \frac{E_s}{E_c}\right) \cdot 0,1. \quad (1.33)$$

Другим распространённым методом измерения свойств паст является метод, основанный на тангенциальном смещении пластинки, погружённой в исследуемую систему, при фиксированном усилии [28]. Большинство исследований свойств формовочных масс катализаторов и сорбентов в данных условиях нагружения проведены на пластометре конструкции Д.М. Толстого [1, 7, 16, 40-42, 49-52, 58-60, 92]. Принцип действия прибора представлен на рисунке 1.15 [23, 27, 90]. В результате измерений получают кривую развития деформаций во времени (рис. 1.16) [23, 27, 29, 90]. Как было отмечено в разделе 1.2, С.П. Ничипоренко [80] было предложено относить развитие деформаций ко времени $\tau_m = 900$ с. Тогда величина ϵ_m отвечает суммарной деформации. Кривая развития деформаций (рис. 1.16) выходит из точки, отвечающей величине ϵ_m (истинная упругая деформация распространяется со скоростью звука в данной среде). При дальнейшем действии внешней нагрузки наблюдается развитие медленной эластической и пластической* деформаций. Как было указано выше, развитие медленной эластической деформации довольно быстро (в сравнении со временем наблюдения) завершается, и далее наблюдается развитие только пласти-

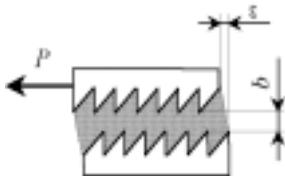


Рис. 1.15. Принцип действия пластометра конструкции Д.М. Толстого

* Естественно, при условии, что внешняя нагрузка превышает значение предельного напряжения сдвига.

ческих деформаций при $P = \text{const}$ [25, 29]. В таком случае развитие только пластических деформаций можно аппроксимировать прямой. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, даёт суммарную абсолютную быструю и медленную деформации. Соответственно, оставшийся отрезок отвечает пластической деформации, скорость развития которой выражают как

$$\dot{\epsilon}_{пл} = \frac{\epsilon_{пл}}{b \cdot \tau_m} \quad (1.34)$$

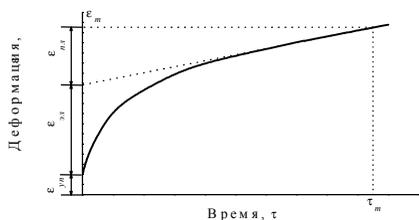


Рис. 1.16. Развитие деформаций во времени

Сняв кривые развития деформаций во времени при различных нагрузках и выделив соответствующие деформации, обрабатывают полученные данные в соответствии с моделью Максвелла – Шведова и

Кельвина (1.19) и рассчитывают характеристики паст по уравнениям (1.8-1.18) и (1.20-1.23).

Широкое распространение получили ротационные вискозиметры. Известна классификация вискозиметров на приборы с постоянной нагрузкой и с постоянной скоростью вращения [28]. В первом случае к одной из измерительных поверхностей прикладывается постоянный крутящий момент (нагрузка) и регистрируется скорость вращения. Во втором случае задаётся постоянная скорость вращения, а измеряется крутящий момент.

Ротационные вискозиметры различают также по форме измерительных поверхностей [14, 28, 89].

Большое распространение получили вискозиметры типа «цилиндр–цилиндр» (рис. 1.17, а). В зазоре между коаксиальными цилиндрами при вращении одного из них в массе развивается только деформация сдвига.

Приборы типа «диск–диск» отличаются резким изменением скорости сдвига в радиальном направлении. Высокая однородность поля скоростей сдвига достигается тогда, когда хотя бы одна из измерительных поверхностей имеет форму кольца (рис. 1.17, б).

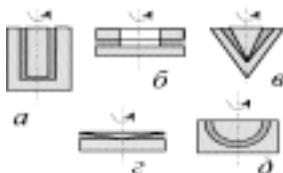


Рис. 1.17. Классификация ротационных вискозиметров по форме измерительных поверхностей: а — цилиндр–цилиндр; б — диск–кольцо; в — конус–конус; г — конус–диск; д — полусфера–полусфера

Вид деформации в приборах этого типа — сдвиг с одновременным незначительным сжатием.

При использовании в качестве измерительных поверхностей двух коаксиально расположенных конусов (рис. 1.17, *в*) в зазоре между ними В вискозиметрах «конус–диск» (рис. 1.17, *з*) вид деформации — сдвиг с одновременным сжатием в слое массы между горизонтальной плоскостью неподвижного диска и вращающегося конуса с большим углом раскрытия, равным $178...179^\circ$.

Использование ротационных полусфер (рис. 1.17, *д*) позволяет получить чистый сдвиг и течение в зазоре между полусферами, имеющими общий центр.

Результатом измерений на ротационных вискозиметрах является зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига, что даёт возможность легко рассчитать эффективную вязкость. Изменяя пределы измерений, можно получить полную реологическую кривую и пересчитать её в любые необходимые координаты. Кроме того, на ротационных вискозиметрах можно получать и другие реологические характеристики, например, период тиксотропии, сдвиговую прочность и т.д. [28, 89].

Для изучения свойств формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов наиболее приемлемыми являются вискозиметры типа «диск–конус» и «диск–кольцо». Это обусловлено тем, что формовочные массы, как было указано в предыдущих разделах, относятся к твёрдообразным вязко-пластичным жидкостям, которые, к тому же, имеют высокие значения предельного напряжения сдвига (выше 10^3 Па) [40–42] и прочную коагуляционную структуру [16, 42]. Всё это позволяет априори утверждать, что они (формовочные массы) будут иметь очень высокие значения эффективной вязкости, и это подтверждается многочисленными исследованиями. Вискозиметры же указанных типов как раз и позволяют работать в требуемом диапазоне. Так, например, для вискозиметра «Rheotest–2» с использованием конической насадки диапазон скоростей сдвига составляет $2...4680$ с⁻¹, что обеспечивает получение полной реологической кривой для формовочных масс. Другая причина предпочтительного использования насадки «диск–конус» — это одновременное развитие деформаций сжатия и сдвига, которые и наблюдаются в процессе экструзии [13, 14].

В капиллярных вискозиметрах измерения проводят путём регистрации параметров истечения материала через калиброванное отверстие [14, 28, 89]. При этом поле скоростей и напряжений сдвига является неоднородным [28].

Несмотря на исключительное разнообразие капиллярных вискозиметров, все они могут быть разбиты на две группы: постоянного давления и постоянного расхода. В первом случае истечение испытуемой системы через капилляр проходит при фиксированном давлении, а измеряемым параметром является скорость истечения (или объёмный расход). Во втором случае регистрируется давление, необходимое для поддержания заданного расхода. И в том, и в другом случае вязкость

рассчитывают, основываясь на уравнении Бернулли [93], комбинируя его с реологическими моделями.

Исследование истечения массы из насадки вискозиметра позволяет вычислить при данных давлении P_ϕ и расходе массы Q : скорость истечения v (м/с), градиент скорости (или скорость сдвига)

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi R^3}; \quad (1.35)$$

напряжение сдвига

$$P = \frac{P_\phi R}{2L}, \quad (1.36)$$

где R — радиус канала; L — длина канала.

Результаты опытов можно нанести на график в координатах $Q = f(P_\phi)$ или $\gamma = f(P)$. Наименьшая пластическая вязкость η_2 , условный динамический предел текучести P_{k2} и эффективная вязкость η вычисляется для прямолинейных участков кривых по формулам [90]:

$$\eta_2 = \frac{\pi R^4}{8LQ} \cdot (P_\phi - P_0), \quad (1.37)$$

$$P_{k2} = \frac{P_0 R}{2L}, \quad (1.38)$$

$$\eta = \frac{P_\phi \pi R^4}{8LQ}, \quad (1.39)$$

где P_0 — предельное давление начала истечения массы, Па.

Динамическая пластичность массы $Пс_2$ определяется по формуле (1.15).

Для получения полной реологической кривой в капиллярных вискозиметрах обоих типов необходимо производить повторные измерения при нескольких давлениях или скоростях истечения. В этой связи представляют интерес капиллярные вискозиметры серии АКВ, позволяющие в течение одного опыта определить реологическую кривую, так как они представляют собой вискозиметры переменного давления и расхода [89].

Между тем известно, что для дисперсных систем, обладающих аномальной вязкостью, измерение отдельных промежуточных значений при случайно выбранных градиентах скорости лишены физического смысла, и их (системы) необходимо характеризовать полной реологической кривой.

В работе [28] показано, что реологические кривые, полученные на ротационном и капиллярном вискозиметрах имеют отличия, которые особенно сильно проявляются в области высоких концентраций

твёрдой фазы (в частности, рабочих концентрациях формовочных масс). И по мнению Ю.Е. Пивинского, в случае высококонцентрированных суспензий данные по вискозиметру истечения могут быть приняты только в качестве условной оценки.

Другие методы измерения реологических свойств формовочных масс для экструзии применяются крайне редко.

Итак, несмотря на большое разнообразие методов измерения реологических свойств, их можно разделить на две группы по такому признаку, как величина скорости сдвига в процессе измерения.

Как следует из представленного выше краткого обзора методов измерения такие приборы как конический пластометр, штамп постоянного сечения, пластометр с параллельно-смещающейся пластинкой и им подобные работают при относительно низких скоростях сдвига, которые соответствуют напряжениям, лежащим в области предельного напряжения сдвига P_{kl} . То есть течение системы при условиях нагружения в этих приборах соответствует режиму течения с практически неразрушенной структурой. По этой причине данные, полученные на этих приборах, для удобства обсуждения будем условно называть структурно-механическими свойствами.

Другие классы приборов, например, ротационные и капиллярные вискозиметры, позволяють измерять свойства в очень широком диапазоне скоростей и напряжений сдвига вплоть до полного разрушения коагуляционной структуры. По этому признаку эти данные, также условно, в дальнейшем будем называть реологическими свойствами.

Ещё раз заметим, что такое деление на структурно-механические и реологические свойства является чисто условным. Один и тот же параметр в ряде случаев может быть получен на различных приборах, поскольку рабочие диапазоны измерений, как правило, пересекаются.

Итак, как было сказано выше, существует достаточно большое количество методик определения реологических свойств формовочных масс, основанных на различных принципах нагружения. В этой связи весьма интересным представляется вопрос о том, насколько близки значения параметров, имеющих одинаковый физический смысл, но полученных различными методами.

И прежде чем перейти к рассмотрению этого достаточно принципиального вопроса, следует отметить следующий момент, сложившийся в практических измерениях свойств формовочных масс: практически всегда один и тот же параметр формовочной массы, измеренный на разных приборах, имеет различное наименование. Безусловно, что это вносит определённый сумбур и неразбериху при обсуждении результатов, полученных разными авторами на приборах различной конструкции и, следовательно, обладающих различной приложенной внешней нагрузкой.

Поясним это следующим примером. Так, на коническом пластометре конструкции П.А. Ребиндера измеряется значение пластической прочности (уравнение 1.26), обозначаемое P_m . На штампе постоянного сечения в результате измерений рассчитывается напряжение предела сжатия (рис.1.14), которое, кстати, также

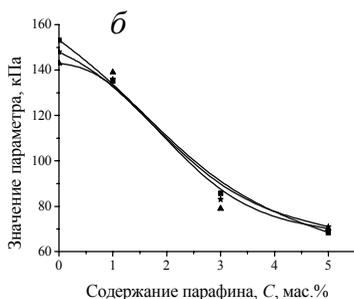


Рис. 1.18. Значения пластической прочности, напряжения предела сжатия, предельного напряжения сдвига от содержания парафина в формовочных массах на основе: а — $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{HNO}_3$; б — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3$

обозначается P_m . На пластометре с параллельно-смещающейся пластинкой из кривых развития деформаций во времени при различных внешних нагрузках определяется одна из основных констант в уравнении Максвелла – Шведова и Кельвина (1.19) предельное напряжение сдвига P_{kl} . Критический анализ всех этих величин, полученных на упомянутых выше приборах при различных способах нагружения формовочных масс, позволяет сделать следующий вывод: все эти параметры имеют один и тот же физический смысл, а именно, напряжение, при котором начинаются разви-

ваться необратимые пластические деформации, то есть начало течения с практически неразрушенной коагуляционной структурой (ползучесть по Шведову).

Для подтверждения означенного выше тезиса, были проведены комплексные исследования формовочных масс на основе гидраргиллита ($\text{Al}(\text{OH})_3$) и активного оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), диспергированных в присутствии различного количества парафина, а затем пептизированных 20 %-ной азотной кислотой. Экспериментальные данные, представленные на рисунке 1.18, свидетельствуют о том, что значения пластической прочности, напряжения предела сжатия и предельного напряжения сдвига имеют весьма близкие значения, лежащие в пределах погрешности приборов. Таким образом, можно утверждать, что это один и тот же параметр, а именно, напряжение, при котором начинается пластическое течение формовочных масс.

Хотя мы и пришли к выводу, что некоторые параметры дисперсных систем, получаемые различными методами, имеют одинаковый физический смысл, тем не менее в дальнейшем обсуждении будем придерживаться терминологии, принятой в литературе.

2. ЭКСТРУЗИОННОЕ ФОРМОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Экструзионное формование катализаторов и сорбентов, как было указано в главе 1, по своей сути является процессом течения пасты в экструдере. Возможность получения заданной формы экструдата, на наш взгляд, будет определяться тремя укрупнёнными критериями.

Во-первых, геометрия экструдера. Так, на рисунке 2.1 схематично представлены формы каналов экструдеров для получения продукта различного профиля. Как видно из этого рисунка, для получения цилиндров (простейшая форма гранул) паста, пройдя сечение большего диаметра, через конический переход в конечном итоге приобретает заданную форму в результате истечения через меньший диаметр фильеры. При экструзии колец на пути течения пасты встречается дополнительное «препятствие» в виде, например, креста (рис. 2.1, б). Экструзия же блоков сотовой структуры связана с ещё более сложным изменением режима течения. Сначала от одного диаметра к другому, далее разбиение общего потока на множество потоков, а затем переход этих потоков от цилиндрической формы к шелевой при слиянии в монолит (рис. 2.1, в). Таким образом, видно, что процесс течения формовочной массы в экструдере носит весьма сложный характер. Как известно из гидродинамики, изменение сечения канала ведёт к нарушению режима течения жидкости, что проявляется, в частности, в появлении застойных зон, возникновении турбулентности [94]. Эти явления могут существенным образом сказываться на качестве получаемого экструдата [95-97].

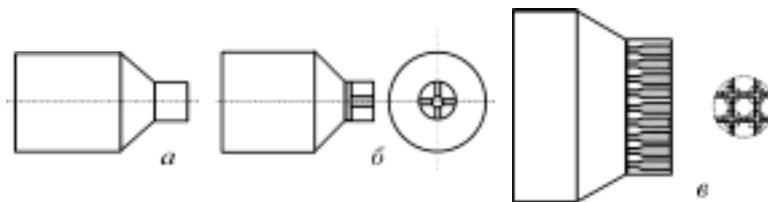


Рис. 2.1. Геометрия фильер для экструзии цилиндров (а), колец (б) и блоков сотовой структуры (в)

Второй фактор, влияющий на экструзию, — это материал самого экструдера и, в первую очередь, материал фильеры. Влияние этого фактора проявляется через когезивно-адгезионное взаимодействие в системе материал – формовочная масса. Так, в работах [98, 99] это явление оценивалось посредством коэффициента внешнего трения в паре катализаторная масса – конструкционный материал фильеры (на примере ванадиевых сернокислотных катализаторов и алюмооксидной катализаторной массы). На основании этих исследований сделан

вывод, что для успешного формования изделий заданной формы когезия пасты к материалу фильеры должна быть минимальна. В работе [10] для устранения нежелательного когезионного взаимодействия при экструзии блоков сотовой структуры, как один из способов, предложено введение масла в формирующие каналы фильеры.

Наконец, третий фактор, определяющий успех экструзии, — физико-химические (в частности, реологические) свойства формовочной массы. На наш взгляд, этот фактор является, пожалуй, самым важным. С чем это связано?

Во-первых, в процессе течения при переходе от одного сечения канала к другому резко изменяются внешние условия процесса (напряжение и скорость сдвига) [85, 94], что ведёт за собой изменение параметров пасты, в частности, её вязкости (см. гл. 1). Во-вторых, свойства формовочной массы во многом и будут определять характер адгезионно-когезионного взаимодействия с материалом фильеры.

2.1. Некоторые модельные представления об экструзии формовочных масс

В главе 1 было показано, что формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов относятся к твёрдообразным неньютоновским жидкостям. Следовательно, классические законы гидродинамики для описания течения этих систем не применимы по следующим причинам: во-первых, это весьма сложный характер зависимости вязкости от напряжения сдвига; во-вторых, пристеночное скольжение; в-третьих, релаксационные эффекты в процессе деформирования и течения пасты; в-четвёртых, неравномерное изменение плотности по сечению при переходе от одной формы канала к другой, что является следствием высокой концентрации твёрдой фазы. Для описания движения нелинейных жидкостей предложены различные математические модели [84, 94, 100]. Однако основной их недостаток заключается в том, что часть параметров, входящих в эти модели, зачастую невозможно измерить существующими методами для конкретной системы в заданных условиях. Это является одной из основных причин появления ряда полуэмпирических математических моделей для описания процесса экструзии.

Формовочная масса в фильере переменного диаметра движется с различными скоростями по сечению бруса. При этом внутренние напряжения в массе могут быть настолько велики, что отдельные слои массы могут срезаться и скользить по концентрически расположенным поверхностям, что резко понижает прочность изделий [25].

Следовательно, при экструзионном формовании допустимы два типа течения паст [25]:

- при первом типе сдвиг не распространяется на всё сечение потока массы, центральный его участок движется в виде стержня без признаков разрушения структуры;

— при втором — сдвиг распространяется по всему сечению массы, но нет среза и скопления слоёв друг относительно друга по концентрическим поверхностям.

Первому типу движения массы на реологической кривой (рис. 1.6) соответствует участок наибольшей пластической вязкости. Второй тип движения массы характеризуется течением массы с разрушающейся структурой (вблизи границы участков II и III на рис. 1.6).

В практике формования катализаторов и сорбентов наибольшее распространение получили экструдеры, в которых наблюдается второй тип течения массы [14, 25, 57]. Радиальное распределение скорости внутри канала при таком режиме течения можно описать уравнением [83, 84]:

$$V_r = V_0 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{n+1/n} \right], \quad (2.1)$$

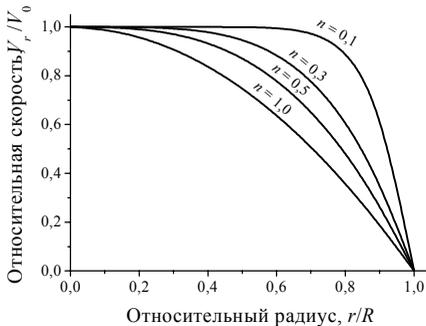
где V_r — скорость течения на расстоянии r от центральной оси канала, м/с; V_0 — скорость течения на оси канала при $r = 0$, м/с; R — радиус канала, м; n — индекс течения.

Соответственно объёмный расход массы с учётом уравнения (2.1) можно представить как

$$Q = \frac{n}{3n+1} \pi R \left(\frac{\Delta P R^3}{2\eta L} \right)^{1/n}, \quad (2.2)$$

где ΔP — разность давлений между входом и выходом канала, Па; η — эффективная вязкость, Па·с; L — длина канала, м.

Как видно из представленных уравнений наибольшее влияние на движение массы в канале (из параметров, характеризующих формовочную массу) будет оказывать индекс течения n , так как вязкость η можно представить в виде функциональной зависимости (1.24) или (1.25), куда входит индекс течения. На рисунке 2.2 представлены распределения скоростей в канале при различных значениях n , рассчитанные по уравнению (2.1). Хорошо видно, что при более низких значениях индекса течения наблюдается выравнивание скоростей в центре потока, и чем меньше n , тем



при различных значениях n , рассчитанные по уравнению (2.1). Хорошо видно, что при более низких значениях индекса течения наблюдается выравнивание скоростей в центре потока, и чем меньше n , тем

Рис. 2.2. Распределение скоростей течения в цилиндрическом канале в зависимости от индекса течения n

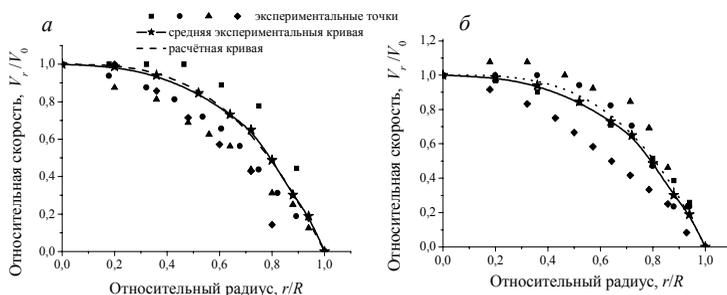


Рис. 2.3. Экспериментальное и расчётное распределение фронта потока в канале фильеры для формовочных масс: *a* — 50 мас.% каолина + 50 мас.% α - Al_2O_3 ($n = 0,501$); *б* — 25 мас.% каолина + 75 мас.% α - Al_2O_3 ($n = 0,447$)

больше «площадка» с практически одинаковыми скоростями. При гипотетическом $n \rightarrow \infty$ будет наблюдаться режим идеального вытеснения.

Применимость уравнения (2.1) для расчёта распределения скоростей в канале фильеры касательно формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов была проведена нами путём визуальных наблюдений. Как показывают экспериментальные данные (рис. 2.3), формовочная масса движется в канале без срезов, и наблюдается хорошая сходимость практических и расчётных данных. Полученные данные хорошо согласуются с данными, представленными в работе [13], применительно к строительной керамике. На основании этого можно утверждать, уравнение (2.1) применимо для расчёта распределения скоростей по радиусу для катализаторных масс.

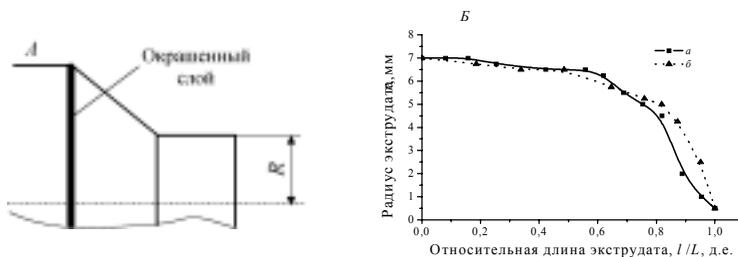


Рис. 2.4. Схема расположения окрашенного слоя перед экструзией (*A*) и профиль отклика этого слоя по длине экструдата (*Б*). Состав формовочных масс соответствует рис. 2.3

Таблица 2.1

Формулы для расчёта скорости сдвига и перепада давления в каналах [101]

Форма канала	Скорость сдвига, c^{-1}	Перепад давления, Па
Цилиндрическая	$\frac{3n+1}{n} \cdot \frac{V}{\pi R^2 c}$	$\frac{2P(l+mR)}{R}$
Коническая	$\frac{3n+1}{n} \cdot \frac{(R_1^2 + R_2^2)V}{\pi R_1^2 R_2^2 c}$	$\frac{2P(l+mR_{\bar{n}0})}{R_{\bar{n}0}}$
Прямоугольная	$\frac{2(2n+1)}{n} \cdot \frac{V}{(h+b)hc}$	$\frac{2P(l+mh)(b+h)}{b+h}$
Щелевая	$\frac{2(2n+1)}{n} \cdot \frac{V}{bhc}$	$\frac{2P(l+mh)(b+h)}{h}$
Кольцевая, $h = R_2 - R_1$	$\frac{2n+1}{n} \cdot \frac{V}{\pi R_{\bar{n}0} hc}$	$\frac{2P(l+mh)}{h}$
Трапецидальная, $b_{cp} = (b_1 + b_2)/2$	$\frac{2(2n+1)}{n} \cdot \frac{V}{(b_{cp} + h)hc}$	$\frac{2P(l+mh)(b+h)}{bh}$

Здесь: R — радиус канала, м; l — длина канала, м; b и h — ширина и глубина прямоугольного канала, м; c — число параллельных каналов на расчетном участке; n — индекс течения; V — объёмный расход, m^3/c ; P — напряжение сдвига, Па; m — входовой поправочный коэффициент (принимается для тех участков, где имеется резкий переход от одного сечения канала к другому или поворот канала на 90°), значение m находят обычно экспериментально или из литературных данных.

Были также проведены визуальные исследования течения в канале переменного сечения (рис. 2.4, а). Как показали наблюдения (рис. 2.4, б), сначала из формирующего канала выходит центральная область массы, причём характер изменения профиля соответствует паузейлевскому распределению скоростей. Отметим также, что масса движется в фильтре без срезов.

Индекс течения входит также и в расчётные формулы скоростей сдвига в каналах различной формы (табл. 2.1). Из данных таблицы видно, что значение индекса течения существенным образом влияет на процесс течения неньютоновских жидкостей.

В модель для расчёта процесса экструзии В.С. Фадеевой [14] было положено, что напряжение P_0 , создаваемое шнеком, расходуется только на собственно процесс формования без учёта потерь в самой машине. Это напряжение складывается из напряжения, затрачиваемого на деформацию пасты в формирующем канале, и напряжение, затрачиваемое на преодоление сил внешнего трения пасты о стенки формирующего

канала при продвижении её к выходному сечению. Первая составляющая определяется реологическими свойствами формовочных масс, вторая — конструкцией и материалом фильеры. Таким образом, была получена зависимость:

$$P_0 = K_f f P_l + P_l \mu A, \quad (2.3)$$

где P_0 — напряжение на входе в формующий канал (или данное звено) и направленное вдоль оси формователя, Па; K_f — коэффициент формы, учитывающий деформацию пасты в данном звене и равный отношению площади входного сечения в звено S_0 к площади выходного сечения S ; f — коэффициент внутреннего трения пасты; P_l — предельно допустимое для данной пасты напряжение в данных условиях деформации, при котором не происходит нарушения её структуры, а структура изделия близка к заданной, Па; μ — коэффициент трения пасты о стенки формующего канала при нормальном к этой поверх-

ности напряжения ξP_l ; $A = \cos \beta + \frac{\sin \beta}{\xi}$ — коэффициент, учитывающий влияние конусности формующего канала или данного звена при угле наклона его стенок к оси прессы β . Угол β условно принимается равным для всех стенок канала или звена, так как входное сечение в звено S_0 заменяется равновеликим круглым сечением; для звена l задаётся конструктивно, а выходное сечение звена S_1 принимается круглым и равновеликим по площади либо живому сечению изделия (если рассчитывается весь канал или мундштук), либо выходному сечению данного звена; ξ — коэффициент бокового давления формируемой пасты.

При экструзии изделий сложной формы необходимо учитывать ещё такие факторы как:

- а) весьма развитую поверхность экструдата по сравнению с поверхностью пасты в формирующем канале;
- б) возросшую роль величины бокового сопротивления в общем сопротивлении формирующего канала.

С учётом сказанного выражение (2.3) примет вид:

$$P_0 = P_f f K_v + I P_f \mu A, \quad (2.4)$$

где P_0 — напряжение, которое должен создавать нагнетатель (поршень или шнек) на входе в формующий канал, Па; f — коэффициент внутреннего трения пасты; $K_v = V_0/V_1$ — коэффициент обжатия, характеризующий объёмную деформацию пасты в данном звене V_0 к условному объёму, который она могла бы занимать, если бы площадь сечения была одинакова с площадью сечения выхода V_1 , то есть если бы паста продвигалась по звену, как по трубе с диаметром, равным диаметру выходного сечения звена; деформация в этом случае наблюдалась бы только в пристеночном слое за счёт сил поверхностного трения; I — коэффициент характеризующий работу образования новой поверхности и равный отношению поверхности пасты в звене к поверхности погоняжного изделия, обладающего тем же объёмом;

$A = \cos \beta + \frac{\sin \beta}{\xi}$ — коэффициент, учитывающий роль лобового сопро-

тивления в потерях на трение для звена с наклоном стенок (или при условной конусности) под углом β . Коэффициент A получают путём интегрирования по длине конусного участка с открытым концом.

При выводе уравнения для расчёта процесса экструзии J. Bridgwater и сотр. [102, 103] исходили из посылки, что общее давление складывается из давления в зоне нагнетания (зона, где находится поршень или шнек) и давления в зоне продавливания (собственно формирующий канал). В результате было получено следующее полуэмпирическое выражение:

$$P = P_1 + P_2 = (\sigma_0 + \alpha V_{cp}) \ln \left(\frac{S_0}{S} \right) + \frac{2L}{R} (\tau_R + aV_{cp}), \quad (2.5)$$

где P_1 — давление в зоне нагнетания, Па; P_2 — давление в зоне продавливания, Па; V_{cp} — средняя скорость течения пасты в формирующем канале, м/с; S_0 — площадь сечения гильзы экструдера, м²; S — площадь сечения формирующего канала фильеры, м²; L — длина формирующего канала фильеры, м; R — радиус формирующего канала фильеры, м; σ_0 — напряжение текучести на входе в канал фильеры, Па; α — фактор развития скорости; a — доля пристеночного скольжения от средней скорости течения катализаторной пасты; τ_R — напряжение сдвига у стенки формирующего канала, Па.

Зависимость (2.5) была выведена J. Bridgwater с применением баланса сил, действующих на пасту при её течении из сечения большего диаметра в сечение с меньшим диаметром, то есть при течении паст в поршневом экструдере.

Первый член уравнения (2.5) P_1 аналогичен параметру, используемому в описании экструзии металла и волочения, который применяется для получения проволоки. В данном случае предполагается течение пластического типа, которое имеет место в расплавленных полимерах и пластических пастах. Для паст, содержащих глину или глинозём, найдено, что $\alpha V \ll \sigma_0$, и выражение для P_1 в таком случае не зависит от скорости течения экструдата.

Второе слагаемое уравнения (2.5) P_2 состоит из двух частей, первая из которых включает параметр τ_R (пристеночное напряжение сдвига, необходимое для установления движения). Вторая часть содержит произведение aV , которое отражает сдвиг в тонком слое жидкости, следующим за стенкой.

Уравнение (2.5) получено в предположении пренебрежения пристеночным трением в сечениях цилиндрической гильзы и в сечении, сходящемся к каналу фильеры. Это предположение в достаточной мере подтверждается экспериментальными результатами [104-114].

В работе [115] выражение (2.5) было модифицировано с учётом реологического уравнения (1.24):

$$P = (\sigma_0 + \alpha V_{cp}^n) \ln \left(\frac{S_0}{S} \right) + \frac{2\eta_0 L}{R} \left(V_{cp} (1-a) \frac{3n+1}{nR} \right)^n, \quad (2.6)$$

где n — индекс течения; η_0 — константа консистенции, Па·с ^{$n+1$} ; остальные обозначения соответствуют уравнению (2.5).

В работе [116] для описания процесса течения неньютоновской жидкости использована модифицированная модель Вайта – Метцнера (White – Metzner), которая может быть представлена следующими уравнениями:

$$\underline{\tau} + \lambda (II_D) \overset{\nabla}{\underline{\tau}} = \eta (II_D) \underline{D}, \quad (2.7)$$

$$\eta (II_D) = \frac{\eta_0}{\left[1 + (K_1 \sqrt{2 \cdot II_D})^a \right]^{(1-n)/a}}, \quad (2.8)$$

$$\eta (II_D) = \frac{\eta_0}{\left[1 + (K_1 \sqrt{2 \cdot II_D})^a \right]^{(1-n)/a}}, \quad (2.9)$$

где \underline{D} — тензор скорости деформаций; II_D — тензор второй производной скорости деформаций; $\underline{\tau}$ — тензор напряжений; $\overset{\nabla}{\underline{\tau}}$ — производная по времени; $\lambda (II_D)$ — время релаксации деформаций; $\eta (II_D)$ — эффективная вязкость для соответствующей скорости развития деформаций; η_0 — средняя ньютоновская вязкость; $\lambda_0, K_1, K_2, n, a$ — константы.

Одно из преимуществ этой модели в сходимости решений системы дифференциальных уравнений (2.7-2.9).

В работе [117] для анализа течения нелинейных жидкостей были использованы модели Когсвелла (Cogswell), Биндина (Binding) и Гибсона (Gibson).

Параметры потока в модели Когсвелла получены из предположения локальной минимизации градиента напряжения сдвига и соответствуют ньютоновской жидкости. Уравнение для нормального напряжения в модели Когсвелла имеет вид:

$$\sigma = \frac{3}{8} (n+1) \eta_{ENT} \dot{\gamma}_{app}, \quad (2.10)$$

где $\dot{\gamma}_{app}$ — «приложенная» скорость сдвига; h_{ENT} — «выходная» вязкость.

Скорость развития деформаций:

$$\dot{\epsilon} = \frac{4}{3(n+1)} \cdot \frac{\eta \dot{\gamma}_{app}}{\eta_{ENT}}, \quad (2.11)$$

где η — средняя вязкость, определяемая как отношение напряжения сдвига к скорости сдвига.

«Прилагаемую» скорость сдвига можно определить из выражения:

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3}, \quad (2.12)$$

где Q — объёмный расход через фильеру; R — радиус фильеры; n — определяется из выражения

$$n = \frac{d \log(\eta)}{d \log(\dot{\gamma}_{app})} - 1. \quad (2.13)$$

По сравнению с моделью Когсвелла модель Биндина является более точной, поскольку в ней учитывается вязкая диссипация энергии в процессе течения и введена поправка Вайсенберга – Рабиновича (Weissenberg – Rabinovich). В соответствии с этой моделью скорость развития деформаций в центре потока представляется следующим уравнением:

$$\dot{\epsilon} = \frac{(3n+1)(1+k^2)}{3k^2(1+n)^2} \cdot \frac{\eta \dot{\gamma}_{app}}{\eta_{ENT}} \cdot \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^n, \quad (2.14)$$

а нормальное напряжение сдвига:

$$\sigma_E = \frac{2^{k-1} \cdot 3k(1+n)^2}{(3n+1) \cdot (1+k)^2} \cdot \frac{\eta_{ENT} \dot{\gamma}_{app}}{I_{nk}}, \quad (2.15)$$

где I_{nk} — интеграл, определяемый как

$$I_{nk} = \int_0^1 \left\{ \text{abs} \left[2 - \left(\frac{3n+1}{n} \right) \zeta^{(1+n)/n} \right] \right\}^{k+1} \zeta \cdot d\zeta. \quad (2.16)$$

Параметр k может быть рассчитан по следующему уравнению:

$$k = \frac{t}{1+n-t}, \quad (2.17)$$

где t — параметр, определяемый как

$$t = \frac{d \log(\eta_{ENT})}{d \log(\dot{\gamma}_{app})} - 1. \quad (2.18)$$

Если, $n \in (0; 1)$ то уравнение (2.16) принимает следующий вид:

$$I_{nk} = \frac{n \left[(1+n)/n \right]^{k+1}}{2n + (1+n) \cdot (k+1)}. \quad (2.19)$$

В модели Гибсона предполагается, что в процессе экструзии через фильеру отсутствуют зоны рециркуляции потока. В соответствии с этой моделью выражение для скорости развития деформаций имеет следующий вид:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_{app} \sin(\alpha) \cdot [1 + \cos(\alpha)], \quad (2.20)$$

а нормальное напряжение сдвига:

$$\sigma_E = \frac{\bar{\eta}_{ENT} \dot{\gamma}_{app}}{(2/3k') [1 - (R/R_b)^{3k'}] + \left(I(k, \alpha) / [\sin(\alpha) \cdot (1 + \cos(\alpha))]^n \right)}, \quad (2.21)$$

где R_b — радиус экструдера по поршню; α — угол между переходом от диаметра поршня к диаметру фильеры; $I(k, \alpha)$ — выражение, определяемое как

$$I(k, \alpha) = \int_0^\alpha [1 + \cos(\beta)]^{k'-1} [\sin(\beta)]^{k'+1} d\beta. \quad (2.22)$$

В уравнении (2.21) значение вязкости $\bar{\eta}_{ENT}$ может быть рассчитано по уравнению

$$\bar{\eta}_{ENT} = \eta_{ENT} - \frac{2\eta [\sin(\alpha)]^{3n} [1 - (R/R_b)^{3n}]}{3n(\pi/2)^{3n+1}} \cdot \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^n. \quad (2.23)$$

Параметр k' определяется как

$$k' = \frac{d \log(\bar{\eta}_{ENT})}{d \log(\dot{\gamma}_{app})} - 1. \quad (2.24)$$

В работах [118-121] разработана математическая модель течения нелинейной жидкости в цилиндрическом канале. Здесь вводится функция потока ψ , которая определяется системой

$$\begin{cases} u = -1/r \cdot \partial\psi/\partial z \\ w = 1/r \cdot \partial\psi/\partial r \end{cases}, \quad (2.25)$$

где u — составляющая скорости потока вдоль радиуса канала r ; w — составляющая скорости потока вдоль оси канала z .

Координата ψ изменяется от 0 при $r = 0$, до некоторого значения Ψ^* при $r = R$ ($0 \leq \psi \leq \Psi^*$).

Кроме того, используется другая безразмерная координата x , изменяющаяся вдоль линии потока ($0 \leq \xi \leq L/R$, где L — длина канала, R — радиус канала), и координата ϑ . Тогда получаем компоненты напряжения в координатах (ψ, ϑ, ξ) $\tau_{\vartheta\vartheta}$, $\tau_{\psi\psi}$, $\tau_{\xi\xi}$, $\tau_{\psi\xi}$, которые в отличие от ψ и ξ являются зависимыми переменными. Существует соот-

ношение ортогональности между r и z :

$$\frac{1}{h_\psi^2} \cdot \frac{\partial r}{\partial \psi} \cdot \frac{\partial z}{\partial \psi} + \frac{1}{h_\xi^2} \cdot \frac{\partial r}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial z}{\partial \xi} = 0, \quad (2.26)$$

где $h_\psi = \sqrt{(\partial r / \partial \psi)^2 + (\partial z / \partial \psi)^2}$, $h_\xi = \sqrt{(\partial r / \partial \xi)^2 + (\partial z / \partial \xi)^2}$, $h\vartheta = r$.

С учётом введённых обозначений в координатах (ψ, ϑ, ξ) уравнение моментов Коши примет вид:

$$\frac{1}{h_\psi} \cdot \frac{\partial P}{\partial \psi} = \frac{1}{h_\psi h_\xi h_\vartheta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \psi} (h_\xi h_\vartheta \tau_{\psi\psi}) + \frac{\partial}{\partial \xi} (h_\psi h_\vartheta \tau_{\psi\xi}) - \tau_{\xi\xi} h_\vartheta \frac{\partial h_\xi}{\partial \psi} - \tau_{\vartheta\vartheta} h_\xi \frac{\partial h_\vartheta}{\partial \psi} + \tau_{\psi\xi} h_\vartheta \frac{\partial h_\psi}{\partial \xi} \right\}, \quad (2.27a)$$

$$\frac{1}{h_\xi} \cdot \frac{\partial P}{\partial \xi} = \frac{1}{h_\psi h_\xi h_\vartheta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} (h_\psi h_\vartheta \tau_{\xi\xi}) + \frac{\partial}{\partial \psi} (h_\xi h_\vartheta \tau_{\psi\xi}) - \tau_{\psi\psi} h_\vartheta \frac{\partial h_\psi}{\partial \xi} - \tau_{\vartheta\vartheta} h_\psi \frac{\partial h_\vartheta}{\partial \xi} + \tau_{\psi\xi} h_\vartheta \frac{\partial h_\xi}{\partial \psi} \right\}, \quad (2.27б)$$

где P — напряжение сдвига (Па).

Уравнения для напряжений τ в координатах (ψ, ϑ, ξ) можно представить как

$$We \left\{ \frac{v_\xi}{h_\xi} \cdot \frac{\partial \tau_{\psi\psi}}{\partial \xi} - \frac{2\tau_{\psi\psi} v_\xi}{h_\psi h_\xi} \cdot \frac{\partial h_\psi}{\partial \xi} \right\} + \tau_{\psi\psi} = \frac{2v_\xi}{h_\psi h_\xi} \cdot \frac{\partial h_\psi}{\partial \xi}, \quad (2.28a)$$

$$We \left\{ \frac{v_\xi}{h_\xi} \cdot \frac{\partial \tau_{\vartheta\vartheta}}{\partial \xi} - \frac{2\tau_{\vartheta\vartheta} v_\xi}{h_\vartheta h_\xi} \cdot \frac{\partial h_\vartheta}{\partial \xi} \right\} + \tau_{\vartheta\vartheta} = \frac{2v_\xi}{h_\vartheta h_\xi} \cdot \frac{\partial h_\vartheta}{\partial \xi}, \quad (2.28б)$$

$$We \left\{ \frac{v_\xi}{h_\xi} \cdot \frac{\partial \tau_{\xi\xi}}{\partial \xi} + \frac{2\tau_{\psi\xi} v_\xi}{h_\psi h_\xi} \cdot \frac{\partial h_\xi}{\partial \psi} - \frac{2\tau_{\psi\xi}}{h_\psi} \cdot \frac{\partial v_\xi}{\partial \psi} - \frac{2\tau_{\xi\xi}}{h_\xi} \cdot \frac{\partial v_\xi}{\partial \xi} \right\} + \tau_{\xi\xi} = \frac{2}{h_\xi} \cdot \frac{\partial v_\xi}{\partial \xi}, \quad (2.28в)$$

$$We \left\{ \frac{v_{\xi}}{h_{\xi}} \cdot \frac{\partial \tau_{\psi\xi}}{\partial \xi} + \frac{\tau_{\psi\psi} v_{\xi}}{h_{\psi} h_{\xi}} \cdot \frac{\partial h_{\xi}}{\partial \psi} + \frac{\tau_{\psi\xi} v_{\xi}}{h_{\psi} h_{\xi}} \cdot \frac{\partial h_{\psi}}{\partial \xi} - \frac{\tau_{\psi\psi}}{h_{\psi}} \cdot \frac{\partial v_{\xi}}{\partial \psi} \right\} + \tau_{\psi\xi} =$$

$$= \frac{1}{h_{\xi}} \cdot \frac{\partial v_{\xi}}{\partial \psi} - \frac{v_{\xi}}{h_{\psi} h_{\xi}} \cdot \frac{\partial h_{\xi}}{\partial \psi}, \quad (2.28z)$$

где v_{ξ} — скорость, связанная с координатами r и z соотношением $v_{\xi} = 1/(rh_{\xi}^2)$; We — критерий Вайсенберга (Weissenberg).

Критерий Вайсенберга рассчитывается по уравнению

$$We = \frac{\Theta w_0}{R}, \quad (2.29)$$

где Θ — период релаксации, с; R — радиус канала, м; w_0 — скорость вдоль оси канала при $r = 0$, м/с.

Скорость w_0 можно рассчитать как

$$w_0 = kR^2/4\eta, \quad (2.30)$$

где η — эффективная вязкость (Па·с); $k = \frac{P(z+l) - P(z)}{l}$ — градиент давления (Па/м).

Видно, что предложенные модели учитывают многие параметры массы и характеристики канала, в котором движется система. Однако, на наш взгляд, применение представленных моделей в инженерных расчётах вызовет серьёзные затруднения, связанные с чисто математическими проблемами при решении систем дифференциальных уравнений.

Как указывалось выше, в процессе экструзии сечение, через которое движется масса, может изменяться несколько раз по мере прохождения формовочной машины. Так, при вхождении массы в канал фильеры происходит нарушение характера течения в результате изменения формы и размера канала. Для выравнивания возмущений и установления ламинарного режима течения формовочной массе необходимо пройти некоторое критическое расстояние, которое для жидкостей с существенными релаксационными эффектами может быть записано в виде [84]:

$$l_{cr} = \frac{C\Theta Q}{\pi R^2}, \quad (2.31)$$

где C — константа, характеризующая пределы установления стационарного течения; Θ — период релаксации, с; Q — объёмный расход, определяемый по уравнению (2.2), м³/с; R — радиус канала, м.

И в заключении данного раздела следует заострить внимание на критерии Вайсенберга. Общеизвестный критерий Рейнольдса используется для описания процесса течения и включает в себя параметры, характеризующие как свойства системы (плотность и вязкость), так и

условия течения (скорость и диаметр):

$$Re = vD\rho/\eta, \quad (2.32)$$

где v — линейная скорость, м/с; D — диаметр канала, м; ρ — плотность, кг/м³; η — эффективная вязкость, Па·с.

Этот критерий надёжно работает, когда мы имеем дело с ньютоновскими жидкостями, то есть $\eta = \text{const}$. Формовочные массы, как это указывалось неоднократно, являются нелинейными жидкостями, то есть вязкость существенно зависит от напряжения сдвига. Мало того, в работах [102-108] было показано, что по мере прохождения массы по каналу фильеры напряжение сдвига уменьшается (не говоря уже об изменениях напряжения сдвига по всему экструдеру). Следовательно, изменяется и вязкость формовочной массы, причём, если напряжение сдвига убывает линейно, то увеличение вязкости имеет сложную функциональную зависимость от напряжения сдвига. Таким образом, критерий Рейнольдса для описания процесса экструзии применить весьма и весьма проблематично.

Применительно к практическим оценкам процесса экструзии критерий Вайсенберга [в отличие от уравнения (2.29)] можно записать в несколько иной форме [84]:

$$We = \frac{\Theta v}{R}, \quad (2.33)$$

где Θ — период релаксации, с; R — радиус канала, м; v — скорость экструзии, м/с.

Кроме этого критерия можно также использовать критерий Дебора (Deborah) [120]:

$$De = We \cdot \frac{R}{L}, \quad (2.34)$$

где L — длина канала, м.

Хотя эти критерии и не являются альтернативой критерию Re , тем не менее, они также связывают условия экструзии (скорость и размеры фильеры) и свойства формовочной массы (период релаксации). Важное преимущество критериев We и De перед критерием Re в том, что параметр, характеризующий свойства массы (Q), не зависит от условий формирования и может быть определён однозначно. В этом разрезе, на наш взгляд, критерии Вайсенберга и Дебора могут оказаться весьма полезными при выборе оптимальных условий экструзии (в частности, скорости) для конкретной формовочной массы и заданной геометрии фильеры.

2.2. Требования к формовочным массам для экструзии

Из теории реологии следует, что для полного описания свойств формовочных масс необходим достаточно большой набор самых различных параметров (это могут быть значения вязкости в определённых режимах, пластичность, эластичность, период релаксации, индекс течения, критерий формования и т.д.). Эти параметры, как правило, напрямую связаны с другими характеристиками массы. Как показывает опыт работы с самыми разнообразными системами, зачастую важно не абсолютное значение тех или иных величин, а их соотношение с другими параметрами формовочной массы. В качестве примеров здесь можно привести период релаксации, который является отношением наибольшей пластической вязкости и равновесного модуля, соотношение различных видов деформаций, где само название указывает на относительность величин. Таким образом, необходимо определить, во-первых, какие параметры формовочной массы можно выделить в качестве критерия формуемости и, естественно, какие значения этих критериев являются оптимальными для экструзии катализаторов и сорбентов заданной геометрической формы. Априори можно утверждать, что диапазон оптимальных значений будет существенно различаться для получения, например, цилиндрических гранул и блоков сотовой структуры. В последнем случае требования к формовочным массам будут более жёсткие.

Каким требованиям должна отвечать формовочная масса? Здесь можно выделить следующие критерии:

1) в массе должны достаточно легко развиваться пластические деформации; другими словами, масса должна в процессе продавливания через фильеру в точности принять заданную форму;

2) после выхода из фильеры экструдат должен сохранить приданную форму без видимых дефектов (например, сминания) и быть пригодным для проведения последующих технологических операций (транспортировка, провяливание, сушка и т.д.);

3) сформованное изделие не должно иметь макродефектов, снижающих его механическую прочность и ухудшающих товарный вид готовых катализаторов и сорбентов;

4) в процессе сушки и прокаливания (последнее часто необходимо для получения необходимой прочности или фазового состава катализаторов и сорбентов) не должны возникать дефекты такие, как искривление экструдата, его растрескивание, которое очень часто возникает при прокаливании в результате фазовых переходов, связанных с изменением объёма элементарной ячейки и, соответственно, линейной усадкой (например, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и протекания твёрдофазных реакций (например, дегидратация гидроксидов или алюмосиликатов, синтез новых соединений), что также сопровождается усадкой изделий* .

Перечисленные выше требования тесно взаимосвязаны между собой и, в тоже время, являются противоречивыми. Возьмём, к примеру, прочность коагуляционной структуры. Для того, чтобы формовочная масса в процессе экструзии принимала заданную форму, величину этого параметра желательно иметь небольшой, поскольку требуется гораздо меньшее внешнее напряжение и, как следствие, меньшие затраты энергии для формовки изделия. В то же время после выхода из фильеры масса, обладающая недостаточно прочной коагуляционной структурой, легко деформируется под действием собственного веса, что, естественно, недопустимо. Другой аспект проблемы экструзионного формования заключается в том, что при прохождении массы через формовочную машину она подвергается воздействию довольно значительных внешних механических напряжений, создаваемых шнеком или поршнем. Поскольку все формовочные массы, как было показано в главе 1, являются неньютоновскими жидкостями, то под действием внешних усилий могут резко изменяться реологические свойства, в частности, эффективная вязкость. И здесь вопрос заключается в том, что даже если формовочная масса изначально обладала прочной коагуляционной структурой (которая в процессе экструзии в той или мере разрушается) насколько быстро эта первоначальная структура восстанавливается, чтобы обеспечить сохранность полученной формы экструдата на выходе из фильеры.

Эти немногочисленные примеры показывают, насколько сложна и многогранна проблема оптимизации свойств формовочных масс.

Прежде чем перейти к вопросам оптимизации свойств формовочных масс, рассмотрим, какие видимые дефекты могут наблюдаться в готовом изделии и причины их возникновения.

В работе В.С. Фадеевой [13] (а также ряда других авторов [122-124]) выделяются следующие пороки формования, которые изображены на рисунке 2.5. К ним относятся:

- прямая трещина в центре экструдата (рис. 2.5, *a*);
- S-образная трещина, делящая экструдат пополам (рис. 2.5, *б*);
- малая S-образная трещина в центре экструдата (рис. 2.5, *в*);
- эллипсоидные трещины по сечению экструдата («свилы») (рис. 2.5, *г*);
- нарушение поверхности экструдата («драконов зуб») (рис. 2.5, *д*);
- расслоение по всему объёму массы (рис. 2.5, *е*).

Указанные пороки могут быть объяснены следующими особенностями формования.

1. Неравномерность распределения массы шнековым нагнетателем способствует созданию неравноплотной структуры массы по сечению канала пресса, в результате которой более уплотнённая зона её в центре имеет меньшую усадку, чем менее уплотнённая средняя зона; это созда-

* Эти проблемы связаны, во-первых, с процессами сушки изделий (в частности, подбора режима сушки), во-вторых, с физико-химическими особенностями протекания реакций в твёрдом теле. В данной работе упомянутые вопросы будут затронуты лишь частично.



Рис. 2.5. Дефекты экструдатов: *a* — прямая трещина в центре бруса; *б* — S-образная трещина в центре экструдата; *в* — малая S-образная трещина в центре экструдата; *г* — эллипсоидные трещины по сечению экструдата («свиль»); *д* — нарушение поверхности экструдата («драконов зуб»); *е* — расслоение по всему объему массы

ёт условия для разрыва сформованного изделия в процессе сушки по границе этих зон. Тогда в изделии будут появляться эллипсоидные трещины (рис. 2.5, *г*), а большая разница в уплотнении массы пристенного слоя и остального объёма массы может способствовать образованию «драконова зуба» (рис. 2.5, *д*). Крайним случаем этого нарушения при сочетании неравноплотности с большим трением по стенкам фильеры может быть формирование сложнопрофильных изделий (например, звёздочки) без углов.

Указанные нарушения будут тем больше, чем больше абсолютное значение усадок для данной формовочной массы и чем меньше, разумеется, её внутренне сцепление.

Указанные нарушения будут тем больше, чем больше абсолютное значение усадок для данной формовочной массы и чем меньше, разумеется, её внутренне сцепление.

2. Наслаивание «заполированных» элементов массы шнековым нагнетателем приводит к образованию внутри массы поверхностей раздела («заполированных слоёв»), поступающих в фильеру по траектории, повторяющей форму витка шнека. Это приводит к созданию в массе ослабленных участков и расслоению её по этим поверхностям. В зависимости от конкретных условий формования экструдат в результате этого явления может иметь различные пороки: эллипсоидные и S-образные трещины в центре (при малом обжатию после шнека); большую S-образную трещину, делящую изделие пополам в случае сильной пульсации при нагнетании массы в формующую часть экструдера (в отдельных случаях участок такой трещины может иметь вид прямой трещины); малую S-образную трещину в центре экструдата (в случае, если местное перенапряжение бруса совпало с наличием в нём поверхности раздела. Существование этих поверхностей усиливает возможность любого нарушения сплошности массы, если только оно по направлению совпадает с направлением хотя бы части этой поверхности. Влияние таких поверхностей на структуру экструдата особенно сильно сказывается при формовании его из масс с большим содержанием коллоидных фракций, что способствует увеличению толщины «заполированного» слоя.

3. Трение массы о стенки фильеры [125, 126]:

- а) увеличивает напряжение сдвига в любом объёме массы в фильере, что усугубляет возможность получения дефектов, связанных с

ослаблением отдельных её областей по поверхностям сдвига и наслаивания этих слоёв, как то: «свиль» (рис. 2.5, з), «драконов зуб» (рис. 2.5, д) и пр.;

- б) увеличивает напряжение в плоскости, перпендикулярной большому сечению формируемой массы (стремится разорвать массу по малому сечению). Это усугубляет возможность получения в изделии всех видов нарушения сплошности по малому сечению, а именно, любой трещины в центре (рис. 2.5, а, б, в).

4. Пульсация при нагнетании массы шнеком в формирующую часть фильеры увеличивает возможность получения всех видов дефектов нарушения сплошности массы по малому её сечению.

Влияние пульсации особенно сильно сказывается при малом сопротивлении массы срезу по принудительной плоскости, а также в случае ослабления поверхности, на которой действуют силы, вызывающие пульсацию, например, при наличии поверхности раздела в зоне действия этих сил при большом внешнем трении [13, 125, 126].

5. Сопротивление формирующей части фильеры. Всякое увеличение общей поверхности трения формирующего канала пресса, удлинение его, увеличение количества кернов, неудачная конструкция кернов и кернодержателей* и пр., то есть всё, что ведёт к увеличению давления на массу в головке фильеры, может способствовать созданию в ней слоистой структуры за счёт превышения значения критической нагрузки для данной массы (рис. 2.5, е).

Теперь перейдём непосредственно к определению оптимальных свойств паст. И начнём с такого важного параметра, как влажность формовочных масс.

В разделе 1.1 была подробно рассмотрена потенциальная кривая взаимодействия двух частиц дисперсной фазы. Там же было отмечено, что на этой кривой имеется два энергетических минимума, в которых фиксируются частицы дисперсной системы. Кроме того, были даны модельные представления о состояниях дисперсионной среды (в частности, воды).

Обратимся к зависимости пластической прочности P_m от содержания твёрдой фазы на примере суспензии на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2.6).

На зависимости $P_m = f(C_{\text{ме.ф.}})$ имеются две точки перегиба, соответствующие критическим концентрациям структурообразования. Первая точка (концентрация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \sim 53 \text{ мас.}\%$) отвечает образованию слабых коагуляционных контактов с фиксацией частиц во втором потенциальном минимуме (см. рис. 1.1) [60]. В этом случае в системе присутствует только кинетически связанная вода (адсорбционная, осмотическая и капиллярная), причём количество этой воды является для данной системы максимальным, и дальнейшее повышение влажности (что равнозначно уменьшению концентрации твёрдой фазы) приведёт к появлению кинетически свободной воды.

Рассмотрим, какое значение имеет эта критическая концентрация для экструзионной технологии. Известно, что при получении формо-

* Особенно это актуально для фильер для блоков сотовой структуры (см. рис. 2.1, в).

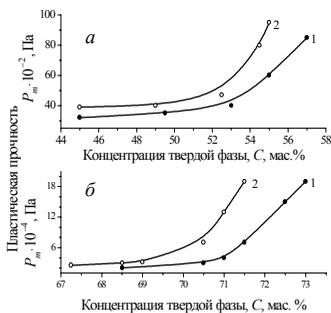


Рис. 2.6. Зависимость пластической прочности от содержания твёрдой фазы в суспензиях на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 1 — без ПАВ; 2 — содержание поливинилового спирта, мг/г: а — 3, б — 6

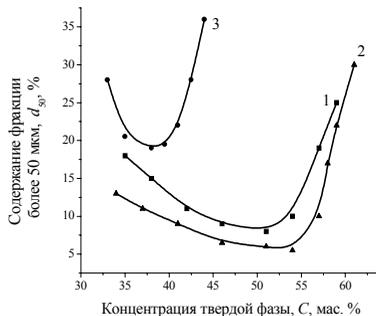


Рис. 2.7. Зависимость содержания частиц диаметром более 50 мкм от концентрации твёрдой фазы при измельчении в дезинтеграторе с импеллером в 2 %-м растворе поливинилового спирта. 1 — ZnO; 2 — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 3 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

ванных катализаторов и сорбентов очень часто используется предварительное диспергирование исходного сырья [40], и при этом применяют как сухое, так и мокрое (чаще всего в водной среде) измельчение. В данном случае нас интересует второе. На рисунке 2.7 представлено содержание крупной фракции в суспензиях в зависимости от концентрации твёрдой фазы после диспергирования. На всех кривых наблюдаются минимумы, то есть случаи, когда измельчение наиболее эффективно. Для суспензии на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ этот минимум приходится на концентрацию примерно 52 мас.%. Если сравнить эту величину с концентрацией образования малопрочной коагуляционной структуры (рис. 2.6), то становится ясно, что оптимальной концентрацией для проведения процесса мокрого измельчения является концентрация фиксации частиц во втором энергетическом минимуме. Отметим, что эта оптимальная концентрация будет существенно зависеть от природы твёрдой фазы. Так, для суспензии на основе ZnO эта величина составляет ~ 50 мас.%, а для суспензии на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — приблизительно 38 мас.%. Это, прежде всего, связано с характером взаимодействия в системе твёрдая фаза – жидкость, в частности, с физико-химическими свойствами поверхности частиц твёрдой фазы, которые играют определяющую роль в образовании адсорбционного и осмотического слоёв вокруг частицы. Другой важный фактор, определяющий количество связанной воды, — это величина удельной поверхности дисперсной фазы.

Другой перегиб на кривых $P_m = f(C_{\text{м.ф.}})$ (рис. 2.6, б) отвечает фиксации частиц твёрдой фазы в первом энергетическом минимуме [40, 60, 81], то есть образованию прочной коагуляционной структуры. В этом случае в системе присутствует только адсорбционно связанная

вода [23]. На зависимостях пластической прочности от концентрации твёрдой фазы можно условно выделить два прямолинейных участка. Первый более крутой отвечает тому состоянию системы, когда количества воды недостаточно для образования адсорбционного слоя, который бы полностью покрывал всю поверхность частиц. В результате этого возможны непосредственные контакты между частицами твёрдой фазы, что, собственно, и обуславливает довольно высокие значения пластической прочности. Второй пологий участок отвечает тому состоянию суспензии, когда в ней кроме адсорбционной воды появляется осмотическая и капиллярная, а также, возможно, и иммобилизованная. Следовательно, этот перегиб на зависимости пластической прочности от содержания твёрдой фазы отвечает тому состоянию системы, когда все частицы полностью покрыты адсорбционным слоем, и в тоже время отсутствуют другие формы воды [23, 60, 82].

Как показали экспериментальные исследования [81], значение оптимальной формовочной влажности лежит на крутой ветви непосредственно вблизи точки перегиба, то есть когда образуется прочная коагуляционная структура, и частицы твёрдой фазы практически полностью покрыты адсорбционным слоем. Недостаток дисперсионной среды ведёт к хрупкому разрушению экструдата, а её избыток — к излишней текучести и невозможности сохранить форму изделия после выхода из фильеры. Для суспензии на основе α - Fe_2O_3 это значение составляет примерно 70 мас.%, что соответствует влажности 30 мас.%

Оптимальная формовочная влажность существенным образом зависит от физико-химических свойств поверхности частиц, а именно, от лиофильности и адсорбционной способности, а также величины удельной поверхности дисперсной фазы. Немаловажное значение играют и химические свойства дисперсионной среды. Этот тезис проиллюстрирован на рисунке 2.8. Так, для носителя катализатора ГИАП-3 (Al_2O_3 – 20%-я азотная кислота) оптимальная формовочная влажность составляет 22...23 мас.%, в то же время для системы Al_2O_3 – водный раствор поливинилового спирта это значение увеличивается до 28...29 мас.%. Для серопоглотителя ГИАП-ПС (ZnO – вода) оптимальная формовочная влажность будет составлять порядка 31...32 мас.%, а для

катализатора ИК-1-6 (SiO_2 – H_2SO_4 – V_2O_5) — примерно 37...38 мас.%.
 На значение оптимальной формовочной влажности также оказывает влияние тип до-

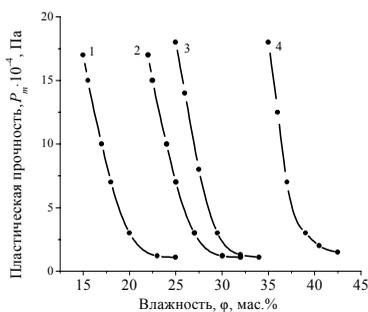


Рис. 2.8. Зависимость пластической прочности формовочных масс от влажности: 1 — носитель ГИАП-3; 2 — носитель на основе глинозёма с добавкой поливинилового спирта; 3 — серопоглотитель ГИАП-ПС; 4 — катализатор ИК-1-6

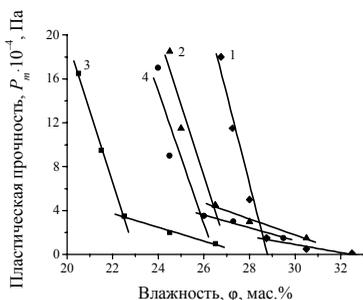


Рис. 2.9. Зависимость пластической прочности суспензий на основе TiO_2 от влажности. Добавки ПАВ: 1 — поливиниловый спирт; 2 — полиэтиленоксид; 3 — метилцеллюлоза; 4 — карбоксиметилцеллюлоза

бавки ПАВ [59, 127]. На рисунке 2.9 приведены зависимости пластической прочности формовочных масс на основе диоксида титана от влажности. Хорошо видно, что при введении в суспензию различных

ПАВ оптимальная формовочная влажность существенно изменяется и для представленных систем лежит в диапазоне 22...29 мас.%. Это связано с тем, что молекулы ПАВ участвуют в образовании коагуляционной структуры, и адсорбционный слой на поверхности частиц твёрдой фазы кроме молекул воды будет содержать молекулы ПАВ. В свою очередь адсорбированные молекулы ПАВ существенным образом изменяют физико-химические свойства поверхности частиц, что естественным образом повлечёт за собой количественные изменения в содержании воды в адсорбционном слое.

Кроме определения оптимальной формовочной влажности по методу конического пластометра существует методика с использованием капиллярного вискозиметра [30]. Как видно из представленных в таблице 2.2 данных, оба метода дают примерно одни и те же результаты. Следовательно, определение оптимальной формовочной влажности можно вести по любой из указанных методик. Однако метод вдавливания конуса является более экспрессным, особенно в случае, когда мы имеем дело с одной и той же системой, и основная задача состоит в том, чтобы проконтролировать влажность полученной массы. В указанном методе на основе предварительных измерений контроль легко реализуется по глубине погружения конуса при заданной внешней нагрузке.

Как видно из рисунков 2.6, 2.8 и 2.9, процесс определения оптимальной формовочной массы довольно трудоёмок. В работе [128] зависимость пластической прочности от влажности описывается уравнением:

$$\lg P_m = a\varphi + b, \quad (2.35)$$

где φ — влажность, мас.%; a и b — постоянные.

В данном виде эта функция представляет собой уравнение прямой, то есть для определения постоянных a и b достаточно иметь две экспериментальные точки. Оптимальную формовочную влажность предложено [128] рассчитывать по уравнению:

$$\varphi_f = (a \ln 10)^{-1} + W_p, \quad (2.36)$$

Таблица 2.2

Значения оптимальной формовочной влажности катализаторных масс на стадии экструзии

Система	Оптимальная влажность, мас.%	
	по методу конического пластометра	по методу капиллярного вискозиметра
ГИАП-ПС	29,5	30,1
СТК-1-5	27,6	27,0
ГИАП-943н	36,4	35,9
ГИАП-3	21,4	22,0
ИК-1-6	39,2	39,0
Поглотитель фтористых соединений	36,1	35,7

где $W_p = (2,2780 - b)/a$ — значение влажности предела раскатывания, мас. %.

Для контроля процесса формования на экструдерах изделий из высоконаполненных паст необходим показатель, уязвляющий давление формования P_ϕ с параметрами, характеризующими свойства формовочных масс. Такой показатель формуемости паст при экструзии предложен в работах В.С. Фадеевой [13, 14] и назван коэффициентом формуемости. Этот коэффициент определяется по результатам испытания на штампе постоянного сечения (раздел 1.3) и рассчитывается по формуле (1.33). Так как экструзия всегда происходит на участке пластического сдвига, то, очевидно, что давление P_ϕ также должно находиться на этом участке. Предложено [13] это давление описывать по приближённой формуле:

$$P_\phi = \frac{P_s - P_m}{2} + P_c \quad (2.37)$$

Тогда выражение (1.33) для коэффициента формуемости можно переписать в виде:

$$R_\phi = L \cdot \left(1 - \frac{P_s - P_f}{P_f + P_c} \right) \cdot 0,1 \quad (2.38)$$

Как видно из уравнений (1.33) и (2.38), метод определения коэффициента R_ϕ основывается на следующем [14]:

- 1) деформация пасты в рабочей части прибора должна быть подобна деформации пасты в формирующем канале, а именно, сжатие плюс сдвиг;
- 2) за лучшие условия деформации пасты принимается равенство

модулей сжатия и сдвига ($E_c = E_s$), что соответствует максимальной изотропии структуры.

Следовательно, числитель дроби в выражении (2.38) соответствует участку деформации сдвига (при выбранном P_ϕ), а знаменатель — предельному её сжатию. Можно принять, например, что P_ϕ , отвечающее значению $R_\phi = \pm 0,5$, оптимально. Это будет соответствовать участку графика напряжение – деформация (см. рис. 1.13), на котором паста после деформации будет обладать изотропной структурой. По значению R_ϕ , определённому для каких-либо конкретных условий, пасты можно условно разделить следующим образом (табл. 2.3).

Таблица 2.3
Деление формовочных масс по формуемости [14]

Категория паст по формуемости	Значения R_ϕ	Характеристика формуемости пасты в экструдере
Класс Ф	$\pm 0,5$	Хорошая
Класс С	$< \pm 1$	Средняя
Класс П	$> \pm 1$	Плохая

Большие отрицательные значения R_ϕ свидетельствуют о том, что приложенное напряжение для данной пасты недостаточно: низка температура, много инертного наполнителя (отошающей добавки) или мало пластификатора. Напряжение формования можно повысить за счёт скорости питания экструдера, увеличения сопротивления формующего канала, изменения реологических свойств пасты и, в пределах возможного, понижения температуры процесса.

Большие положительные значения R_ϕ показывают, что паста обладает излишней пластичностью для данного напряжения формования: велика температура, много пластификатора, мало инертного наполнителя. Следует либо изменить характеристики самой пасты, либо снизить напряжение формования за счёт изменения скорости питания экструдера, уменьшения сопротивления звеньев формующего канала или введения большего количества отошающей добавки.

Для формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов вышеуказанный метод определения оптимальных свойств был применён в работах [7, 40, 41, 70, 129] на системах на основе оксидов цинка, алюминия, кальция, а также их соединений. Было установлено, что критерий формуемости R_ϕ может быть использован (хотя и ограниченно, о чём речь пойдёт ниже) для характеристики пригодности к экструзии не только керамических, но и других паст. Достоинство этого метода заключается в том, что сам процесс испытания массы на штампе постоянного сечения занимает достаточно мало времени. Временной фактор при исследовании свойств формовочных масс имеет особое значение, когда мы имеем дело с системами, которые быстро кристаллизуются в водной среде (гидравлическое твердение). К таким

системам относятся, например, катализаторы и сорбенты, в состав которых входят алюминаты кальция (высокоглинозёмистый цемент) или натрия, период индукции (время начала образования кристаллизационных связей) у которых составляет менее одного часа.

Однако при всех достоинствах метода вдавливания штампа постоянного сечения и расчёта по этим результатам критерия формуемости R_{ϕ} , как показателя, определяющего пригодность массы к экструзии, он не является универсальным и имеет ряд недостатков. Так, нами были получены формовочные массы на основе метатитановой кислоты (H_2TiO_3) и глинозёма (Al_2O_3), которые имели критерий формуемости 2,58 и 1,55, то есть согласно классификации, данной в таблице 2.3, эти массы по формуемости относятся к категории «плохая». Тем не менее, из указанных масс были сформованы блоки сотовой структуры, не говоря уже о более простых формах (цилиндр, кольцо). Это вполне объяснимо, если более детально проанализировать сам метод определения свойств паст с использованием штампа постоянного сечения.

Серьёзным недостатком этого метода является то, что в расчёт всех параметров (раздел 1.3) не входит такой важный показатель, как скорость развития деформаций (или скорость сдвига). Другими словами, все измерения проводятся в статических условиях, хотя и при внешних нагрузках, качественно соответствующих нагрузкам в экструдере. В разделе 1.2. было показано, что свойства формовочных масс существенным образом зависят от скорости развития деформаций*. С другой стороны, в обсуждаемом методе ни коим образом не учитываются релаксационные эффекты, имеющие место в пастах, которые, кстати говоря, так же как и скорость сдвига, связаны с временным фактором. Более того, критерий формуемости является эмпирической величиной. Для его теоретического обоснования не предлагается никакой математической модели. Таким образом, критерий формуемости R_{ϕ} не может рассматриваться как абсолютный показатель пригодности массы к экструзионному формованию.

Другим критерием пригодности формовочных масс к экструзии служит соотношение различных видов деформаций (быстрых и медленных эластических и пластических деформаций). Следует заметить, что этот показатель является одним из самых популярных у различных авторов, о чём говорит большое количество работ, посвящённых формованию, где используется этот критерий. Вот лишь некоторые из них [1, 6, 16, 22, 25, 40-42, 49, 50, 58-60, 92, 130]. Однако до настоящего времени не существует единого мнения, какое соотношение деформаций оптимально, другими словами, к какому структурно-механическому типу должна принадлежать формовочная масса.

Так, например, в работах [1, 25] для экструзии рекомендуются формовочные массы, принадлежащие к I-му и особенно ко II-му структурно-механическим типам, то есть с преобладанием медленных эластических деформаций. Преимущественное развитие быстрых эластических

* Взять ту же эффективную вязкость, которая в зависимости от скорости сдвига может изменяться на несколько порядков.

ких деформаций (0-й и III-й структурно-механические типы) приводит к хрупкому разрушению экструдата, а массы со значительным развитием пластических деформаций (IV-й и V-й структурно-механические типы) проявляют (по мнению этих авторов) склонность к пластическому разрушению, в частности, свилеобразованию [25].

Выбор в качестве оптимального преимущественное развитие медленных эластических деформаций был произведён на основе исследования структурно-механических свойств керамических масс, по которым были определены оптимальные значения эластичности ($\lambda = 0,6 \dots 0,65$), пластичности ($Pc = (2,0 \dots 2,5) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$), периода релаксации ($\Theta = 1200 \dots 1400 \text{ с}$) [25]. В этой же работе было установлено, что этим требованиям отвечают массы, принадлежащие именно к I-му и II-му структурно-механическим типам. Здесь стоит заметить, что оценка формуемости массы только по структурно-механическим характеристикам является не совсем корректной, на что указано нами в работе [16].

В работах [40, 41, 131] для успешной экструзии предпочтение отдаётся формовочным массам с равномерным развитием всех видов деформаций и конкретно какие-либо структурно-механические типы не выделяются.

Попробуем более подробно разобраться в этой проблеме. С этой целью рассмотрим процесс экструзионного формования катализаторных масс, относящихся к различным структурно-механическим типам. Так, паста ZnO, полученная с использованием в качестве связующего водного раствора карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), относится к IV-му структурно-механическому типу с преобладанием пластических деформаций 75,6 %. Паста железохромового катализатора принадлежит к 0-му структурно-механическому типу и характеризуется преобладанием быстрых эластических деформаций 65,4 %. Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3$, в свою очередь, относится к I-му структурно-механическому типу с преимущественным развитием медленных эластических деформаций 73,8 % [132].

Исследованиями установлено, что течение различных катализаторных масс сопровождается появлением двух видов дефектов, связанных с прохождением пасты через канал фильеры и проявляющихся непосредственно в зоне выхода жгута. Обнаружено, что системы с превалированием упруго-эластических свойств ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3$) при экструзионном формовании имеют на поверхности гранул сначала шероховатости, а при более высоких значениях скорости сдвига различные неоднородности и трещины. По этой причине механическая прочность гранул при достижении скорости формования более 10...12 мм/с начинает уменьшаться (рис. 2.10).

Системы с преимущественным развитием пластических свойств в процессе экструзии склонны к периодическому нарушению сплошности потока, его нерегулярности. Указанные явления для пасты оксида цинка обнаружены нами в интервале скоростей выхода жгута 10...18 мм/с. При этом механическая прочность гранул уменьшается с 6 до 2 МПа.

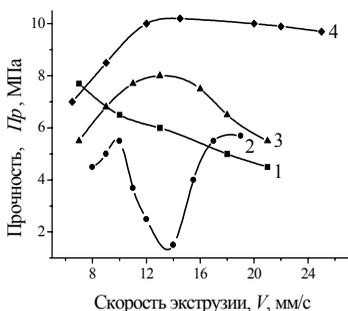


Рис. 2.10. Зависимость механической прочности гранул на раздавливание по торцу от скорости выхода жгута при формовании: 1 — система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3$ (преобладание эластических деформаций); 2 — система $\text{ZnO}(\text{ОКЦ}) - \text{ПАВ}$ (преобладание пластических деформаций); 3 — система $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4$ (преобладание упругих деформаций); 4 — система $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4\text{-ПАВ}$ (равномерное развитие деформаций)

Для устранения обнаруженных негативных процессов необходимо стремиться к равномерному развитию в катализаторных массах всех видов деформаций. Так, если рассмотренную нами ранее систему $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4$ подвергнуть диспергированию в присутствии небольших добавок карбоксиметилцеллюлозы, то это обеспечит достаточно равномерное развитие всех видов деформаций. У экструдатов, полученных таким образом, при различных скоростях формования отсутствуют дефекты, и по этой причине механическая прочность гранул остается постоянной.

Причины расхождения во мнениях разных авторов относительно выбора оптимального соотношения деформаций мы видим в следующем. Во-первых, это ограниченный круг исследованных систем. Во-вторых, что, пожалуй, является самым главным, какую форму изделия необходимо получить. Очевидно, что для экструзии катализаторов и сорбентов в виде цилиндров или в виде блоков сотовой структуры требования к формовочным массам будут существенным образом отличаться. Поскольку во втором случае экструдат обладает достаточно сложной геометрической формой, то и требования к формовочным свойствам масс будут, соответственно жёстче.

Как показывает опыт работы, наиболее легко блоки сотовой структуры формируются из керамических масс, в частности, из ультрафарфоровой [10]. Поэтому данную массу можно рассматривать как эталон и считать, что её свойства являются оптимальными для формования блоков сотовой структуры. Измерение структурно-механических свойств этой массы показало, что в ней наблюдается преимущественное развитие пластических деформаций, и она принадлежит IV-му структурно-механическому типу (рис. 2.11). В работе [130] также отмечается, что для формования блоков сотовой структуры наиболее приемлемыми являются массы, принадлежащие IV-му или V-му структурно-механическим типам. Вместе с тем, массы с преобладанием медленных обратимых и быстрых обратимых деформаций авторы [48] не относят к массам, из которых возможно формирование блоков. Наш опыт работы с различными массами также показывает, что для формования сотовых блоков наиболее подходящими являются массы с преимущест-

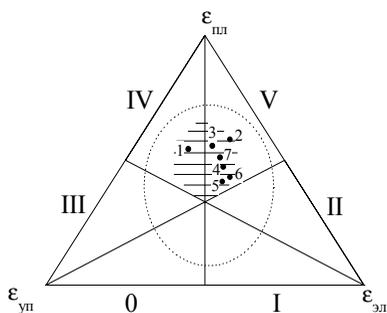


Рис. 2.11. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах. 1 — ультрафарфор; 2 — Al_2O_3 — парафин; 3 — Al_2O_3 — ПВС; 4 — TiO_2 — ПВС; 5 — TiO_2 — глина — ПЭО; 6 — TiO_2 — глина — ПВС; 7 — графит — КМЦ

венным развитием пластических деформаций 40...70 % и принадлежащие IV-му или V-му структурно-механическим типам. Все вышесказанное позволило нам определить область соотношения деформаций, к

которой должна принадлежать масса для формования блоков сотовой структуры. На рисунке 2.11 эта область выделена штриховкой.

Хорошо видно, что в выделенную область попадают все представленные образцы. Однако для экструзии блоков сотовой структуры пригодна далеко не каждая масса. Так, сотовый блок удается получить лишь из ультрафарфоровой массы, массы на основе Al_2O_3 с использованием парафина и массы на основе смеси TiO_2 и глины, где в качестве пластификатора использовался полиэтиленоксид. Следовательно, определенное соотношение деформаций является необходимым, но недостаточным условием для характеристики пригодности массы для формования.

Для экструзии цилиндрических гранул область оптимального развития деформаций будет гораздо шире и, кроме указанной штриховкой на рисунке 2.11, распространится на все структурно-механические типы (на рис. 2.11 она обозначена пунктиром), но, в тоже время, должна лежать вблизи центра диаграммы (который и отвечает условию $\epsilon_{уп} = \epsilon_{эл} = \epsilon_{пл}$). Если же необходимо сформовать катализатор или сорбент более сложной, чем цилиндр, формы, то и область оптимального соотношения деформаций, естественно, будет меньше. Уменьшение этой области произойдет главным образом за счет структурно-механических типов с преобладанием быстрых эластических деформаций, то есть 0-го и I-го.

Другим немаловажным фактором, определяющим успех формования (особенно это касается сложнопрофильных изделий, например, блоков сотовой структуры), является сохранность формы экструдата после его выхода из фильеры. Одним из критериев для оценки условия сохранения целостности и формы экструдата является предел прочности при сдвиге [133]. Соотношение между ним и нормальным напряжением имеет вид (уравнение Кулона-Мора):

$$[\tau] < \tau = \sigma \cdot \operatorname{tg} \varphi + C, \quad (2.39)$$

где $[\tau]$ — допускаемое напряжение сдвига, Па; τ — действующее напряжение сдвига, Па; σ — нормальное напряжение, Па; $\operatorname{tg}\varphi$ — коэффициент внутреннего трения; φ — угол внутреннего трения; C — сцепление, или связанность массы, имеющее смысл первоначального сопротивления сдвигу, Па.

Другими критериями, по которым можно оценить прочность коагуляционной структуры, являются полная мощность, затрачиваемая на течение, N и мощность, затрачиваемая на разрушение коагуляционной структуры, ΔN . Эти параметры определяются из полных реологических кривых формовочных масс (см. рис. 1.10). Роль значений N и ΔN в процессе экструзии следующая.

Во-первых, эти параметры точно так же, как и допускаемое напряжение сдвига $[\tau]$ в уравнении (2.39), определяют прочность сырого сформованного изделия после выхода массы из фильеры. Особое значение это имеет для экструдатов с тонкими стенками, в частности, для блоков сотовой структуры, у которых толщина стенки может составлять 0,1...2 мм. Если, скажем, для цилиндрических гранул или колец с толщиной стенки порядка 4...5 мм недостаточная прочность сырых изделий приведет лишь к незначительному сминанию (что существенно не скажется на эксплуатационных характеристиках катализаторов и сорбентов), то для тонкостенных экструдатов это приводит к столь сильному деформированию под действием собственной массы сразу же после их выхода из фильеры, что говорить об успехе формования уже не приходится.

Во-вторых, сравнительно высокие значения N и ΔN необходимы для формовочной массы непосредственно в процессе экструзии. И вот почему. Фильера имеет довольно большое гидравлическое сопротивление причём, чем сложнее форма экструдата, тем выше сопротивление фильеры. Для преодоления этого сопротивления к формовочной массе необходимо приложить некое внешнее давление, которое в экструдерах создаётся шнеком или поршнем. Мы знаем (см. раздел 1.2), что для формовочных масс, которые относятся к неньютоновским жидкостям, с повышением напряжения сдвига вязкость может уменьшаться на несколько порядков. Если же формовочная масса обладает недостаточно прочной коагуляционной структурой, то в процессе экструзии при прохождении её через каналы фильеры может наблюдаться сильное разжижение, то есть переход течения в режим с энергично разрушающейся структурой. После выхода из формовочной машины масса не успевает тиксотропно восстановить свои исходные свойства. Более же прочная коагуляционная структура позволяет работать при более инертных внешних воздействиях.

Проиллюстрируем это примером. На рисунке 2.12 представлены кривые течения формовочных масс на основе Al_2O_3 , имеющих одинаковый состав, но приготовленные различными способами, в результате чего прочность коагуляционной структуры ΔN различается в 2 раза. Процесс экструзионного формования идёт в режиме с практически неразрушенной структурой (более пологий к оси абсцисс участок кривой). Из данных рисунка видно, что этот режим течения у массы с

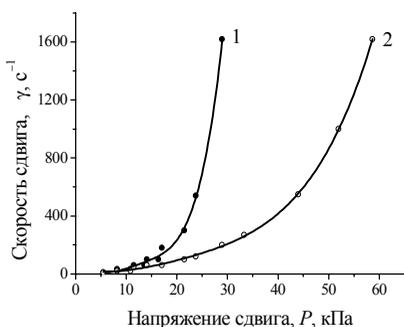


Рис. 2.12. Реологические кривые формовочных на основе Al_2O_3 – парафин: 1 — измельчённый Al_2O_3 ($\Delta N = 12,8$ МВт/м³); 2 — Al_2O_3 измельчённый совместно с парафином ($\Delta N = 24,9$ МВт/м³)

большим значением ΔN значительно шире. Так, для первого образца этот участок составляет примерно 20 кПа, а для второго ~ 40 кПа. Следовательно, при экструзии ко второй массе можно приложить более

высокие напряжения сдвига без риска полностью разрушить её коагуляционную структуру.

Прочная коагуляционная структура естественным образом повлечёт за собой увеличение энергозатрат на проведение процесса, поскольку система будет обладать очень высокой вязкостью. И здесь надо чётко отдавать себе отчёт в том, какая конечная цель преследуется. Если стоит задача транспортировки суспензии, то, конечно, желательно иметь коагуляционную структуру с минимально возможной прочностью. Для технологии катализаторов и сорбентов главенствующая задача — получить изделие заданной формы. В этом случае можно пожертвовать экономией энергии, пусть даже в этом случае возрастёт стоимость катализатора или сорбента*.

Выше, при обсуждении вопроса об оптимальном соотношении деформаций, нами была выделена область в IV-м и V-м структурно-механических типах, к которой должны принадлежать формовочные массы для получения блоков сотовой структуры (рис. 2.11). Все представленные на этом рисунке образцы попадают в эту область. Однако сформовать блоки возможно далеко не из всех паст. Так, масса на основе графита со связующим карбоксиметилцеллюлозой имеет значения полной мощности на течение N и мощности на разрушение коагуляционной структуры ΔN 4,6 и 2,0 МВт/м³ соответственно (табл. 2.4). При экструзии из этой массы блоков сотовой структуры в процессе прохождения через каналы фильеры под действием внешнего сдвигающего напряжения она переходит в режим течения с практически разрушенной структурой и, в буквальном смысле слова, вытекает из фильеры. Формовочные массы на основе Al_2O_3 и TiO_2 со связующим поливиниловым спиртом, также имеют недостаточно высокие значения N и ΔN , что приводит в процессе экструзии блоков сотовой структуры к

* Известно, что в себестоимости продукции, получаемой при использовании катализаторов, доля последних не превышает 1 %. То есть использование пусть и дорогого, но более эффективного катализатора экономически оправдано.

Реологические и структурно-механические свойства формовочных масс

№ оп	Образец	Реологические свойства				Структурно-механические свойства			Структурно-механический тип
		Полная мощность, затрачиваемая на течение, N , $МВт/м^3$	Мощность, затрачиваемая на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , $МВт/м^3$	Константа консистенции, η_0 , Па·с	Индекс течения, n	Пластичность, $Пс \cdot 10^6, с^{-1}$	Эластичность, λ	Период релаксации, $\Theta, с$	
1	Ультрафарфор	37	46	130	0,26	1,0	0,2	900	4
2	Al_2O_3 , парафин	41	25	125	0,29	0,6	0,8	700	5
3	Al_2O_3 , ПВС	14	10	110	0,35	2,0	0,5	500	5
4	TiO_2 , ПВС	8	4	16	0,63	3,3	0,6	1050	5
5	TiO_2 , глина, ПЭО	24	16	31	0,38	1,0	0,6	1350	5
6	TiO_2 , глина, ПВС	48	18	53	0,42	3,2	0,6	1400	5
7	Графит, КМЦ	4,6	2	20	0,46	4,3	0,4	2000	5

подобным явлениям, как и у массы на основе графита, но выражены они в меньшей степени. Необходимо заметить, что при экструзии цилиндрических гранул и колец из упомянутых паст изделия получаются удовлетворительного качества. Это говорит о том, что требования к прочности коагуляционной структуры также будут зависеть от того, изделие какой формы необходимо получить.

Из представленных в таблице 2.4 систем блочные носители катализаторов были получены из ультрафарфора (образец 1) и глинозёма с парафином (образец 2). В работе [16] для экструзии блоков сотовой структуры значения полной мощности, затрачиваемой на течение, и мощности, затрачиваемой на разрушение коагуляционной структуры были определены нами на уровне не ниже 20 и 15 МВт/м³ соответственно. Для экструзии же более простых форм эти минимальные значения будут существенно (в несколько раз) ниже. Определяться же будут в первую очередь гидравлическим сопротивлением фильеры. Как правило, чем сложнее форма экструдата, тем выше сопротивление фильеры.

Рассмотрим влияние на процесс экструзии таких структурно-механических характеристик, как пластичность, эластичность и период релаксации. Для этого вновь обратимся к таблице 2.4.

Как явствует из представленных данных, значения пластичности изменяются от $0,6 \cdot 10^{-6}$ до $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, что уже противоречит данным работы [25]. Кроме того, как будет показано ниже, значение Pc может достигать и величины $(10 \dots 11) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, и при этом из формовочной массы можно получить блоки сотовой структуры. Таким образом, статическая пластичность не может служить критерием для пригодности формовочной массы к экструзии. В этом лишний раз убеждает и физический смысл пластичности: скорость развития пластических деформаций. Для получения же качественного экструдата не суть важно, как быстро во времени развиваются пластические деформации. Главное, на наш взгляд, доля пластических деформаций, а скорость их развития будет отражаться лишь на производительности экструдера*.

Другая структурно-механическая характеристика: эластичность, — для приведённых в таблице 2.4 образцов также изменяется довольно в широком диапазоне 0,2...0,8. Если обратиться к физическому смыслу этой величины (доля медленной упругости в суммарной упругости, без учёта пластических свойств системы), то становится понятным, что и эта величина также не может выступать в качестве критерия пригодности формовочной массы к экструзии. Лишним подтверждением этого является тот факт, что к экструзии блоков сотовой структуры пригодны как массы с низким значением эластичности (образец 1), так и высоким (образец 2), которые принадлежат IV-му и V-му структурно-механическим типам соответственно (рис. 2.11). IV-й структурно-механический тип характеризуется преимущественным развитием быстрых эластических деформаций по сравнению с мед-

* И здесь опять же главным будет вопрос: получить требуемое качество, невзирая на затраты, или обеспечить высокую производительность, жертвуя подчас качеством.

ленными эластическими, а V-й — наоборот. То есть, соотношение только быстрых и медленных эластических деформаций не может определять пригодность массы к формованию.

Хотя пластичность и эластичность не могут служить критериями пригодности формовочной массы к экструзии, тем не менее, эти характеристики довольно широко используются, поскольку они позволяют охарактеризовать развитие деформационного процесса в зависимости от способа приготовления формовочной массы.

Среди структурно-механических характеристик следует особо выделить период релаксации. Такой интерес к этому параметру вполне объясним. Так, в разделе 2.1 в представленных моделях период релаксации явным образом входит в некоторые из них. И это вполне закономерно, поскольку релаксационные явления в процессе формования таких систем, какими являются формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов, играют очень важную роль [88].

На значимость процессов релаксации при течении высококонцентрированных дисперсных систем указывается многими авторами. Так, Н.Б. Урьев в работе [20] процесс высвобождения упругой энергии связывает с образованием разрывов сплошности в процессе течения. Условие образования разрывов сплошности представлено в следующем виде:

$$\frac{1}{\Theta} \gg \frac{1}{\Theta_F} + \frac{1}{\Theta_D}, \quad (2.40)$$

где Θ_F — характерное время релаксации процесса образования новых поверхностей; Θ_D — время релаксации процесса дрейфа «дырок».

Другими словами, чем больше периоды релаксации Θ_F и Θ_D , тем меньше вероятность образования разрывов сплошности в процессе течения. В то же время одно из условий хрупкого разрушения — время внешнего воздействия должно быть меньше периода релаксации [23].

А. Зябицкий указывает [84], что при экструзии необходимо, чтобы в канале фильеры течение было установившимся. Для этого период релаксации должен быть меньше времени прохождения массой канала фильеры (см. уравнение 2.14), то есть необходимо выполнение одного из условий: либо небольшой период релаксации, либо длинный формирующий канал фильеры. И здесь необходимо отметить, что увеличение длины формирующего канала приведёт к росту гидравлического сопротивления фильеры. Это повлечёт за собой увеличение внешней нагрузки, прикладываемой к формовочной массе, что может привести к переходу из режима течения с практически неразрушенной структурой в режим с интенсивно разрушающейся структурой. При этом, как было отмечено выше, резко (на несколько порядков) понижается вязкость формовочной массы, а исходные свойства после выхода её из каналов фильеры могут не успеть восстановиться, что приведёт к деформированию экструдата.

Расчёты, проведённые в работе [134], показали, что с ростом критерия Вайсенберга We , который прямо пропорционален периоду

релаксации (см. уравнение 2.33), уменьшается гидравлическое сопротивление. Отсюда следует, что при прочих равных условиях на поддержание течения масс с большими периодами релаксации требуются меньшие затраты энергии. Однако сделанные в работе [20] выводы, свидетельствуют о том, что при больших значениях периода релаксации наблюдается образование нерегулярных дефектов при выходе экструдата из канала. А поскольку цель экструзии — получение бездефектных изделий, то массы с небольшими периодами релаксации более предпочтительны. Особенно это касается формовочных масс, из которых получают блочные носители и катализаторы с тонкой стенкой.

При исследовании свойств ряда формовочных масс нами обнаружена корреляция между периодами релаксации и прочностью коагуляционной структуры, которая оценивалась по величине ΔN (табл. 2.5). С уменьшением значения периода релаксации прочность коагуляционной структуры возрастает. Следует обратить внимание, что данный тезис верен для высококонцентрированных суспензий, имеющих близкую по составу твёрдую фазу. Если обратиться к рисунку 2.13, то видно, что рост прочности коагуляционной структуры происходит в основном за счет увеличения диапазона напряжений сдвига, отвечающих участку II реологической кривой (см. рис. 1.6), где при течении суспензий коагуляционная структура практически не разрушается, и существенно влияние упруго-эластических деформаций. Отсюда можно сделать следующие выводы. Небольшое значение Θ ведёт к быстрой релаксации упруго-эластических деформаций, результатом которой является диссипация подводимой внешней энергии с переходом этих видов деформаций в пластические. Следовательно, для разрушения коагуляционной структуры высококонцентрированных дисперсных систем с малыми периодами релаксации требуются подвод большего количества внешней энергии и более высокие напряжения сдвига.

Таким образом, из представленных литературных и экспериментальных данных видно, что влияние релаксационных эффектов на течение высококонцентрированных суспензий весьма неоднозначно. В частности, это касается вопроса, какое значение

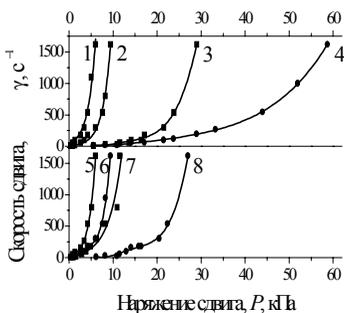


Рис. 2.13. Реологические кривые формовочных масс. Состав твердой фазы: 1, 2, 5, 6 — TiO_2 ; 3, 4, 6, 8 — Al_2O_3 . Добавки ПАВ: 1, 2 — ПЭО; 3, 4 — парафин; 5-8 — ПВС. Способ обработки твердой фазы: 1, 5 — без измельчения; 2, 3, 6, 7 — измельченная; 4, 8 — измельчение совместно с ПАВ. Дисперсионная среда: 1, 2, 5-8 — вода; 3, 4 — азотная кислота

Таблица 2.5

Свойства формовочных масс
(номера образцов соответствуют рис. 2.13)

№ обр	Система	Период релаксации, Θ , с	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , МВт/м ³
1	TiO ₂ (без измельчения), ПЭО, вода	46000	0,9
2	TiO ₂ (измельченный), ПЭО, вода	1900	3,8
3	Al ₂ O ₃ (измельченный), парафин, HNO ₃	2800	12,8
4	Al ₂ O ₃ , парафин (совместное измельчение), HNO ₃	700	24,9
5	TiO ₂ (без измельчения), ПВС, вода	3100	1,2
6	TiO ₂ (измельченный), ПВС, вода	1050	3,8
7	Al ₂ O ₃ (измельченный), ПВС, вода	3000	4,4
8	Al ₂ O ₃ , ПВС (совместное измельчение), вода	500	10,3

периода релаксации считать оптимальным. На наш взгляд, решение этой проблемы будет определяться целью, которую необходимо достигнуть при проведении того или иного процесса. Безусловно, если стоит задача транспортировки дисперсной системы, то желательно иметь систему с коагуляционной структурой, которая бы легко разрушалась, переходя в режим течения, отвечающий участку III (рис. 1.6). В этом случае предпочтительны системы с высокими периодами релаксации и хорошей текучестью.

В процессе экструзии, напротив, необходимо сохранить коагуляционную структуру формовочных масс. Особенно остро этот вопрос стоит при формовании блоков сотовой структуры, поскольку фильера для их получения, как уже неоднократно отмечалось, имеет высокое гидравлическое сопротивление, и, как следствие, при экструзии в этих фильерах развиваются высокие напряжения сдвига. Наблюдения показали, что при экструзии масс с высокими периодами релаксации и малопрочной коагуляционной структурой экструдат, выходя из фильеры, приданную ему форму не сохраняет. Причиной этого является

переход массы в *III* режим течения, сопровождающийся разрушением коагуляционной структуры и понижением эффективной вязкости.

Иная картина при экструзии блоков из масс, обладающих прочной коагуляционной структурой и небольшими периодами релаксации. При прохождении этих масс через канал фильеры под действием возникающих напряжений сдвига их структура не разрушается, и блоки хорошо сохраняют форму [16].

Всё вышесказанное касалось непосредственно течения массы в канале. Теперь затронем ещё один аспект экструзионного формования — релаксация напряжений в формовочной массе после выхода её из фильеры. Опыт формования показывает, что получить заданную форму ещё недостаточно. Серьёзная проблема состоит в том, чтобы сохранить сформованное изделие недеформированным. Эта проблема имеет две стороны. Во-первых, дефекты возникают при релаксации напряжений в сыром сформованном изделии. Это различные задиры, локальные разрывы сплошности, искривления и т.п. Во-вторых, возникновение дефектов (как правило, это трещины) при сушке. Поскольку сушка — это тема отдельного исследования, то здесь мы опустим этот вопрос.

При течении структурированной жидкости происходит ориентация частиц в поле внешних напряжений [20, 22, 23, 25, 38, 84, 85, 120, 134]. После снятия нагрузки система принимает прежнюю структуру с незакономерной пространственной ориентацией частиц. Этот процесс может привести к деформации экструдата. Особенно это актуально для формовочных масс со слоистой или пластинчатой структурой твёрдой фазы. При приложении к ним внешней нагрузки они легко воспринимают пластическую деформацию, хорошо сохраняя приданную форму. Это возможно потому, что частицы ориентируются вдоль направления приложенного напряжения сдвига, и процесс течения и деформирования протекает по механизму, близкому к дислокационному механизму деформирования твёрдых тел [20, 23]. Релаксационные явления в этих системах проходят путём обратной дезориентации частиц: они сначала поворачиваются, а затем смещаются (перемещение контакта вдоль поверхности) [25]. Это приводит к появлению дефектов у экструдата, и чем тоньше стенка гранулы, тем существеннее влияние образующихся дефектов на качество изделия.

Для решения этой проблемы на практике применяют два основных подхода. Первый заключается в том, что экструзию осуществляют в раствор полимера. Этот прием позволяет сгладить релаксационные эффекты, а также существенно снижает поверхностное натяжение экструдата, отрицательная роль которого также весьма ощутима. Второй подход к решению стоящей проблемы состоит в том, что в формовочные массы вводят отошающие добавки, которые имеют форму, близкую к шарообразной. Заметим, что шарообразная форма твёрдой фазы повышает также седиментационную устойчивость высококонцентрированных дисперсных систем [20].

При введении отошающих добавок надо помнить, что в системе меняется характер контактов между частицами твёрдой фазы, пос-

кольку поверхность этих добавок, как правило, лиофобна. Вода практически не связывается с поверхностью частицы и при экструзии под действием напряжений сдвига выдавливается из формовочной массы (эффект «отжатия»). Это связано с тем, что вода под действием внешней нагрузки из-за отсутствия взаимодействия с дисперсными частицами перемещается быстрее, чем твёрдая фаза [135]. Для управления процессами структурообразования часто используют добавки ПАВ [73, 74], молекулы которого, сорбируясь на поверхности частицы, модифицируют её, придавая лиофильные свойства [32]. В этом случае система становится способной к образованию коагуляционной структуры, которая обеспечивает массам как пластичность, так и прочность структуры, что весьма благоприятно сказывается на формовочных свойствах [16, 136].

Вполне естественно, что такая трансформация коагуляционной структуры повлияет и на релаксационные процессы: уменьшится внутреннее трение в дисперсной системе за счёт «прослойки» между частицами, и увеличится абсолютная величина всех видов деформаций. Однако релаксация этих деформаций протекает с более высокой скоростью (табл. 2.6), поскольку практически исключены непосредственные контакты между частицами, и коагуляционная структура более подвижна. Тенденция уменьшения значения Θ с увеличением количества ПАВ говорит о том, что в релаксационные процессы все больший вклад вносят коагуляционные связи, образованные сорбированными молекулами ПАВ.

Таблица 2.6

Зависимость периода релаксации формовочных масс
от количества ПАВ

Система	Количество ПАВ, мас. %	Период релаксации, Θ , с
Глинозём – поливиниловый спирт – вода	0	13600
	5	3500
	10	1600
Глинозём – талюм – глицерин – вода	0,2	26500
	2,0	8800
	7,0	3500

Таким образом, при выборе материалов для экструзии изделий сложной геометрической формы, в частности, блоков сотовой структуры, следует подбирать композиции, в которых основным компонентом являются материалы, состоящие из шарообразных частичек, а слоистые материалы (например, глины) должны использоваться в минимально возможных количествах в качестве пластифицирующих добавок. Добавим, что это вызывает необходимость использования ПАВ, которая в конечном итоге оправдывается.

Согласно уравнению (2.31) критическое расстояние, необходимое для установления ламинарного течения, при прочих равных условиях прямо пропорционально периоду релаксации. Следовательно, снижение значения Θ будет оказывать положительное влияние на качество получаемых экструзией изделий, поскольку уменьшается l_{cr} .

Итак, формовочная масса для экструзии катализаторов и сорбентов должна обладать сравнительно небольшим периодом релаксации. Однако при определении оптимального значения Θ так же, как и ранее, вопрос состоит в том, изделие какой формы необходимо получить. Так, гранулы цилиндрической формы достаточно легко формуются из массы для приготовления носителя катализатора ГИАП-3 (глинозём, затворённый 20 %-й азотной кислотой [3, 137]), у которой период релаксации составляет порядка 24000 с. Из этой же массы экструдированы и гранулы более сложной формы, например, цилиндры с несколькими отверстиями. Для формовочных масс, предназначенных для экструзии блоков сотовой структуры, период релаксации должен быть существенно меньше. Как показывают экспериментальные данные [16, 42, 58, 59, 88, 136, 138-142], экструзия сотовых блоков возможна из формовочных масс, имеющих значение периода релаксации не более 2000 с.

Одним из параметров, оказывающих наиболее сильное влияние на процесс течения, является индекс течения n [15, 16, 42].

На рисунке 2.2 показано распределение скорости течения по каналу в зависимости от значения индекса течения. Проанализируем течение массы в экструдере при формовании блоков сотовой структуры. Для простоты рассмотрим поршневой формователь, так как течение в нём не осложняется сколько-нибудь существенным осевым и радиальным перемешиванием в потоке, которое наблюдается в шнековых экструдерах. Питающая часть фильеры представляет собой систему отдельных каналов, расположенных на различном расстоянии от центра потока (рис. 2.1). Таким образом, скорость течения в конкретном канале, находящемся на расстоянии r от центра будет определяться скоростью V_r , которую имеет масса на рассматриваемом участке. Естественно предположить, что это скажется и на распределении скоростей в формующих каналах фильеры. Следовательно, низкие значения индекса течения более выгодны при формовании блоков сотовой структуры, поскольку скорости течения массы в центре фильеры и на её периферии будут отличаться на меньшую величину (рис. 2.2). На наш взгляд, наиболее приемлемым значением индекса течения является n не более 0,3. При формовании же сотовых блоков из масс, имеющих значительно большие индексы течения, например, из массы на основе TiO_2 , и глины с добавкой поливинилового спирта ($n = 0,42$) (см. табл. 2.3), наблюдается, в частности, эффект «распускающегося цветка», который вероятнее всего, вызван именно большой разностью скоростей потока в центре и на периферии фильеры.

Обратимся вновь к уравнению (2.31). Критическое расстояние пропорционально объёмному расходу экструдата, который в свою очередь существенным образом зависит от значения индекса течения (см. урав-

нение 2.2). Сопоставляя эти выражения, можно сделать вывод, что наиболее же сильное влияние на процесс течения оказывают n и R_0 . По этой причине для простоты анализа принимаем период релаксации Θ , эффективную вязкость η , разность давлений ΔP и длину канала L_0 постоянными, а варьировать будем только значениями индекса течения и радиуса. Расчёты, выполненные с учётом принятых условий, показывают (рис. 2.14), что критическая длина резко уменьшается при значениях $n < 0,4$ и $R_0 < 1$ мм. Отсюда можно сделать следующие выводы. Во-первых, более низкие значения индекса течения позволяют существенно уменьшить расстояние, необходимое для установления ламинарного течения, что благоприятно сказывается на качестве получаемых блоков сотовой структуры. Во-вторых, имея массу с малыми n (менее 0,3), при конструировании фильеры для формования блоков с толщиной стенки h менее 2 мм с целью снижения гидравлического сопротивления длину формирующих каналов фильеры можно рекомендовать от $2h$ до $3h$.

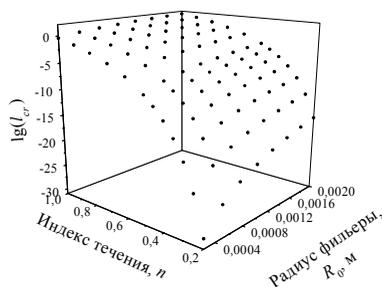


Рис. 2.14. Зависимость критического расстояния от радиуса канала и индекса течения. Расчеты выполнены для $\Theta = 1000$ с; $\Delta P = 10$ кПа; $\eta = 100$ Па·с; $L_0 = 10$ мм. l_{cr} — критическое расстояние, м

Все вышеупомянутые требования и рекомендации относятся к процессу формования блоков сотовой структуры. Для гранул, имеющих более простую

форму, эти требования, естественно, будут менее жёсткими.

Другим важным фактором, определяющим успех экструзионного формования, является адгезионно-когезионное взаимодействие в паре формовочная масса – материал экструдера.

Известно, что течение пластичной массы обусловлено формированием очага деформации в области рабочих органов экструдера под действием усилий, создаваемых шнеком, и реакции стенок. Наиболее интенсивно деформации развиваются в области формирующей головки и фильеры [143]. При этом могут возникнуть механические напряжения, достаточные для локального разрушения (расслаивания) массы. Последнее приводит к снижению прочности полуфабриката и гранул катализатора, появлению трещин и других дефектов.

Взаимодействие массы и рабочего органа, если прилипание отсутствует, определяется внешним трением, а её движение относительно неподвижной поверхности сопровождается пристеночным скольжением. Известно [2, 13, 14], что в массе в области действия сил внешнего

Таблица 2.7

Краевой угол и работа адгезии в паре ванадиевая катализаторная масса – материал фильеры [98]

Дисперсионная среда	Основа композиционного материала	Краевой угол, °	Работа адгезии, МДж/м ²
Вода	Фторопласт	106	52,3
	Полиэтилен	102	57,2
	Полиметилметакрилат	77	88,4
	Сталь	80	84,7
Кислый раствор КМЦ	Фторопласт	78	74,9
	Полиэтилен	53	99,3
	Полиметилметакрилат	42	108,1
	Сталь	29	116,2
Кислый раствор ПЭО	Фторопласт	65	79,7
	Полиэтилен	45	95,6
	Полиметилметакрилат	35	101,9
	Сталь	23	107,5
Кислый раствор ОП-7	Фторопласт	40	72,4
	Полиэтилен	0	82,0
	Полиметилметакрилат	0	82,0
	Сталь	0	82,0

трения образуется гелеподобный слой, состоящий из дисперсионной среды массы, содержащей наиболее тонкодисперсные частицы твердой фазы, и формируется контакт твердое–жидкость. Прочность контакта определяют интенсивность межмолекулярного взаимодействия дисперсионной среды и материала фильер, способность жидкости смачивать эту поверхность. Если имеет место прилипание массы к рабочему органу, а движение осуществляется вследствие скольжения одного слоя относительно другого, то есть в условиях внутреннего трения, то это может способствовать образованию «драконова зуба» [13].

На качество полуфабриката и изделий при пластическом формовании влияют как физико-механические свойства массы, в том числе сцепление и внутреннее трение [144], так и геометрические параметры рабочих органов экструдера и внешнее трение массы об их поверхность [13, 14]. Для оптимизации формования катализаторов и сорбентов необходимо учитывать характер конструкционного материала рабочих органов.

Таким образом, когезионное взаимодействие должно превышать адгезионное, что можно оценить по соотношению коэффициентов внутреннего и внешнего трения. Это соотношение должно быть больше единицы [99].

Величина когезионных сил, оцениваемая по коэффициенту внутреннего трения, определяется составом и способом приготовления формовочной массы. Однако в случае катализаторов и сорбентов к изменению состава и способа приготовления следует подходить очень аккуратно. Ведь в конечном итоге стоит задача получить не только гранулы заданной формы, но продукт (катализатор или сорбент), обладающий определёнными физико-химическими свойствами (состав, размер частиц и пор, свойства поверхности и т.д.).

Более широкий диапазон варьирования мы имеем при выборе конструкционного материала формующей машины. Другими словами, легче изменить адгезионное взаимодействие (угол внешнего трения), тем более что подбор оптимальной рецептуры требует гораздо больших затрат времени и средств, чем выбор подходящего материала экструдера.

Так, в работе [98] на примере систем для приготовления сернокислотных катализаторов было изучено взаимодействие в паре формовочная масса – конструкционный материал (табл. 2.7). Хорошо видно, что варьируя конструкционным материалом, можно существенно изменять адгезионное взаимодействие и тем самым влиять на процесс экструзии (производительность, напряжение сдвига и т.д.). Естественно, изменение условий формования отразится и на свойствах готовых катализаторов [98].

3. УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС ДЛЯ ЭКСТРУЗИИ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов относятся к твёрдообразным структурированным системам (см. гл. 1). В главе 2 было показано, что для успешного проведения процесса экструзионного формования довольно большой набор параметров формовочной массы должен иметь оптимальные значения. Из практического опыта следует, что далеко не все катализаторные системы удаётся сформовать методом экструзии. Поэтому зачастую возникает вопрос об оптимизации реологических свойств формовочной массы, а именно, способа достижения таковых свойств.

Развитие относительной деформации в системе по действием внешней нагрузки в работе [145] предложено описывать уравнением:

$$\epsilon' = AP^b D^{-c} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (3.1)$$

где A — функция, определяющая структуру; D — диаметр частиц; ΔE — энергия активации течения; R — газовая постоянная; T — температура; b и c — показатели степени, зависящие от механизма течения.

Данное уравнение оказывается очень полезным при анализе и выборе путей управления свойствами формовочных масс. Из выражения (3.1) следует, что на развитие деформационного процесса оказывают влияние следующие факторы:

- 1) температура (параметр T);
- 2) условия экструзии (параметры P , b и c);
- 3) размер частиц твёрдой фазы (параметр D);
- 4) физико-химические и механические свойства коагуляционной структуры (параметры A и ΔE).

Изменять температуру при проведении экструзии нецелесообразно, поскольку это потребует не только большого количества энергоносителя, но и приведёт к очень существенному усложнению технологического оборудования (особенно оснастки фильеры). Кроме того, колебания температуры будут приводить к резкому изменению всех структурно-механических и реологических свойств дисперсной системы (в первую очередь оптимальной влажности) [23]. Поэтому формование высококонцентрированных дисперсных систем (в частности, паст для получения катализаторов и сорбентов) проводят при температуре окружающей среды [1-3, 13, 14, 30, 40-42, 146-148].

Влияние условий экструзии были затронуты в главе 2. Следует заметить, что в приведённых в этой главе математических моделях процесса течения приоритет отдаётся именно условиям формования

(внешнее напряжение, размер и форма фильеры и т.п.). Вопросу влияния физико-химических и механических свойств формовочной массы уделяется гораздо меньше внимания.

Влиянию размера частиц твёрдой фазы на реологические свойства дисперсных систем посвящено достаточно много работ, например, [8, 15, 20, 52, 83, 86, 115, 149, 150]. Однако в этих работах исследуется изменение достаточно ограниченного круга параметров в зависимости от размера частиц, что зачастую не позволяет сделать вывод о пригодности системы к экструзии. Ниже на примере ряда систем будет рассмотрено влияние размера дисперсной фазы на формуемость паст.

Научная систематизация способов управления свойствами коагуляционной структуры была начата ещё в работах П.А. Ребиндера [29]. Было показано [60, 132], что на свойства коагуляционной структуры масс для экструзии катализаторов и сорбентов можно влиять, используя следующие методы:

- а) изменение влажности;
- б) введение материалов с другими структурно-механическими свойствами;
- в) использование добавок электролитов;
- г) использование добавок различных поверхностно-активных веществ;
- д) изменение физико-химических свойств поверхности.

В данной главе основной фактологический материал посвящен именно управлению свойствами коагуляционной структуры.

3.1. Формовочные массы на основе оксида алюминия

Оксид алюминия в той или иной форме достаточно часто является либо носителем катализаторов [1, 3-5, 11, 40-42, 54-56, 137, 151], либо сорбентом [40, 129, 153, 154], а ряде случаев используется как собственно катализатор [152]. Под системами на основе оксида алюминия мы понимаем не только собственно Al_2O_3 , но и различные формы гидроксидов алюминия, которые можно представить формулой $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, где $n = 1 \dots 3$, то есть как гидратированный оксид алюминия.

Необходимым условием приготовления формовочных масс на основе оксида алюминия по всем существующим в настоящее время технологиям является помол сырьевых компонентов в измельчительных устройствах [3]. В промышленных условиях помол чаще всего осуществляется в шаровых мельницах в течение 24...36 часов, в связи с чем данная стадия является одним из наиболее узких мест в технологической цепочке. Кроме того, эта стадия одна из самых энергоёмких.

Обязательность стадии измельчения вызвана в первую очередь нестабильностью гранулометрического состава используемого технического глинозёма. Так, в ГОСТ 25734-83 практически не регламентируется такой важный показатель, как гранулометрический состав глинозёма марок Г-0 и Г-00. Упомянутым ГОСТом предусмотрена оценка фракционного состава при наблюдении в поляризационном микро-

скопе. При этом система делится условно на три фракции: менее 5 мкм, 5...10 мкм и остальную фракцию, что, естественно, явно недостаточно для полной характеристики.

Данные седиментационного анализа (табл. 3.1.) свидетельствуют о том, что поступающий в катализаторные производства глинозём представляет собой полидисперсную систему с размером частиц от 8 до 70 мкм с преобладанием (порядка 50...60 мас.%) широкой фракции 10...40 мкм. Предварительными опытами по формованию исходного порошка глинозёма установлено, что масса на его основе практически не формуема по любому из разработанных в настоящее время вариантов технологий. Причину плохой формуемости массы на основе немолотого глинозёма мы видим в незначительном содержании мелкой фракции в системе, что согласно взглядам С.П. Ничипоренко [80], обуславливает малую пластичность и, как следствие, неспособность к формованию.

Исследование процесса измельчения глинозёма в различных типах мельниц показало (табл. 3.1), что получение узкой мелкодисперсной фракции достигается в мельницах с преобладанием ударно-сдвигового характера нагружения, к которым в нашем случае относятся шаровые, вибрационные и планетарные мельницы [155].

Анализ кинетических кривых процесса измельчения глинозёма (вещества с высокой твёрдостью) показывает (рис. 3.1), что диспергирование проходит в несколько стадий.

Первая, нисходящая ветвь, присутствующая на всех кинетических кривых (рис. 3.1), характеризует процесс непосредственно диспергирования частиц глинозёма. Наклон ветви свидетельствует об интенсивности процесса.

Направление хода второй ветви кинетических кривых весьма различно и зависит от типа измельчающих устройств. В случае шаровой и обоих типов вибрационных мельниц имеет место восходящая ветвь, отражающая рост доли крупной фракции в результате начавшегося процесса агрегирования. Наклон прямой характеризует скорость данного процесса.

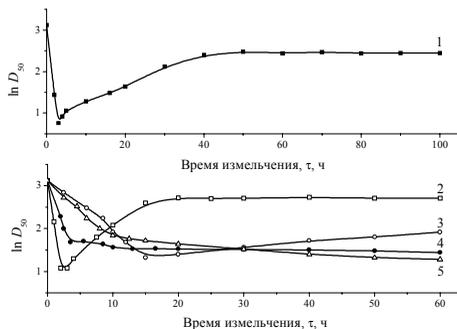


Рис. 3.1. Кинетические кривые измельчения глинозёма в различных мельницах: 1 — лабораторная шаровая; 2 — роliko-кольцевая VM-4; 3 — шаровая вибрационная МТА; 4 — ударно-молотковая QС-114; 5 — центробежно-планетарная МГ МОЛМ

Гранулометрический состав глинозёма различного способа помола

№ опр.	Вид помола	Тип измельчителя	Время помола, с	Удельная поверхность, $S, \text{ м}^2/\text{г}$	Содержание фракции, мас.%, частиц размером, $d, \text{ мкм}$			Преобладающий размер частиц, $d, \text{ мкм}$	
					< 10	10...20	20...50		> 50
1	Исходный глинозём	—	—	14,7	15	34	28	23	10...40
2	Шаровой	—	180	15,3	63	24	10	3	4...10
3	—	—	1800	15,1	49	29	14	8	6...12
4	Вибрационный ролик-кольцевой	VM-4	2	15,3	58	30	9	3	5...10
5	—	—	14	15,6	48	21	17	14	7...15
6	Вибрационный шаровой	МТА	15	14,8	40	33	23	4	8...15
7	—	—	60	15,0	37	28	28	7	8...17
8	Ударный	QC-114	3	14,9	25	52	18	5	10...20
9	—	—	60	15,0	23	55	18	4	10...17
10	—	—	3	14,8	22	49	19	10	10...25
11	—	—	60	15,2	20	52	20	8	10...22
12	Центробежно-планетарный	МГ	10	14,9	28	42	24	6	10...17
13	—	МОЛМ	60	15,2	51	27	12	10	5...10
14	Шаровой промышленный	МШ-1000	1800	15,3	51	27	12	10	5...10

В случае ударно-молотковой и центробежно-планетарной мельниц вторая ветвь: нисходящая, имеющая лишь небольшой наклон к горизонтали, – характеризует крайне замедленный процесс диспергирования, идущий с весьма малой скоростью. Тангенс угла наклона прямой в данном случае отрицательный, но более чем на порядок меньше значения тангенса для первого участка.

Третий прямолинейный участок, присутствующий на кинетических кривых измельчения глинозёма в шаровой и ролико-кольцевой вибрационной мельницах располагаются почти горизонтально. При длительности обработки свыше 30...35 часов в шаровой и 14...15 мин в ролико-кольцевой вибрационной мельницах гранулометрический состав глинозёма практически не изменяется. В случае обработки глинозёма в измельчителях другого типа данный участок стабильного гранулометрического состава не обнаружен.

Минимум кинетической кривой при переходе от первого прямолинейного участка ко второму соответствует наиболее дисперсному состоянию системы. Время достижения данного состояния мы условно назвали критическим временем диспергирования. Гранулометрический состав глинозёма при времени помола, равном или большем критического времени диспергирования, представлен в таблице 3.1. Как следует из полученных данных, наиболее интенсивно изменение гранулометрического состава происходит при времени обработки меньше $\tau_{кр}$. Более длительная обработка глинозёма приводит либо к вторичному агрегированию, либо к крайне незначительному изменению дисперсности системы.

Микрофотографии, полученные на растровом микроскопе (рис. 3.2), весьма наглядно иллюстрируют данные седиментационного анализа. Исходный образец состоит из крупных (порядка 10...40 мкм) агрегатов, образованных монолитными блоками размером от 5 до 15 мкм. Обработка глинозёма в измельчителях приводит к разрушению агрегатов и сколу граней и выступающих вершин блоков. Разрушения самих блоков, как правило, не происходит.

Наиболее интенсивное образование мелкой фракции наблюдается в мельницах с ударно-сдвиговым характером нагружения (рис. 3.2, б, в, г, е). В ударно-молотковой мельнице (рис. 3.2, д) образование тонкой фракции, которая покрывает более крупные частицы, препятствует дальнейшему диспергированию, амортизируя нагрузку, прилагаемую измельчающими органами.

Влияние диспергирования на структурно-механические свойства формовочных масс на основе Al_2O_3 проиллюстрируем на примере сухого измельчения глинозёма в шаровой мельнице. Анализ полученных данных на пластометре с параллельно-сдвигающейся пластинкой системы Al_2O_3 – вода свидетельствует (рис. 3.3)* о незначительном увеличении доли пластических деформаций в общем балансе в основном за счёт снижения доли быстрых эластических. Необходимо отметить,

* Здесь и далее структурно-механические и реологические свойства определены при оптимальной формовочной влажности (см. раздел 2.2).

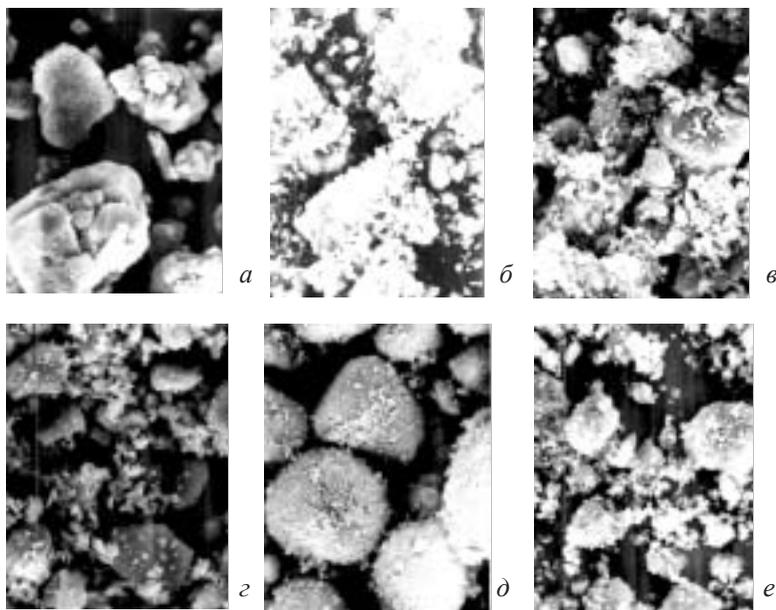


Рис. 3.2. Микроструктура глинозёма, измельчённого в различных мельницах (увеличение 880 раз): *a* — исходный образец; *b* — 30 ч в лабораторной шаровой; *в* — 15 мин в ролико-кольцевой VM-4; *г* — 15 мин в шаровой вибрационной; *д* — 10 мин в ударно-молотковой QC-114; *e* — 10 мин в центробежно-планетарной

что наиболее существенный рост значений модулей упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига, а также снижение значений наибольшей пластической вязкости (рис. 3.4) и периода релаксации (табл. 3.2) наблюдается лишь на начальных стадиях диспергирования. Эти явления мы связываем, в первую очередь, с уменьшением размера частиц глинозёма.

Рост значений E_1 , E_2 и P_{kl} свидетельствует о том, что упруго-эластические свойства системы увеличиваются. Это происходит за счёт увеличения числа контактов на единицу объёма формовочной массы, что является следствием уменьшения размера частиц твёрдой

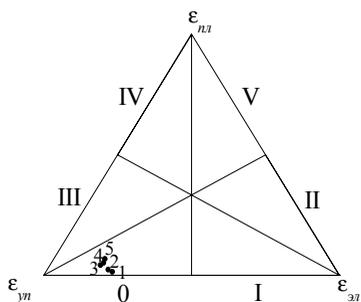


Рис. 3.3. Диаграмма развития деформаций в системе глинозём – вода. Время обработки в шаровой мельнице, ч: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 90

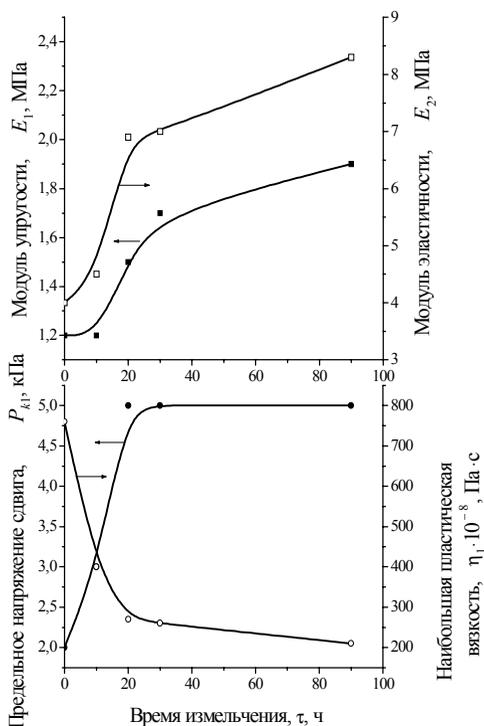


Рис. 3.4. Зависимости модулей упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости системы глинозём – вода от времени измельчения в лабораторной шаровой мельнице

фазы. В то же время диспергирование ведёт к уменьшению наибольшей пластической вязкости η_1 . Это говорит об увеличении скорости развития пластических деформаций, что подтверждается ростом значений пластичности Pc в 10 раз и уменьшением периода релаксации Θ примерно в 8 раз.

Одним из мощных способов управления свойствами формовочных масс является использование поверхностно-активных веществ [156, 157]. Заметим, что в технологии катализаторов и сорбентов ПАВ применяют очень и очень широко, где они чаще всего выступают в качестве пластифицирующей добавки,

Таблица 3.2
Структурно-механические характеристики системы глинозём – вода (номера образцов соответствуют рис. 3.3)

№ обр.	Время измельчения, τ , ч	Пластичность, $Pc \cdot 10^6$, c^{-1}	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с
1	0	0,02	0,2	84300
2	10	0,10	0,2	42200
3	20	0,20	0,2	21800
4	30	0,20	0,2	19500
5	90	0,20	0,2	13600

позволяющей добиться необходимых формовочных свойств массы [40-42].

Рассмотрим влияние ПАВ на свойства формовочных масс на основе глинозёма на примере поливинилового спирта. Согласно классификации, данной в работах [158, 159], поливиниловый спирт может быть отнесён к группе неионогенных полимерных ПАВ, являющихся адсорбционными пластификаторами. Сорбируясь на поверхности частиц глинозёма и создавая своеобразную гелеобразную оболочку вокруг частицы, поливиниловый спирт качественно изменяет характер контактов, при этом дополнительно усиливается гидрофильность поверхности. Сорбированные молекулы поливинилового спирта принимают участие в образовании коагуляционных связей, соединяющих пространственной структурной сеткой сравнительно грубодисперсные частицы глинозёма.

Явное преобладание коагуляционных связей с увеличением содержания поливинилового спирта, контактирование не непосредственно поверхностей частиц глинозёма, а сорбционных оболочек поливинилового спирта делает структуру массы более подвижной и легко деформируемой, о чём свидетельствуют уменьшение значений модулей упругости и эластичности, а также снижение наибольшей пластической вязкости (рис. 3.5). При этом повышается эластичность (в 2,5...3 раза) и особенно пластичность (почти на 2 порядка), а также снижается

значение периода релаксации на порядок (табл. 3.3). Отметим, что наиболее сильное снижение модуля эластичности E_2 и наибольшей пластической вязкости η_1 приходится на незначительное увеличение содержания поливи-

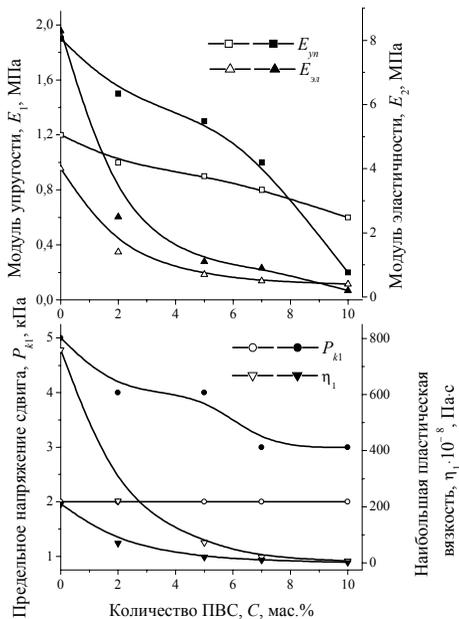


Рис. 3.5. Зависимости модулей упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости системы глинозём – поливиниловый спирт – вода от содержания поливинилового спирта от массы сухих компонентов. Время диспергирования в лабораторной шаровой мельнице, ч: \square , \triangle , \circ , ∇ —0; \blacksquare , \blacktriangle , \bullet , \blacktriangledown — 90

Таблица 3.3

Структурно-механические характеристики системы глинозём – поливиниловый спирт – вода
(номера образцов соответствуют рис. 3.6)

№ обр.	Количество поливинилового спирта, C , мас. %	Пластичность, $Ps \cdot 10^6, c^{-1}$	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с
Без измельчения				
1	0	0,02	0,2	84300
2	2	0,10	0,4	37700
3	5	0,30	0,6	18600
4	7	1,10	0,6	6800
5	10	3,30	0,6	3100
Измельчение в шаровой мельнице в течение 90 ч				
6	0	0,20	0,2	13600
7	2	0,60	0,4	7500
8	5	1,80	0,5	3500
9	7	3,10	0,5	2100
10	10	15,6	0,5	1600

нилового спирта (до 2 мас.%), в то время как значение модуля упругости E , убывает практически монотонно.

Особый интерес представляет ход кривых на диаграмме развития деформаций, представленной на рисунке 3.6. Отмечается симбатный ход кривых при увеличении содержания добавки-пластификатора независимо от длительности предварительной обработки глинозёма в измельчающих устройствах. Причём, при небольшом содержании поливинилового спирта (не превышающем ~ 3 мас.%) не наблюдается значительного прироста доли пластических деформаций. При указанном содержании добавки происходит выравнивание соотношения между быстрыми и медленными упругими деформациями. Увеличение содержания поливинилового спирта свыше 5 мас.% ведёт уже к сущест-

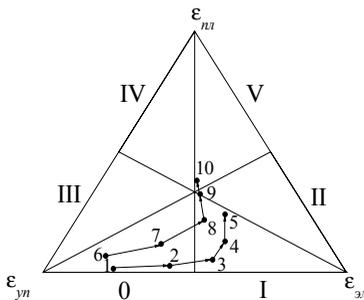


Рис. 3.6. Диаграмма развития деформаций в системе глинозём – поливиниловый спирт – вода. Время обработки в лабораторной шаровой мельнице, ч: 1-5 — 0; 6-10 — 90. Количество поливинилового спирта от массы сухих компонентов, мас. %: 1, 6 — 0; 2, 7 — 2; 3, 8 — 5; 4, 9 — 7; 5, 10 — 10

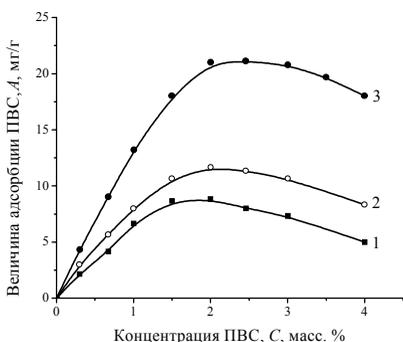


Рис. 3.7. Изотермы адсорбции ($t = 25^\circ\text{C}$) поливинилового спирта на поверхности глинозёма. Соотношение Т:Ж = 1:2. Время обработки глинозёма в шаровой мельнице, ч: 1 — 0; 2, 3 — 90. Степень гидратации глинозёма, мас. %: 1, 2 — 0; 3 — 6,7

венному росту доли пластических деформаций в общем балансе. Именно в этом случае водорастворимый полимер выполняет роль добавки-пластификатора.

В данном плане интересно сравнение кривых развития деформаций системы глинозём – поливиниловый спирт – вода (рис. 3.6) с кривыми сорбции поливинилового спирта (рис. 3.7).

Изотермы адсорбции поливинилового спирта на глинозёме, подвергнутом различным вариантам предварительной обработки, имеют явно выраженный максимум в области концентрации поливинилового спирта в растворе 1,5...3,0 мас. % (рис. 3.7), что соответствует содержанию поливинилового спирта 3...6 мас. %, отнесённому к массе сухих компонентов.

Очевидно, что из разбавленных растворов на поверхности глинозёма адсорбируются лишь отдельные макромолекулы поливинилового спирта. Рост величины адсорбции в области умеренных концентраций (0,5...1,5 мас. %) связан с образованием в растворе агрегатов полимера и их адсорбцией. Снижение адсорбции поливинилового спирта при концентрациях последнего в растворе выше 2...3 мас. % объясняется связыванием агрегатов макромолекул в более прочные структуры, приводящие при дальнейшем росте концентраций поливинилового спирта к структурированию всего раствора. За счёт образования в растворе сплошной структурной сетки переход макромолекул поливинилового спирта на поверхность глинозёма становится более затруднительным [67-69]. Таким образом, концентрацию поверхностно-активного вещества в растворе, отвечающей максимуму на изотерме сорбции (для поливинилового спирта это примерно 2 мас. %), можно считать критической концентрацией структурообразования.

Экстремумы при увеличении количества ПАВ были обнаружены и рядом других авторов при исследовании зависимостей эффективной вязкости суспензий на основе Al_2O_3 от содержания ПАВ [156, 157, 160, 161].

Существенное влияние на величину адсорбции поливинилового спирта оказывает и характер поверхности оксида алюминия. В случае исходного глинозёма адсорбируется не более 9 мг/г, после 90 часов обработки в лабораторной шаровой мельнице количество адсорбиро-

ванного полимера не превышает 12 мг/г (рис. 3.7). Гидратационная обработка глинозёма позволяет повысить величину адсорбции более чем в 2,5 раза и довести её до 21 мг/г. Данный факт мы объясняем различным сродством адсорбата к поверхности адсорбента, определяемым в нашем случае характером предварительной обработки глинозёма.

Исследование образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом инфракрасной спектроскопии показало наличие нескольких характерных полос поглощения: 1020, 1380, 1620, 3480, 3460 и 3520 см^{-1} (рис. 3.8). Все полосы поглощения характерны для валентных колебаний групп OH^- . Предполагается, что полосы поглощения в интервале частот 1000...1600 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям OH^- групп гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$ [162]. Появление полос поглощения 3420...3520 см^{-1} указывает на наличие на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ координационно-связанной воды, то есть групп OH^- , колебания которых возмущены взаимодействием с соседними гидроксилами [163].

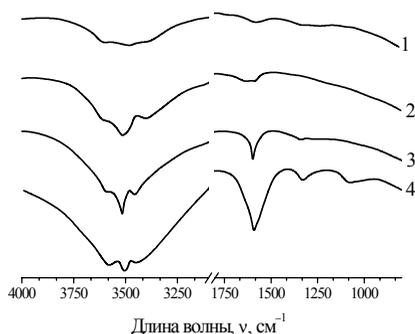
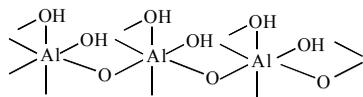


Рис. 3.8. Инфракрасные спектры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 — исходный; 2 — после 120 мин обработки горячей водой; 3 — после 30 мин дисифицирования в бисерной мельнице; 4 — после 120 мин дисифицирования в бисерной мельнице

Полосы поглощения 3700...4000 см^{-1} обычно обусловлены присутствием свободной влаги. Представления об образовании поверхностного

гидрата может быть получено, если принять, что решётка корунда построена из октаэдров AlO_6 , в которых все связи атомов кислорода с атомами алюминия равнонасыщены [162]. Валентная насыщенность такого образования компенсируется в объёмной структуре за счёт соседних октаэдров AlO_6 . На поверхности в отличие от объёма компенсация носит лишь односторонний характер. Координационная сфера поверхностных атомов алюминия не заполнена, эти атомы являются не насыщенными. Заполнение координационной сферы поверхностных атомов алюминия до координационного числа, равного 6, может проходить, в частности, при контакте с водой, который сопровождается гидратацией.

Исходя из этих положений, строение гидратированной поверхности корунда может быть представлено схемой:



где чёрточками указаны координационные связи в октаэдрах AlO_6 .

Анализ инфракрасных спектров показывает, что уже исходный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет на поверхности гидроксильные группы. После диспергирования количество ОН-групп на поверхности увеличено.

Итак, гидратационная обработка сопровождается образованием на поверхности частиц Al_2O_3 слоя гидроксида алюминия, что подтверждается также данными дифференциально-термического анализа [41]. Это и приводит к более интенсивному взаимодействию макромолекул поливинилового спирта с покрывающими поверхность гидроксильными группами.

Аналогичные результаты зависимости величины адсорбции высокомолекулярных водорастворимых полимеров от характера поверхности адсорбента были установлены при исследовании контактных масс на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.9). Особенность адсорбции при диспергировании заключается в том, что при использовании интенсивных механических воздействий крупные макромолекулы полимера становятся более подвижными, а распад агрегатов, состоящих из первичных частиц делает их поверхность более доступной для адсорбции. Можно ожидать увеличение адсорбции при диспергировании и за счёт механохимической прививки образовавшихся радикалов макромолекул к поверхности оксида. Прививка полимера к твёрдым поверхностям возможна только в случае образования устойчивой химической связи диспергируемого неорганического вещества с углеродными атомами полимерной цепи. Химическая прививка полимеров к диспергируемым веществам доказана прямыми методами. Так, прививка полиметилакрилата на дисперсных частицах бентонита в условиях вибропомолы описана в работе [164]. В работе [165] показана возможность прививки полиметилакрилата на оксидах Mn, Cr, Ti, Al до 11...47 мас.% полимера.

Изменение свойств поверхности частиц в результате гидратации глинозёма влияет на свойства формовочных масс. Так, с уве-

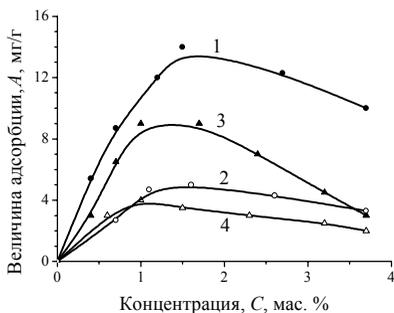


Рис. 3.9. Изотермы адсорбции поливинилового спирта (1, 2) и карбоксиметилцеллюлозы (3, 4) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температура 25°C, отношение Т:Ж = 1:3. 1, 3 — при диспергировании в быстрходном гомогенизаторе 15 мин; 2, 4 — при перемешивании 2 ч

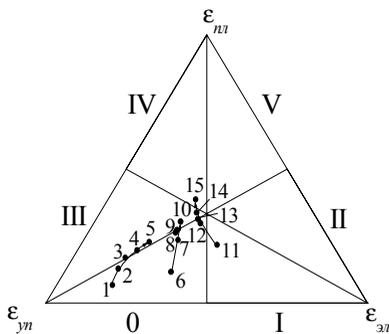


Рис. 3.10. Диаграмма развития деформаций в системе гидратированный глинозём – поливиниловый спирт – вода. Количество поливинилового спирта от массы сухих продуктов, мас. %: 1-5 — 0; 6-10 — 2; 11-15 — 5. Степень гидратации глинозёма, мас. %: 1, 6, 11 — 0; 2, 7, 12 — 2,0; 3, 8, 13 — 3,8; 4, 9, 14 — 4,0; 5, 10, 15 — 6,7

чественных (рис. 3.10). Рост пластичности систем сопровождается снижением модулей упругости (примерно в 3 раза) и эластичности (2...4 раза) (рис. 3.11). Увеличение степени гидратации глинозёма также способствует росту подвижности формовочных масс, о чём свидетельствует уменьшение значений наибольшей пластической вязкости (рис. 3.11). Наблюдается также снижение значений периода релаксации формовочных масс (табл. 3.4). Отметим, что значения предельного напряжения сдвига P_{k1} (рис. 3.11) и эластичности (табл. 3.4) практически не изменяются.

Анализ экспериментальных данных, представленных на рисунках 3.10 и 3.11 и в таблице 3.4, свидетельствует о том, что проведение предварительной гидратации глинозёма даёт больший эффект в изменении структурно-механических свойств формовочных масс на его основе в случае

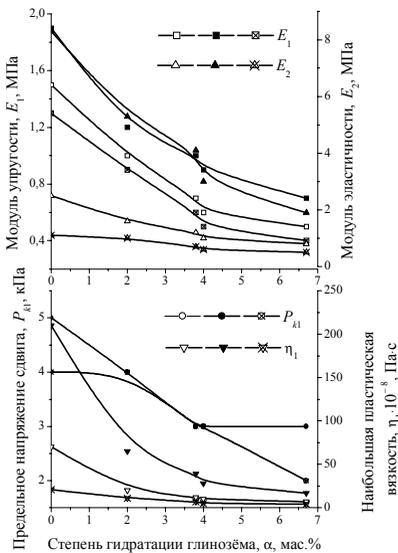


Рис. 3.11. Зависимости модулей упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости системы глинозём – поливиниловый спирт – вода от степени гидратации глинозёма. Количество сухих продуктов от массы поливинилового спирта от массы сухих продуктов, мас. %: ■, ▲, ●, ▼ — 0; □, △, ○, ▽ — 2; ☒, ☓, ☔, ☖ — 5

Таблица 3.4

Структурно-механические характеристики системы глинозём –
поливиниловый спирт – вода
(номера образцов соответствуют рис. 3.10)

№ обр.	Степень гидратации глинозёма, α , мас. %	Пластичность, $Pc \cdot 10^6$, с ⁻¹	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с
Количество поливинилового спирта 0 мас. %				
1	0	0,2	0,2	13600
2	2,0	0,6	0,2	6600
3	3,8	0,8	0,2	4900
4	4,0	1,1	0,2	4000
5	6,7	1,8	0,3	3300
Количество поливинилового спирта 2 мас. %				
6	0	0,6	0,4	7500
7	2,0	2,0	0,4	3200
8	3,8	2,4	0,4	2800
9	4,0	2,6	0,4	2600
10	6,7	3,5	0,4	2300
Количество поливинилового спирта 5 мас. %				
6	0	1,8	0,5	3500
7	2,0	3,6	0,5	2300
8	3,8	4,3	0,5	2200
9	4,0	5,1	0,5	1900
10	6,7	6,9	0,4	1600

использования небольших количеств поливинилового спирта (до 2 мас. %). Так, при отсутствии в системе пластифицирующей добавки значения модулей эластичности уменьшаются более чем в 2 раза, в то время как при 5 %-м содержании полимера — лишь в 2 раза (рис. 3.11). Подобные тенденции прослеживаются и для других параметров формовочных масс: наибольшей пластической вязкости (рис. 3.11), периода релаксации (табл. 3.4). Наибольший рост пластичности в зависимости от степени гидратации глинозёма также наблюдается для систем с небольшим содержанием поливинилового спирта. Если в формовочных массах, приготовленных без добавки ПАВ, увеличение степени гидратации с 0 до 6,7 мас. % даёт практически десятикратное увеличение пластичности, то при содержании в массе 5 мас. % поливинилового спирта значения Pc возрастают не более чем в 4 раза (табл. 3.4).

Отметим также, что существенное изменение свойств формовочных масс происходит уже при незначительной (до 2...3 мас. %) степени гидратации глинозёма. Дальнейшее её повышение уже не столь значительно сказывается на свойствах систем на основе глинозёма.

Аналогичные данные по улучшению формуемости глинозёмсодержащей массы при проведении соответствующих этапов предваритель-

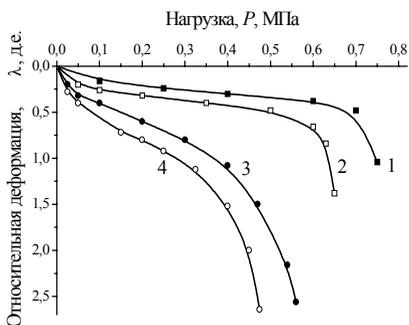


Рис. 3.12. Кривые развития деформаций глинозёмсодержащей массы по данным испытаний на штампе постоянного сечения. Время обработки глинозёма в шаровой мельнице, ч: 1 — 0; 2, 3, 4 — 90. Степень гидратации глинозёма, мас. %: 1, 2, 3 — 0; 4 — 6,7

ной обработки были получены и на штампе постоянного сечения (рис. 3.12, табл. 3.5). Несомненным преимуществом исследования

формуемости на штампе постоянного сечения являются, в-первых, экспрессность метода и, во-вторых, более точное соответствие характера нагружения во время испытания (при одновременном сжатии и сдвиге) режиму нагружения во время экструзии. В отличие от этого, при испытании на пластометре с параллельно смещающейся пластиной реализуется чисто сдвиговой характер нагружения. Недостатком, и при том весьма существенным, метода вдавливания штампа постоянного сечения является отсутствие модельных уравнений (таких как уравнение Максвелла – Шведова и Кельвина (1.19) в методе пластометра конструкции Д.М. Толстого) и сугубо эмпирические методы оценки формовочных свойств.

Таблица 3.5

Структурно-механические свойства глинозёмсодержащей формовочной массы в условиях одновременного развития деформаций сжатия и сдвига (номера образцов соответствуют рис. 3.12)

№ обр	Напряжение начального уплотнения, P_c , МПа	Напряжение предела сжатия, P_m , МПа	Напряжение разрушения структуры, P_s , МПа	Предельное напряжение формования, P_{ϕ} , МПа	Модуль деформации, E , МПа	Коэффициент дислокации, L	Критерий формуемости, R_{ϕ}
1	0,03	0,36	0,75	0,71	2,5	66	6,19
2	0,12	0,27	0,66	0,57	1,6	20	1,56
3	0,15	0,20	0,55	0,38	0,9	7	0,44
4	0,11	0,18	0,47	0,38	0,5	6	0,41

Согласно нашим представлениям, вогнутый участок кривой (рис. 1.12) (до значения давления штампа P , не превышающего P_m) соответствует развитию упругих деформаций, определённых на пластометре с параллельно смещающейся пластиной. Выпуклый участок при P , находящемся в пределах от P_m до P_s , аналогичен зоне пластических деформаций, а угол наклона прямолинейного участка в области точки M (рис. 1.12) свидетельствует об эластичности рассматриваемой системы. Проведённая аналогия между данными испытаний на штампе постоянного сечения и на пластометре с параллельно смещающейся пластиной позволяют, если не количественно, то хотя бы качественно оценивать свойства формовочных масс.

Наилучшей формуемостью (наименьшее абсолютное значение R_ϕ) обладает масса на основе предварительно гидратированного глинозёма с введённой добавкой-пластификатором (рис. 3.12, обр. 4). Следует отметить также и приблизительное соответствие величин модулей упругости E , и эластичности E_e , определённых на пластометре конструкции Д.М. Толстого и модуля деформаций, рассчитанного по методу штампа постоянного сечения. Сопоставимость результатов, полученных на двух различных приборах, при всём отличии характера нагружения масс лишней раз подтверждает целесообразность этих методов испытания и их научную обоснованность. Метод аналогий, изложенный выше, также свидетельствует о значительной большей пластичности образцов, полученных гидратационной обработкой глинозёма и введением в систему пластифицирующих добавок.

Проведение гидротермальной обработки, введение ПАВ в формовочную массу не всегда дают желаемые структурно-механические и реологические свойства формовочных систем. Особенно, если это касается масс, предназначенных для экструзии сложнопрофильных изделий, например, блоков сотовой структуры.

Другим мощным способом регулирования свойств формовочных масс является механохимическая активация исходного сырья. Предпосылки здесь следующие. В процессе достаточно продолжительной механохимической обработки в мельницах-активаторах хотя и не изменяется размер частиц и удельная поверхность, но происходит изменение свойств поверхности твёрдой фазы. Так, в ряде работ [40-42, 166-168], было показано, что активирование глинозёма в мельницах с ударно-сдвиговым характером нагружения ведёт к существенному уменьшению размера области когерентного рассеяния и увеличению дефектности частиц Al_2O_3 . Всё это приводит к росту химической активности твёрдой фазы, о чём свидетельствует более чем трехкратное увеличение степени гидратации глинозёма после проведения его механохимической активации [42, 168]. Для увеличения эффекта механохимического активирования можно использовать добавки поверхностно-активных веществ, которые в дальнейшем на стадии приготовления формовочной массы и экструзии будут выполнять роль пластификаторов [42, 169]. Было показано [42, 166-168], что введение добавок поверхностно-активных веществ, в частности, поливинилового спирта, позволяет не только сократить время измельчения исходного сырья,

но и добиться более высокой степени активирования глинозёма, что выражается в повышении степени гидратации при обработке оксида алюминия водой. Кроме того, не следует забывать, что при сухом измельчении в присутствии добавок поверхностно-активных веществ происходит механосорбция макромолекул и их радикалов на поверхности частиц диспергируемого материала [170].

Рассмотрим влияние механохимической обработки на свойства формовочных масс на примере измельчения глинозёма в лабораторной ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 (частота колебаний 930 мин⁻¹). Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.13), с увеличением времени активирования в формовочных массах наблюдается рост доли пластических деформаций в основном за счёт снижения быстрых эластических. В случае активирования глинозёма в присутствии поливинилового спирта эта тенденция наиболее выражена. Так, диспергирование исходного сырья без добавок даёт увеличение доли пластических деформаций с 7 до 25 %, и точка, отвечающая массе, перемещаясь к центру диаграммы, остаётся в 0-м структурно-механическом типе. Добавка же поливинилового спирта на стадии измельчения позволяет увеличить долю пластических деформаций до 57 %, и формовочная масса принадлежит уже V-му структурно-механическому типу.

Активирование в присутствии поливинилового спирта позволяет также существенно уменьшить период релаксации (табл. 3.6). Если после 60 мин обработки глинозёма в вибромельнице без добавок ПАВ период релаксации снижается с 13600 до 3000 с, в то время как 60-минутное диспергирование в присутствии 5 мас.% поливинилового спирта даёт значение Θ , равное 500 с.

Активирование в присутствии ПАВ позволяет существенным образом улучшить и другие характеристики формовочных масс. Так, указанный технологический приём приводит к увеличению прочности коагуляционной структуры более чем в 5 раз, в то время как после

диспергирования глинозёма без добавок эта величина у формовоч-

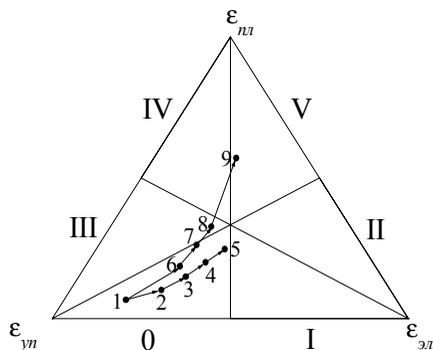


Рис. 3.13. Диаграмма развития деформаций в системе глинозём – 5 мас.% поливинилового спирта – вода: 1 — исходный глинозём; 2-5 — диспергирование без добавок; 6-9 — диспергирование в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 в присутствии поливинилового спирта. Время диспергирования, мин: 1 — 0; 2,6 — 15; 3,7 — 30; 4, 8 — 45; 5, 9 — 60

Свойства системы глинозём – 5 мас. % поливинилового спирта – вода (номера образцов соответствуют рис. 3.13) Таблица 3.6

№ обр.	Время активирования, τ, мин	Свойства твёрдой фазы					Структурно-механические характеристики			Реологические свойства				
		Средний радиус частиц, r, мкм	Координатное число*, Ky	Величина микродифракций	Частиц**, z, %	Степень гидратации частиц, α, мас. %	Пластичность, Пс · 10 ⁶ , с ⁻¹	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ, с	Полная мощность на течение, N ₃ , МВт/м ³	Мощность на разрушение катушки, ΔN ₃ , МВт/м ³	Константа консистенции, n ₀ , Па · с	Индекс течения, n	
1	0	33	9	0,19	1,8	0,2	0,2	0,2	13600	2,7	1,9	122	0,58	
Активирование без добавок														
2	15	12	11	0,31	3,6	0,1	0,3	8900	4,7	2,5	130	0,48		
3	30	13	11	0,35	4,2	0,1	0,3	4900	5,1	3,1	129	0,47		
4	45	13	11	0,38	5,3	0,1	0,4	4300	5,6	3,7	126	0,44		
5	60	15	12	0,42	6,1	0,3	0,5	3000	6,2	4,4	125	0,43		
Активирование в присутствии поливинилового спирта														
6	15	15	12	0,38	5,9	0,3	0,4	4400	7,6	4,3	122	0,41		
7	30	17	13	0,43	7,3	0,7	0,4	2800	9,6	6,9	118	0,38		
8	45	16	12	0,52	8,0	1,0	0,4	2000	11,9	8,2	110	0,36		
9	60	18	13	0,81	8,8	2,0	0,5	500	14,2	10,3	107	0,35		

* Координатное число рассчитывалось по данным седиментационного анализа согласно методике, предложенной в работах [171, 172].
 ** Величина микродеформаций частиц рассчитывалась по данным рентгено-структурного анализа согласно методике [173-176].

ных масс увеличивается чуть более чем в 2 раза, о чём свидетельствуют значения N и ΔN (табл. 3.6). Преимущество совместного диспергирования глинозёма и поливинилового спирта проявляется также и в изменении индекса течения. Активирование оксида алюминия в присутствии ПАВ даёт снижение индекса течения с 0,58 до 0,35, а диспергирование без добавок — лишь до 0,43.

Отметим, что все описанные выше тенденции положительно сказываются на формуемости масс (см. раздел 2.2).

Проанализируем, какие факторы влияют на столь существенные различия свойств формовочных масс, приготовленных из глинозёма, активированного различными способами. Как видно из данных таблицы 3.6, размер частиц твёрдой фазы, а также координационное число практически не зависят от способа диспергирования (в присутствии поливинилового спирта или без него). Следовательно, эти показатели не могут привести к таким различиям в свойствах дисперсных систем, о которых говорилось выше. Заслуживает внимания факт увеличения дефектности частиц при активировании различными способами.

Так, при диспергировании глинозёма без добавок в течение 60 мин величина среднеквадратичной микродеформации составляет 0,42 %, в то время как при активировании глинозёма в присутствии поливинилового спирта это значение практически в 2 раза выше (0,81 %). Более дефектная структура частиц твёрдой фазы обуславливает повышенную химическую активность Al_2O_3 , что и подтверждают значения степени гидратации (табл. 3.6). Ранее нами было выяснено, что рост степени гидратации частиц глинозёма обеспечивает более высокую сорбционную способность по отношению к макромолекулам полимера. Отсюда следует, что коль скоро поверхность частиц при различных способах диспергирования будет иметь разную химическую активность, то это приведёт к отличию в свойствах коагуляционных связей между частицами твёрдой фазы, что и подтверждается данными по измерению структурно-механических и реологических свойств формовочных масс.

Как показывает практика, в технологии катализаторов и сорбентов очень мало внимания уделяется выбору типа измельчающего устройства для диспергирования исходного сырья. На наш взгляд, этот вопрос является одним из приоритетных. Обратимся вновь к рисунку 3.2. Хорошо видно, что от типа измельчителя зависит не только размер частиц, но и их форма, которая при формовании может оказать решающее влияние на качество экструдата. Выше мы уже говорили о том, что для приготовления формовочных масс предпочтительнее использовать сырьё, диспергированное в мельницах с ударно-сдвиговым характером нагружения. Однако известно, что все мельницы обладают различной энергонапряжённостью, то есть, различна, и довольно существенно (порой на несколько порядков), величина энергии, которая подводится в мельнице к единице массы материала за единицу времени или за единичный акт соударения [155]. Соответственно, и активированный в мельницах с различной энергонапряжённостью материал будет обладать различными физико-химическими свойствами*.

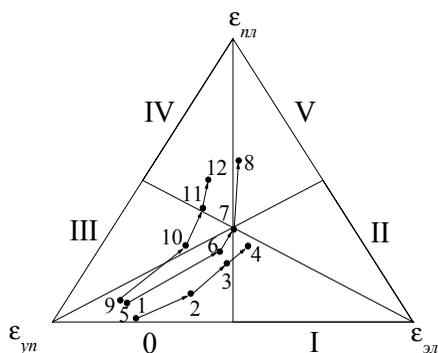


Рис. 3.14. Диаграмма развития деформаций в системе глинозём – поливиниловый спирт – вода. 1-4 — диспергирование в шаровой мельнице в течение 2000 мин; 5-8 — диспергирование в вибромельнице в течение 60 мин; 9-12 — диспергирование в планетарной мельнице в течение 3 мин. Количество поливинилового спирта (мас.%): 1, 5, 9 — 0; 2, 6, 10 — 1; 3, 7, 11 — 3; 4, 8, 12 — 5

В таблице 3.7 приведены характеристики различных типов лабораторных мельниц, а также некоторые параметры глинозёма, достигаемые в данных измельчителях.

Исследования свойств формовочных масс, приготовленных из глинозёма, активированного в различных типах мельниц, показывает (рис. 3.14), что использование более энергонапряжённых активаторов позволяет получить систему с большей долей пластических деформаций при одинаковом содержании поливинилового спирта. Кроме того, возрастают значения модулей упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига, а также уменьшается наибольшая пластическая вязкость (рис. 3.15). Однако структурно-механические характеристики при использовании различных мельниц при одинаковом содержании поливинилового спирта различаются не столь существенно (табл. 3.8). Здесь следует отметить, что при переходе от мельниц с малой энергонапряжённостью (шаровая) к мельницам со средней энергонапряжённостью (роliko-кольцевая вибромельница) заметны отличия в уменьшении периода релаксации, который меньше для формовочных масс, приготовленных из глинозёма, активированного в вибромельнице. Использование же высоконапряжённых мельниц (планетарной) уже практически не даёт изменений в структурно-механических характеристиках формовочных масс.

Таким образом, в качестве измельчающего устройства для активирования глинозёма могут быть рекомендованы мельницы со средним значением энергонапряжённости. Они, обладая приемлемым значением энергетической эффективности, позволяют в довольно широких пределах варьировать свойствами формовочных масс.

* Это легко проиллюстрировать на простом примере. Можно в течение длительного времени с небольшой силой стучать, например, молотком по кирпичу, так и не добившись в итоге сколь-нибудь существенного результата. С другой стороны, можно один раз сильно ударить по тому же кирпичу, в результате чего он расколется на множество кусков.

Таблица 3.7

Параметры глинозёма, измельчённого в различных типа мельниц

Тип мельницы	Энергонапря- жённость, кВт/кг	Добав-ка, мас. %	$S_{\text{дл}}^{\text{пл}}$, м ² /г поверхность, Удельная	Размер области когерен- тного рас- сеяния, $D_{\text{окр}}$, нм	Величина микродефор- маций, ϵ , %	Энергети- ческая эффектив- ность*, $\mathcal{E}_{\text{эф}}$, %	Оптималь- ное время измель- чения**, $\tau_{\text{цель}}$, мин
Шаровая	0,02	ПВС	46	45	0,65	50	2000
		Парафин	45	42	0,69	—	2000
Вибрационная ролик- кольцевая	5,4	ПВС	61	42	0,95	34	50
		Парафин	59	40	0,99	—	50
Планетарная	68	ПВС	57	32	0,94	0,3	3
		Парафин	54	31	1,02	—	3

* Определена как отношение запасённой энергии к подведённой [177]. Запасённая энергия определялась по данным калориметрии при растворении в серной кислоте.

** Определена по зависимостям энергетической эффективности от времени диспергирования. Оптимальное время соответствует максимуму на указанных зависимостях [42, 153, 168].

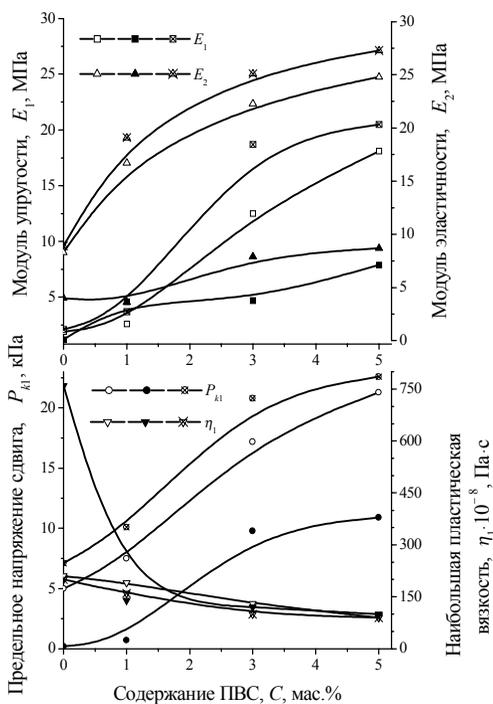


Рис. 3.15. Зависимости модулей упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости системы глинозём – поливиниловый спирт – вода от количества поливинилового спирта. Тип мельницы: ■, ▲, ●, ▼ — шаровая; □, △, ○, ▽ — вибрационная роliko-кольцевая; ☒, ☓, ☔, ☕ — планетарная

Рассмотрим теперь влияние количества поливинилового спирта, введённого на стадии механохимической активации глинозёма, на структурно-механические свойства формовочных масс. Как показывают экспе-

риментальные данные (рис. 3.15), с увеличением содержания поливинилового спирта в системе наблюдается рост значений модулей упругости и эластичности, а также возрастает предельное напряжение сдвига. Это свидетельствует о том, что добавка поливинилового спирта на стадии диспергирования усиливает абсолютные значения упруго-эластических свойств формовочных масс, которые характеризуют систему как твёрдое тело. Так, добавка 5 мас.% поливинилового спирта приводит к увеличению значений модуля упругости практически в 10 раз, а модуля эластичности — примерно в 3 раза. Причиной этому служит усиление коагуляционного взаимодействия между частицами глинозёма, решающее значение в котором играют сорбированные макромолекулы полимера, которые увеличивают прочность связей. И здесь, на наш взгляд, весьма существенен вклад механокрекинга макромолекул с образованием радикалов, которые имеют более высокую активность при образовании коагуляционной связи.

Вместе с тем, повышение содержания поливинилового спирта в формовочной массе позволяет в несколько раз снизить наибольшую пластическую вязкость системы (рис. 3.15). Это является следствием

Таблица 3.8

Структурно-механические характеристики системы глинозём – поливиниловый спирт – вода
(номера образцов соответствуют рис. 3.14)

№ обр	Количество ПВС, С, мас. %	Структурно-механические характеристики		
		пластичность, $Пс \cdot 10^6, c^{-1}$	эластичность, λ	период релаксации, Θ, c
Активирование в шаровой мельнице в течение 2000 мин				
1	0	0,1	0,2	14300
2	1	0,1	0,4	4900
3	3	0,8	0,5	3000
4	5	1,3	0,6	1300
Активирование в вибрационной ролико-кольцевой мельнице в течение 60 мин				
5	0	0,2	0,2	13600
6	1	0,8	0,4	3000
7	3	1,4	0,5	2000
8	5	2,0	0,5	500
Активирование в планетарной мельнице в течение 3 мин				
9	0	0,1	0,2	13000
10	1	0,6	0,3	3100
11	3	0,8	0,4	1400
12	5	1,2	0,5	600

того, что при переходе формовочной массы в режим течения, когда напряжение сдвига превышает значение P_{kl} для рассматриваемой системы, адсорбированный слой поливинилового спирта играет роль своеобразной «смазки» между частицами глинозёма, уменьшая тем самым внутреннее трение. Это подтверждает и рост скорости развития пластических деформаций, который характеризует значение $Пс$, возрастающее более чем в 10 раз (табл. 3.8).

О том, что увеличение количества ПАВ в формовочной массе ведёт к улучшению её формуемости, свидетельствует тот факт, что наблюдается снижение периода релаксации (табл. 3.8). Для формовочных масс, приготовленных из глинозёма, измельчаемого в лабораторной шаровой мельнице с малой энергонапряжённостью, значение Θ с ростом содержания поливинилового спирта уменьшается более чем в 10 раз, а в мельницах со средним и высоким значением энергонапряжённости — 20...30 раз. Кроме того, при увеличении количества поливинилового спирта отмечается тенденция к выравниванию различных видов деформаций в формовочных массах (рис. 3.14). Происходит это в основном за счёт уменьшения доли быстрых эластических деформаций в пользу увеличения доли пластических. Это позволяет в случае

диспергирования глинозёма в средне- и высоконапряжённых мельницах перевести систему из 0-го структурно-механического типа с преимущественным развитием быстрых эластических деформаций в IV-й и V-й, где преобладающими являются уже пластические деформации.

Традиционным промышленным способом получения экструдированных носителей катализаторов на основе оксида алюминия является затворение предварительно измельчённого глинозёма 20 %-м раствором азотной кислоты. Положительное влияние электролитов на реологические свойства формовочных масс показано также в работе [178]. С использованием азотной кислоты готовят формовочные массы для носителей катализаторов ГИАП-3, ГИАП-8 и им подобных [3]. В данном случае азотная кислота пептизирует поверхность частиц глинозёма с образованием гидроксонитратов алюминия. Как показали данные термогравиметрического анализа [41], пептизации подвергается 5...10 мас.% от общей массы оксида алюминия, а образующиеся на поверхности частиц гидроксонитраты алюминия имеют бруттоформулу $Al_3(OH)_{14}NO_3$ или $Al_3(OH)_{13}(NO_3)_2$. Именно эти соединения в кислотных способах приготовления формовочных масс на основе глинозёма образуют коагуляционные связи между частицами твёрдой фазы и отвечают за структурно-механические и реологические свойства формовочных масс.

Как показали измерения на пластометре с параллельно-смещающейся пластиной, формовочные массы, приготовленные по указанной выше технологии, характеризуются преимущественным развитием медленных эластических деформаций и принадлежат I-му структурно-механическому типу. Более того, доля пластических деформаций составляет не более 5 % от общего баланса, а быстрых эластических — 10...15 %. Эти системы обладают очень высоким значением периода релаксации ($\Theta > 21000$ с) и низкой пластичностью ($Pc \approx 0,1 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹). Это является следствием малых значений модулей упругости E_1 и эластичности E_2 (2,9...3,5 и 0,4...0,9 МПа соответственно). Необходимо отметить низкое предельное напряжение сдвига P_{k1} (около 1 кПа) и сравнительно высокую наибольшую пластическую вязкость η_1 (около 100 МПа·с).

Для повышения пластичности системы необходимо использование добавки-пластификатора. Как показывают данные работы [42], в кислотных способах приготовления формовочных масс на основе глинозёма наибольший эффект дают водонерастворимые органические соединения, например, парафин, дибутилсебацинат, диоктилфталат, смолы различного происхождения и т.п. Было показано [42], что применение этих добавок приводит к приблизительно одинаковому результату, а именно, свойства формовочных по своим количественным параметрам близки. С точки зрения доступности и дешевизны наиболее приемлемой пластифицирующей добавкой является парафин.

Выше мы уже обсуждали на примере системы глинозём – поливиниловый спирт – вода, каким образом влияют предварительная механическая активация исходного сырья и способ введения добавки пластификатора на структурно-механические и реологические свойст-

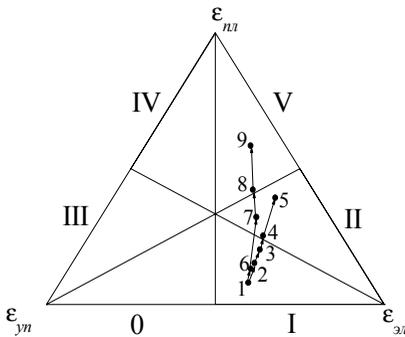


Рис. 3.16. Диаграмма развития деформаций в системе глинозём – 5 мас.% парафина – азотная кислота (концентрация 20 мас.%). Способ диспергирования глинозёма: 1 — исходный; 2-5 — диспергирование без парафина; 6-9 — диспергирование в присутствии парафина. Время диспергирования в ролико-кольцевой вибромельнице, мин: 1 — 0; 2, 6 — 15; 3, 7 — 30; 4, 8 — 45; 5, 9 — 60

ва формовочных масс. Теперь рассмотрим влияние этих же факторов в системе глинозём – парафин – азотная кислота.

Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.16), с увеличением времени активирования исходного сырья в ролико-кольцевой вибромельнице в формовочных массах наблюдается существенное развитие пластических деформаций, доля которых увеличивается в 8 % до 40 % (диспергирование без добавок) и до 58 % (диспергирование в присутствии 5 мас.% парафина). При этом доля медленных эластических деформаций убывает незначительно, в то время как быстрые эластические деформации снижаются с 36 до примерно 10 %. В результате этого формовочная масса, приготовленная из глинозёма, измельчённого без добавок с введением парафина на стадии смешения, с увеличением времени диспергирования перемещается из I-го во II-й структурно-механический тип, а масса, приготовленная из глинозёма, активированного совместно с парафином, — сначала во II-й, а затем в V-й структурно-механический тип с преобладанием пластических деформаций в общем балансе.

Для обоих способов введения парафина отмечается (5...7)-кратное увеличение значений модуля упругости (рис. 3.17), причём наиболее существенный рост отмечается при сравнительно небольшом (15...30 мин) времени активирования в вибромельнице. Подобным образом возрастает и модуль эластичности в случае диспергирования в присутствии парафина. В том же случае, когда добавка вводилась на стадии смешения рост значений E_2 более монотонный. Это говорит о том, что механохимическая активация глинозёма в присутствии парафина даёт уже на начальных стадиях обработки существенный рост быстрой и медленной упругости формовочных масс. В свою очередь, при введении парафина после стадии активирования оксида алюминия увеличение времени обработки в измельчающем устройстве наибольшее влияние оказывает на мгновенную упругость в формовочных массах.

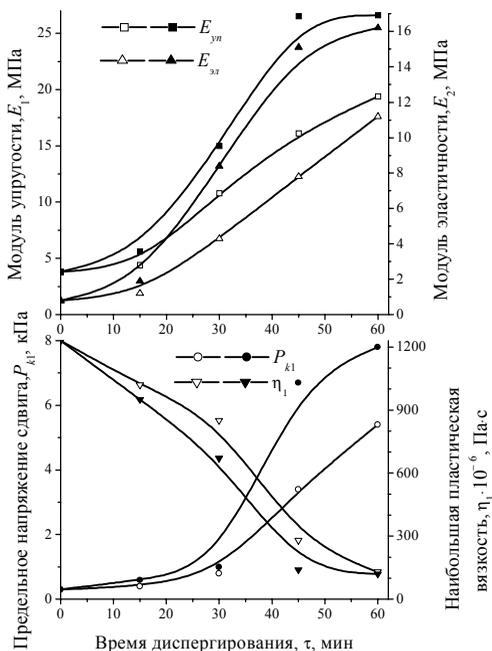


Рис. 3.17. Зависимости модулей упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости системы глинозём – 5 мас.% парафина – азотная кислота (концентрация 20 мас.%) от времени диспергирования в ролико-кольцевой вибромельнице. Способ диспергирования глинозёма: □, △, ○, ▽ — без парафина; ■, ▲, ●, ▼ — в присутствии парафина

Увеличение продолжительности механохимической активации глинозёма ведёт к упрочнению структуры формовочных масс, о чём свидетельствует рост значений предельного напряжения сдвига (рис. 3.17). В обоих рассматриваемых случаях введения парафина в систему максимальное увеличение P_{k1} приходится на более поздние (30...60 мин) стадии диспергирования глинозёма. Необходимо отметить, что наиболее существенное снижение значений наибольшей пластической вязкости η_1 (рис. 3.17) также наблюдается на указанной выше стадии механохимической активации глинозёма.

В работах [40, 42, 166-168, 179] было показано (рис. 3.18), что наиболее интенсивно размер частиц Al_2O_3 убывает на начальных стадиях механохимической активации, в то время как существенный рост микрореформаций наблюдается на более поздних стадиях обработки глинозёма в измельчающем устройстве. Сопоставление данных рисунков 3.17 и 3.18 даёт основание сделать вывод, что уменьшение размера частиц глинозёма (которое приводит к увеличению числа контактов между частицами на единицу объёма) приводит к росту модулей упругости и эластичности, на значение которых, по всей видимости, решающее влияние оказывает количество контактов между частицами глинозёма.

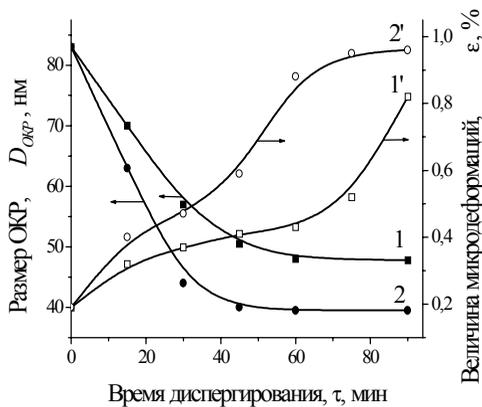


Рис. 3.18. Зависимости размера области когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций глинозёма от времени диспергирования в роликокольцевой вибрмельнице. Способ диспергирования: 1, 1' — без добавок; 2, 2' — в присутствии 5 мас.% парафина

Повышение дефектности частиц (отвечающее за химическую активность) обуславли-

вает упрочение коагуляционных связей, что является следствием образования большего количества гидроксонитратной связки на поверхности глинозёма. Это же объясняет и рост подвижности системы (снижение наибольшей пластической вязкости).

Анализ влияния времени механохимической активации глинозёма и способа введения парафина на структурно-механические характеристики формовочных масс показывает (табл. 3.9), что значение эластичности λ мало зависит от упомянутых технологических приёмов, в то время как пластичность P_c возрастает в 4...6 раз, а период релаксации Θ снижается с 9000 с до 2800 с (диспергирование без парафина) и до 700 с (диспергирование в присутствии парафина). Следует отметить, что характер изменения значений P_c и Θ (которые характеризуют способность системы воспринимать пластические деформации) коррелирует с ходом кривых $\epsilon = f(\tau)$ на рисунке 3.18.

Обратимся к данным таблицы 3.10, откуда следует, что средний размер частиц и их взаимное расположение в пространстве заметно изменяются только на начальных стадиях диспергирования. В то же время химическая активность твёрдой фазы постоянно возрастает. Эти же самые явления были обнаружены и для системы глинозём – поливиниловый спирт – вода (см. выше). Рост химической активности частиц твёрдой фазы в результате механохимической активации Al_2O_3 ведёт (как уже было сказано) к увеличению количества гидроксонитратной связки. В свою очередь это влияет на прочность коагуляционной структуры формовочных масс (значения ΔN увеличиваются более чем в 6 и 12 раз), а также возрастает нелинейность системы, о чём свидетельствует уменьшение значений индекса течения с 0,55 до 0,37 и 0,29 в зависимости от способа введения добавки парафина в формовочную массу (табл. 3.10).

Таблица 3.9

Структурно-механические характеристики системы глинозём – 5 мас.% парафина – азотная кислота (концентрация 20 мас.%) (номера образцов соответствуют рис. 3.16)

№ обр.	Время диспергирования, τ , мин	Пластичность, $Пс \cdot 10^6$, c^{-1}	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с
1	0	0,1	0,5	9000
Диспергирование без добавок				
2	15	0,1	0,6	7900
3	30	0,2	0,6	6900
4	45	0,3	0,6	4900
5	60	0,4	0,6	2800
Диспергирование в присутствии парафина				
6	15	0,1	0,6	6600
7	30	0,4	0,6	2200
8	45	0,5	0,6	1500
9	60	0,6	0,8	700

Следовательно, увеличение количества коагуляционного связующего на поверхности дисперсной фазы позволяет исключить возможность прямого контакта между отдельными частицами. Коагуляционная связка способна легко воспринимать различные виды деформаций значительной величины без разрушения, в случае же разрушения под действием внешней нагрузки быстро восстанавливается. Кроме того, она является более подвижной по сравнению с непосредственным контактом частиц. Несомненно, что такие свойства весьма благоприятно сказываются на формовочных свойствах системы.

Другой особенностью изменения структурно-механических и реологических свойств формовочных масс является их зависимость от времени диспергирования, а именно, скорость их изменения. Так, данные рисунка 3.17 и таблицы 3.9 свидетельствуют о том, что на начальной стадии обработки в вибромельнице (до 15 мин) структурно-механические константы и характеристики изменяются мало, в то время как на этой стадии наблюдается максимальные рост прочности коагуляционной структуры и снижение константы консистенции и индекса течения (табл. 3.10). Более же поздним стадиям активирования глинозёма (15...45 мин) соответствует максимальное изменение структурно-механических свойств, а реологические меняются не столь существенно по сравнению с начальной стадией диспергирования. Вместе с тем, максимальное уменьшение размера как первичных частиц (кристаллитов) Al_2O_3 (рис. 3.18), так и вторичных (табл. 3.10) приходится именно на начальный период измельчения исходного сырья. Координа-

Физико-химические и реологические свойства системы глинозём – 5 мас. % парафина – азотная кислота
(концентрация 20 мас. %)

Таблица 3.10

№	Время активирования, τ , мин	Физико-химические свойства			Реологические свойства			Индекс течения, n
		Средний радиус частиц, r , мкм	Координационное число, K_c	Степень растворения в азотной кислоте, α , мас. %	Полная мощность на течение, N , МВт/м ³	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , МВт/м ³	Константа консистенции, ρ_0 , Па·с	
1	0	33	9	3,1	4,2	1,9	557	0,55
Активирование без добавок								
2	15	12	11	5,6	18,7	7,3	125	0,41
3	30	14	11	7,2	21,1	8,4	123	0,39
4	45	14	12	9,3	27,8	10,5	120	0,38
5	60	15	12	10,4	31,6	12,8	118	0,37
Активирование в присутствии парафина								
6	15	13	12	9,9	31,2	17,6	127	0,36
7	30	13	12	13,2	34,1	18,8	127	0,34
8	45	14	11	14,3	37,9	21,2	126	0,31
9	60	15	11	15,7	41,1	24,9	125	0,29

ционное число также претерпевает изменения, как было отмечено выше, только в первые 15 мин обработки в мельнице.

Размер частиц и их взаимное расположение в пространстве характеризуют количество контактов, которое образуется в дисперсной системе. И чем меньше размер частиц и больше координационное число, тем больше коагуляционных связей может образовываться в высококонцентрированной суспензии на единицу объёма. Таким образом, увеличение количества контактов на начальной стадии диспергирования в первую очередь влияет на прочность коагуляционной структуры. Из основных положений физико-химической механики следует, что прочность всей дисперсной системы определяется как прочностью отдельных контактов, так и их количеством [23, 30]. Следовательно, основной рост прочности коагуляционной структуры в рассматриваемом случае определяется именно количеством образовавшихся коагуляционных связей, в то время как свойства каждого отдельного контакта меняются мало, о чём и свидетельствует незначительное изменение структурно-механических констант формовочных масс на начальной стадии диспергирования глинозёма (рис. 3.17).

На дальнейших стадиях механохимической активации глинозёма, хотя размер частиц и координационное число практически не меняются (то есть практически не меняется и число коагуляционных связей в единице объёма), но продолжает расти дефектность частиц Al_2O_3 (рис. 3.18) и их химическая активность при взаимодействии с азотной кислотой (табл. 3.10). Эти процессы приводят уже к качественному изменению коагуляционных связей. Об этом свидетельствует резкий рост модулей упругости и эластичности, а также предельное напряжение сдвига (рис. 3.17). Увеличение значений модулей E_1 и E_2 свидетельствует о том, что в системе, согласно закона Гука (1.1), для развития одинаковых по относительной величине упруго-эластических деформаций требуется приложение гораздо большего внешнего напряжения. Вместе с тем, уменьшение наибольшей пластической вязкости (что равносильно увеличению текучести) (рис. 3.17) и рост пластичности (табл. 3.9) говорят о снижении внутреннего трения в дисперсной системе и увеличении скорости развития пластических деформаций. Это сопровождается ускорением процесса перехода упруго-эластических деформаций в пластические под действием внешнего напряжения, о чём свидетельствует уменьшение значений периода релаксации (табл. 3.9). Описанные явления связаны в первую очередь с качественным изменением свойств коагуляционных связей. Естественно, что это отразится и на интегральных реологических величинах: полной мощности на течение и мощности на разрушение коагуляционной структуры, — значения которых с дальнейшим увеличением времени активирования глинозёма продолжают возрастать (табл. 3.10), хотя и в меньшей степени, чем на начальных стадиях диспергирования.

Одной из важных причин в существенном различии свойств формовочных масс, приготовленных из глинозёма, активированного различными способами (в присутствии ПАВ либо без них), наряду с увеличением активности твёрдой фазы в сорбционных и химических про-

цесса является последовательность процессов сорбции и химического взаимодействия с дисперсионной средой. Это касается как бескислотных способов приготовления формовочных масс (системы глинозём – поливиниловый спирт – вода), так и кислотных (системы глинозём – парафин – азотная кислота).

В том случае, когда исходное сырьё диспергируют без ПАВ, а затем в полученный порошок добавляют остальные ингредиенты, процессы сорбции молекул ПАВ и химическое взаимодействие дисперсионной среды с твёрдой фазой проходят одновременно и являются конкурирующими. Большое значение здесь играют сродство молекул ПАВ к поверхности и химическая активность дисперсионной среды. Так, в системе глинозём – поливиниловый спирт – вода макромолекулы поливинилового спирта, обладая как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами, могут адсорбироваться на любых центрах поверхности. Вода же, которая по отношению к глинозёму имеет низкую химическую активность, взаимодействует только с гидрофильными участками. И в этой системе процесс сорбции будет преобладающим. В системе глинозём – парафин – азотная кислота молекулы парафина могут сорбироваться только на лиофобных центрах, кроме того, парафин нерастворим в воде. Азотная кислота имеет достаточно высокую химическую активность, поэтому преобладающим в этой системе будет процесс пептизации поверхности с образованием гидроксонитрата алюминия.

В другом случае, когда глинозём был активирован в присутствии ПАВ, уже на стадии диспергирования происходят процессы механосорбции молекул ПАВ на поверхности частиц [170]. Это приводит к тому, что на стадии приготовления формовочной массы процессы сорбции практически завершены на стадии диспергирования, и идёт в основном химическое взаимодействие. Естественно, что образовавшийся адсорбционный слой существенным образом повлияет на протекающие химические реакции.

Всё это мы можем зафиксировать, в частности, по значениям структурно-механических и реологических свойств формовочных масс. Из экспериментальных данных (табл. 3.3, 3.9, 3.10, рис. 3.13, 3.16-3.19) видно, что дефектность частиц, их химическая активность при достаточно продолжительном времени активирования (более 45 мин) изменяется мало, тем не менее, структурно-механические и реологические свойства формовочных масс продолжают претерпевать относительно большие изменения. Это как раз напрямую связано с процессами образования коагуляционных связей, в частности, с порядком адсорбционного и химического взаимодействия.

Выше было рассмотрено влияние различных ПАВ* на структурно-механические и реологические свойства формовочных масс на основе глинозёма. Весьма интересным представляется вопрос, каким образом влияет сочетание различных ПАВ на свойства дисперсных систем. Были исследованы образцы на основе глинозёма, диспергированного

* Под ПАВ, согласно П.А. Ребиндера, подразумевается любое вещество, *изменяющее* свойство поверхности твёрдой фазы.

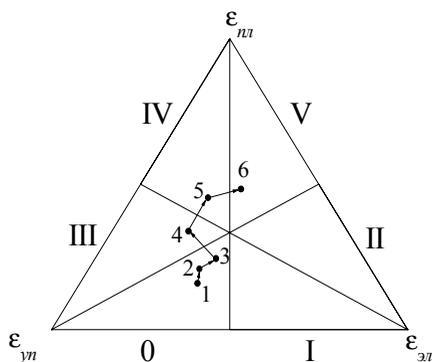


Рис. 3.19. Диаграмма развития деформаций в системе глинозём – ПАВ – азотная кислота (концентрация 20 мас. %). Содержание поливинилового спирта (ПВС) и стеариновой кислоты (СК): 1 — 5 мас.% ПВС; 2 — 4 мас.% ПВС и 1 мас.% СК; 3 — 3 мас.% ПВС и 2 мас.% СК; 4 — 2 мас.% ПВС и 3 мас.% СК; 5 — 1 мас.% ПВС и 4 мас.% СК; 6 — 5 мас.% СК

в присутствии поливинилового спирта и стеариновой кислоты в различных сочетаниях с

последующей пептизацией 20 %-й азотной кислотой.

Система, приготовленная из глинозёма, активированного совместно с 5 мас.% поливинилового спирта с последующей пептизацией азотной кислотой, характеризуется преимущественным развитием быстрых эластических деформаций. Формовочная масса в этом случае принадлежит 0-му структурно-механическому типу (рис. 3.19). При постепенной замене поливинилового спирта на стеариновую кислоту наблюдается уменьшение доли быстрых эластических деформаций в общем балансе в пользу увеличения доли пластических. Это приводит к тому, что в образцах с преобладающим содержанием стеариновой кислоты преимущественное развитие получают пластические деформации, и формовочная масса принадлежит IV-му и V-му структурно-механическим типам. Необходимо отметить, что постепенное уменьшение доли поливинилового спирта при замене его на стеариновую кислоту ведёт сначала к монотонному увеличению медленных эластических и пластических деформаций (рис. 3.19, обр. 1-3). Затем наблюдается резкое снижение доли медленных эластических деформаций, которое сопровождается в первую очередь ростом быстрых эластических деформаций при сохранении пластических примерно на том же уровне (рис. 3.19, обр. 3-4). Этот момент соответствует приблизительно одинаковому количеству поливинилового спирта и стеариновой кислоты в формовочной массе. Дальнейшее повышение содержания стеариновой кислоты по сравнению с поливиниловым спиртом ведёт к преимущественному развитию пластических деформаций.

На зависимостях модулей упругости и эластичности, а также предельного напряжения сдвига от соотношения стеариновой кислоты и поливинилового спирта наблюдается максимум в случае приблизительно одинакового содержания указанных добавок (рис. 3.20), что соответствует скачкообразному характеру изменения соотношения деформаций на диаграмме (рис. 3.19). Данные таблицы 3.11 также

Таблица 3.11
 Структурно-механические и реологические свойства систем глинозём – ПАВ (стеариновая кислота и поливиниловый спирт) – азотная кислота (концентрация 20 мас. %). Общее содержание ПАВ — 5 мас. % (номера образцов соответствуют рис. 3.19)

№ образ	Соотношение СК:ПВС	Структурно-механические характеристики			Реологические свойства			
		Пластичность, 10^6 с^{-1}	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с	Полная мощность на течение, N , МВт/м^3	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , МВт/м^3	Константа консистенции, η_0 , Па·с	Индекс течения, n
1	0:5	0,5	0,39	5280	162	43	67	0,28
2	1:4	0,5	0,39	3770	226	27	1,3	0,75
3	2:3	1,0	0,45	3070	139	26	1,6	0,63
4	3:2	1,5	0,32	1950	741	182	139	0,48
5	4:1	9,8	0,39	1220	522	144	44	0,25
6	5:0	1,4	0,56	1070	369	129	73	0,41

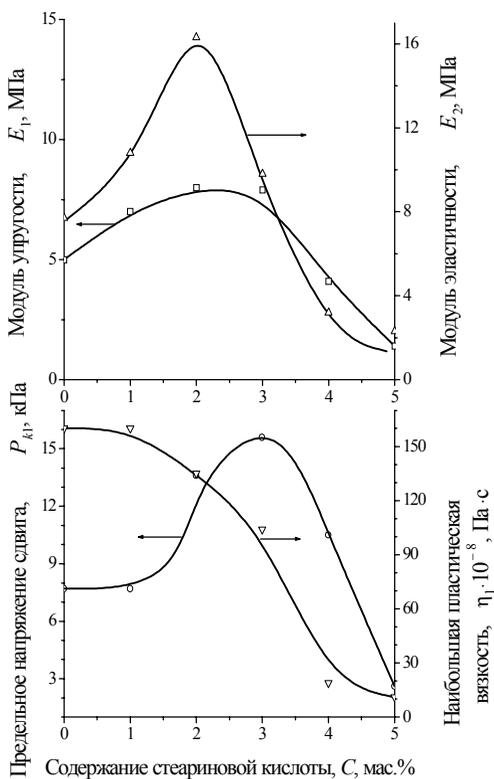


Рис. 3.20. Зависимости модулей упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости системы глинозём – ПАВ (стеариновой кислоты и поливинилового спирта) – азотная кислота (концентрация 20 мас.%) от содержания ПАВ. Общее количество ПАВ — 5 мас.%

свидетельствуют о том, что изменение сочетания стеариновой кислоты и поливинилового спирта в формовочной массе ведёт к экстремальным зависимостям пластичности P_c , эластичности λ , прочности коагуляционной структуры ΔN и индекса течения n . Причём на всех зависимостях экстремум наблюдается при указанном выше сочетании добавок.

Как указывалось выше, поливиниловый спирт является неионогенным ПАВ, в то время как стеариновая кислота — ионогенным. Таким образом, преобладание того или иного типа ПАВ в формовочной массе приводит к скачкообразному изменению структурно-механических и реологических свойств системы. Эти явления объясняются в первую очередь конкурирующим влиянием добавок и, в то же время, их синергизмом. Об этом и свидетельствуют экстремальные зависимости указанных выше параметров.

Примечателен тот факт, что значения наибольшей пластической вязкости η_1 и периода релаксации Θ с увеличением содержания стеариновой кислоты по сравнению с содержанием поливинилового спирта убывают. Это говорит о том, что повышение содержания ионогенных ПАВ ведёт к увеличению восприимчивости высококонцентрированной дисперсной системы к пластическому деформированию.

Известно, что Al_2O_3 , содержащийся в глинозёме, который используется для приготовления катализаторов и сорбентов, может существовать в нескольких кристаллических модификациях.

Согласно ГОСТ 25733—83, оценка фазового состава глинозёма марок Г-0 и Г-00 проводится на поляризационном микроскопе при наблюдении препарата в имерсионной жидкости с показателем преломления 1,740 (йодистый метилен). В данном случае фазовый состав условно делится на две составляющие: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и низкотемпературные модификации оксида алюминия. При проведении анализа считается, что показатель преломления у $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ равен или выше 1,740. У других присутствующих модификаций оксида алюминия показатель преломления принимается за более низкий. Анализ литературных данных [75, 180-182] показывает, что точно согласующихся данных по показателям преломления различных модификаций оксида алюминия нет. Более того, для некоторых модификаций подобные данные вообще отсутствуют. Кроме того, ограниченность выборки экспериментальных данных, а также высокая доля субъективности в оценке по данному способу делают невозможным определение фазового состава с необходимой для катализаторной технологии точностью. Согласно ГОСТ 6912—87 содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глинозёме устанавливается в пределах 30...40 мас.% при разности между верхним и нижним пределом не более 5 %. Реально, в зависимости от поставляемых партий, содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глинозёме марок Г-0 и Г-00 по данным [41] может колебаться от 20 до 70 мас.%.

Качественный рентгено-фазовый анализ показывает [41], что в техническом глинозёме, применяемом для приготовления катализаторов и сорбентов, помимо $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержится, по крайней мере, ещё четыре кристаллические модификации оксида алюминия: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Причём, согласно классификации Б.Г. Линсена [163], две из присутствующих модификаций (γ - и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) относятся к группе низкотемпературных, а оставшиеся три (κ -, Θ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) — к высокотемпературным оксидам алюминия. Известно, что низко- и высокотемпературные модификации обладают резко отличающейся химической активностью. Так, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может взаимодействовать как с кислотами (например, с H_2SO_4 с образованием сульфата алюминия), так и со щелочами (например, с NaOH с образованием алюмината натрия). В свою очередь $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически инертен к воздействию различных реагентов. Таким образом, фазовый состав сырья для приготовления формовочных масс на основе технического глинозёма будет существенно влиять на химическую активность твёрдой фазы, а значит, и на свойства коагуляционной структуры.

По представленной на рисунке 3.21 дериватограмме формовочной массы, приготовленной на основе связки, полученной пептизацией гидроксида алюминия 3 %-й азотной кислотой, отмечено четыре эндотермических эффекта. Если первый эндоэффект можно связать с удалением адсорбированной воды, то последующие три эндоэффекта, лежащие в более высокотемпературной области, чем возможные реакции разложения нитрата алюминия [183, 184] и дегидратации гидроксида

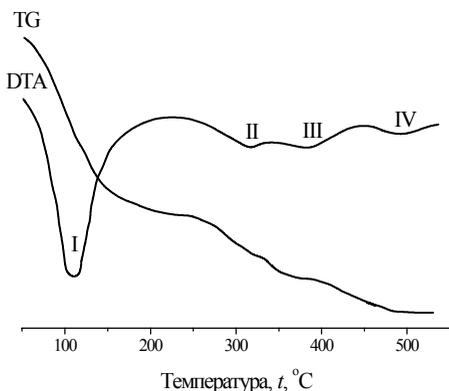


Рис. 3.21. Дериватограмма формовочной массы со связующим на основе гидроксонитратов алюминия

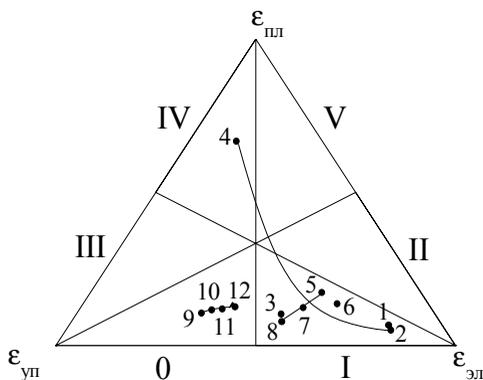
алюминия [163], обусловлены стадийным разложением гидроксонитратов алюминия. Сходные данные по терморазложению основных нитратов алюминия, полученных пептизацией азотной кислотой гиббсита,

приведены в работе Г.М. Белоцерковского [185]. На стадийность разложения гидроксоослей алюминия указывает и М.М. Сычѳв [186].

Таким образом, по присутствию на дериватограммах исследуемых формовочных масс трёх эндоэффектов — двойного эндоэффекта в области 275...425 °С и 460...510 °С — делается вывод [40] о наличии в формовочной массе гидроксонитратной связки.

Комплексный анализ формуемости и фазового состава модельной системы показывает (рис. 3.22, табл. 3.12) существенную зависимость свойств массы от количества образовавшейся связки, определяемой

Рис. 3.22. Диаграмма развития деформаций в системе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — дисперсионная среда. Состав дисперсионной среды: 1-8 — гидроксонитрат-ная связка; 9-12 — гидроксидная связка.



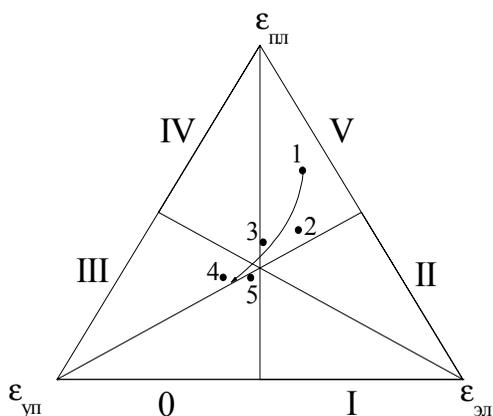
гидроксидная связка. Варианты приготовления: 1-4 — пептизация 20%-й азотной кислотой; 5-8 — пептизация 3%-й азотной кислотой гидроксида алюминия при соотношении $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:10$; 9-12 — глинозѳм и 5 мас.% поливинилового спирта. Соотношение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1, 5, 9 — 1:3; 2, 6, 10 — 1:1; 3, 7, 11 — 3:1; 4, 8, 12 — чистый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 3.12
 Структурно-механические свойства системы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – дисперсионная среда
 (номера образцов соответствуют рис. 3.22)

№ обр.	Соотношение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Структурно-механические константы					Структурно-механические характеристики		
		Модуль упругости, E_1 , МПа	Модуль эластичности, E_2 , МПа	Предельное напряжение сдвига, P_{kl} , кПа	Наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-8}$, Па·с	Пластичность, $P_c \cdot 10^{-6}$, с $^{-1}$	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с	
1	1:3	0,6	0,1	0,7	12	0,6	0,9	14000	
2	1:1	0,6	0,1	1,0	16	0,6	0,9	18700	
3	3:1	1,2	0,9	1,8	45	0,4	0,6	8800	
4	1:0	19,5	35,0	2,4	62	0,4	0,4	500	
5	1:3	0,7	0,3	1,0	10	0,9	0,7	4800	
6	1:1	0,7	0,3	1,0	10	0,9	0,7	6300	
7	3:1	0,7	0,4	1,6	18	0,9	0,6	7100	
8	1:0	0,8	0,6	2,7	40	0,7	0,6	11700	
9	1:3	1,5	2,8	4,0	82	0,5	0,4	8400	
10	1:1	1,5	2,5	4,0	70	0,6	0,4	7500	
11	3:1	1,5	2,2	4,0	65	0,6	0,4	7300	
12	1:0	1,5	1,9	4,0	57	0,7	0,4	6800	

реакционной способностью сырьевой смеси. При содержании в сырьевой смеси $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ порядка 25...50 мас.% количество образовавшейся гидроксонитратной связки, определённой по данным термогравиметрического анализа, практически не зависит от фазового состава. Потери в области II, III и IV эндоэффектов (рис. 3.21) составляют 6...8 мас.% от массы исходной навески. При 75 %-м содержании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ количество связки уменьшается вдвое, а в случае чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образование гидроксонитратов не отмечено [41]. По мере уменьшения количества образующейся связки наблюдается повышение упругой деформируемости массы (увеличиваются модули упругости и эластичности), падение пластичности и эластичности (табл. 3.12) и, как следствие, ухудшение формовочных свойств. Следует отметить такой интересный факт, что при уменьшении количества образующейся гидроксонитратной связки наблюдается относительный рост пластических деформаций в общем балансе, и при 80...90 %-м содержании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ формовочная масса находится в зоне оптимальных деформационных соотношений (см. рис. 2.11). Однако испытания на лабораторном поршневом экструдере показали, что такая масса не подлежит формовке.

Несколько иначе ведут себя формовочные массы с различным соотношением α - и γ -модификаций Al_2O_3 в случае введения поливинилового спирта на стадии измельчения. Так, масса, приготовленная на основе 100 %-го $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется преимущественным развитием пластических деформаций, а доля быстрых эластических составляет менее 10 % (рис. 3.23). По мере увеличения содержания низко-



температурной модификации оксида алюминия наблюдается выравнивание всех видов деформаций, в результате чего точки, отвечающие массам, смещаются к центральной части диаграммы в область наиболее благоприятного сочетания различных видов деформаций.

Рис. 3.23. Диаграмма развития деформаций формовочных масс на основе глинозёма с различным соотношением $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Диспергирование глинозёма совместно с 5 мас.% поливинилового спирта. Соотношение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 — 100:0; 2 — 75:25; 3 — 50:50; 4 — 25:75; 5 — 0:100

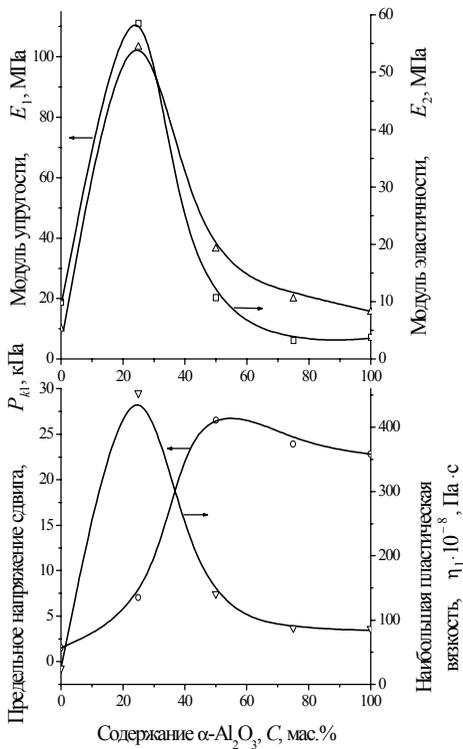


Рис. 3.24. Зависимости модулей упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости системы глинозём – вода от соотношения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

При введении в состав глинозёма 25 мас.% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается скачкообразное увеличение всех структурно-механических констант формовочной массы по сравнению с системой, приготовленной только из α -модификации (рис. 3.24). Дальнейшее увеличение содержания низкотемпературного оксида алюминия ведёт к снижению всех констант (E_1 , E_2 , P_{kl1} , η_1), а в формовочных

массах с преобладающим содержанием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75 и 100 мас.%) различия между указанными выше параметрами практически отсутствуют.

Напротив, для значений структурно-механических характеристик экстремальной зависимости от соотношения различных модификаций оксида алюминия не обнаружено (табл. 3.13). В системах наблюдается рост пластичности Pc и периода релаксации Θ , а также снижение эластичности λ . Также как и для структурно-механических констант, изменение этих значений нивелируется при содержании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 75 мас. %.

Увеличение доли низкотемпературной модификации в исходном оксиде алюминия позволяет в конечном итоге более чем в 5 раз повысить прочность коагуляционной структуры, о чём свидетельствует рост значений полной мощности, затрачиваемой на течение, и мощности, затрачиваемой на разрушение коагуляционной структуры (табл. 3.14). Параллельно с этим значения индекса течения формовочных масс уменьшаются с 0,891 до 0,191, что, безусловно, способствует улуч-

Таблица 3.13

Структурно-механические свойства формовочных масс на основе Al_2O_3 с различным соотношением α - и γ - модификаций.
 Диспергирование глинозёма совместно с
 5 мас.% поливинилового спирта
 (номера образцов соответствуют рис. 3.23)

№ обр	Массовое соотношение $\alpha-Al_2O_3$: $\gamma-Al_2O_3$	Пластичность, $Ps \cdot 10^{-6}, c^{-1}$	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ, c
1	100:0	0,6	0,8	600
2	75:25	0,1	0,7	1250
3	50:50	1,9	0,5	1450
4	25:75	2,7	0,4	2250
5	0:100	2,6	0,5	2250

Таблица 3.14

Реологические свойства формовочных масс на основе Al_2O_3 с различным соотношением α - и γ - модификаций

№ обр	Массовое соотношение $\alpha-Al_2O_3$: $\gamma-Al_2O_3$	Полная мощность на течение, $N,$ $МВт/м^3$	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, $\Delta N, МВт/м^3$	Константа консистенции, $\eta_0, Па \cdot c$	Индекс течения, n
Диспергирование в присутствии 5 мас.% поливинилового спирта					
1	100:0	12,5	1,7	27	0,891
2	75:25	15,0	2,2	40	0,873
3	50:50	27,3	2,6	99	0,619
4	25:75	30,5	5,5	148	0,371
5	0:100	42,3	9,1	148	0,191
Диспергирование в присутствии 5 мас.% парафина					
6	100:0	5,9	4,9	54	0,541
7	75:25	8,5	8,1	60	0,430
8	50:50	12,2	11,6	74	0,417
9	25:75	20,3	19,3	110	0,389
10	0:100	21,1	20,0	121	0,359

шению формуемости. Подобные изменения реологических свойств в зависимости от содержания α - и γ - Al_2O_3 зафиксированы и для формовочных масс, приготовленных совместным диспергированием твёрдой фазы и парафина с использованием в качестве дисперсионной среды раствора азотной кислоты (табл. 3.14).

Таким образом, видно, что на характер развития деформационного процесса огромное значение оказывает соотношение различных модификаций оксида алюминия, содержащихся в исходном глинозёме. Так, повышение доли более химически активной, обладающей более развитой удельной поверхностью γ -модификации позволяет получать систему с оптимальным соотношением деформаций, высокой пластичностью, прочной коагуляционной структурой. Несомненно (см. гл. 2), всё это говорит об очень хороших экструзионных свойствах масс и их пригодности к формованию любой геометрической формы вплоть до блоков сотовой структуры.

Следовательно, использование для приготовления формовочных масс более химически активного соединения даёт возможность в широких пределах варьировать реологическими свойствами системы. Подобный приём был использован и другими авторами, например, [187, 188], где при формовании массы на основе Al_2O_3 в качестве связующего применялся бемит.

Однако здесь возникает другая проблема — сушка и, особенно, прокаливание отформованных изделий. Так, образцы, приготовленные из сырья с преобладающим содержанием γ - Al_2O_3 отличаются значительно большей линейной усадкой (до 20 и более процентов) при проведении указанных выше операций. Это проявляется, прежде всего, в растрескивании изделий, особенно тех, которые имеют сложную геометрическую форму. Преобладание же α - Al_2O_3 благодаря небольшой линейной усадке, напротив, обеспечивает хорошее качество экструдированных изделий при дальнейшей термической обработке. Структурно-механические и реологические же свойства этих систем не отвечают необходимым значениям.

Таким образом, необходимо учитывать два фактора: пригодность массы к формованию и сохранение качества изделия при дальнейшей обработке. С нашей точки зрения, оптимальным является соотношение α - и γ -модификаций оксида алюминия примерно равное 1:1. В этом случае формовочная масса имеет удовлетворительную формуемость (в частности, из неё удаётся получить блок сотовой структуры) и в то же время в процессе сушки и прокаливания на изделиях, по крайней мере визуально, не обнаруживаются сколько-нибудь существенные дефекты.

Ранее в этом разделе было проанализировано влияние различных ПАВ на реологическое поведение формовочных масс на основе глинозёма. Применительно к способам с использованием в качестве дисперсионной среды растворов азотной кислоты как один из методов регулирования свойств формовочных масс необходимо рассмотреть влияние концентрации HNO_3 на реологию суспензий.

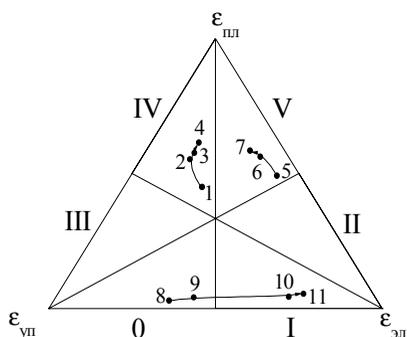


Рис. 3.25. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах глинозём (соотношение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 1:1$) – азотная кислота. 1-7 — без предварительной гидратации; 8-11 — гидротермальная обработка при 60°C . 1-4, 8-11 — без добавок ПАВ; 5-7 — 5 мас.% парафина. Концентрация азотной кислоты, мас.%, 1, 8 — 0,5; 2, 9 — 1; 3, 7 — 2; 4 — 3; 5 — 5; 6, 10 — 10; 7, 11 — 20

Данные рисунка 3.25 свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации азотной кислоты наблюдается рост доли пластических деформаций. Эта тенденция характерна как для образцов без использования ПАВ (обр. 1-4), так и для образцов, приготовленных из глинозёма, диспергированного совместно с парафином (обр. 5-7). Кроме того, для этих систем с увеличением концентрации HNO_3 наблюдается рост модулей упругости и эластичности, при этом наибольшая пластическая вязкость остаётся практически постоянной (рис. 3.26). Всё это приводит к уменьшению периода релаксации, в то время как пластичность и эластичность систем изменяются мало (табл. 3.15). Как весьма важный момент необходимо отметить тот факт, что в рассматриваемых вариантах (без ПАВ и с добавкой парафина) все структурно-механические константы имеют один порядок и, более того, очень близки по своим значениям. Это говорит о том, что определяющую роль в образовании коагуляционной структуры этих систем играет количество введённой с дисперсионной средой HNO_3 . То есть главенствующими являются гидроксонитратные соединения, образующиеся на поверхности Al_2O_3 . Без сомнения, присутствие парафина корректирует свойства формовочной массы. В частности, это касается такого параметра, как предельное напряжение сдвига. Если в отсутствие добавок ПАВ значение P_{k1} практически не меняется (рис. 3.26), то наличие в системе парафина приводит к существенному росту этого параметра. Это позволяет сделать вывод, что наличие в суспензии на основе Al_2O_3 и HNO_3 (сильного окислителя) органической добавки приводит к росту прочности коагуляционных связей между частицами.

Иная картина наблюдается в том случае, когда глинозём был подвергнут предварительной гидратации при 60°C . Выше было показано, что гидротермальная обработка Al_2O_3 даёт образование на его поверхности слоя гидроксида алюминия. Это приводит к следующему. Если образцы без предварительной гидратации характеризуются преимущественным развитием пластических деформаций и принадлежат к IV-му или V-му структурно-механическим типам, то образование на поверхности частиц слоя гидроксида даёт преобладание быстрых и

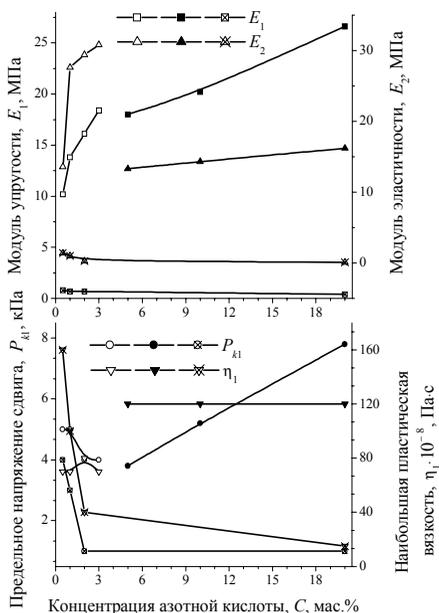


Рис. 3.26. Зависимости модулей упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости системы глинозём (соотношение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3=1:1$) – азотная кислота. □, △, ○, ▽ – без предварительной гидратации и ПАВ; ■, ▲, ●, ▼ – без предварительной гидратации с добавкой парафина 5 мас.%; ⊠, ⊡, ⊢, ⊣ – гидротермальная обработка при 60 °С без ПАВ

медленных эластических деформаций (рис. 3.25). В этом случае формовочная масса принадлежит либо 0-му, либо 1-му структурно-механическому типам. С увеличением концентрации азотной кислоты констатируется уменьшение доли быстрых эластических деформаций в пользу медленных эластических при сохранении пластических деформаций примерно на одном уровне (4...7 %).

В противоположность образцам, приготовленным из глинозёма без предварительной гидратации, гидротермальная обработка твёрдой фазы ведёт к уменьшению модулей упругости и эластичности с ростом концентрации азотной кислоты (рис. 3.26). Мало того, значения E_1 и E_2 при проведении гидратации на порядок и более меньше. Повышение концентрации азотной кислоты даёт также весьма существенное снижение значений предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости. Причём, если при концентрации HNO_3 до 2 мас.% значения P_{k1} и η_1 близки к значениям этих же констант в формовочных массах на основе негидратированного глинозёма, то при более высоких концентрациях кислоты значения этих параметров уже на порядок ниже.

Вышеописанные изменения структурно-механических констант ведут к росту пластичности и эластичности систем (табл. 3.15). И здесь отметим следующее. При малых концентрациях HNO_3 пластичность формовочных масс на основе предварительно гидратированного глинозёма более чем в 3 раза меньше, чем пластичность масс на основе глинозёма без гидротермальной обработки. Лишь с ростом концентрации азотной кислоты значения P_c увеличиваются с $0,2 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3.15

Структурно-механические характеристики системы глинозём
(соотношение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 1:1$) – азотная кислота
(номера образцов соответствуют рис. 3.25)

№ обр	Пластичность, $Пс \cdot 10^{-6}, \text{с}^{-1}$	Эластичность, λ	Период релаксации, $\Theta, \text{с}$
1	0,7	0,4	1200
2	0,6	0,3	800
3	0,6	0,4	700
4	0,6	0,4	600
5	0,6	0,8	1000
6	0,6	0,8	800
7	0,6	0,8	700
8	0,2	0,4	32000
9	0,3	0,4	23000
10	0,3	0,7	22000
11	0,7	0,8	17000

до $0,7 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$. Значения же эластичности при небольших концентрациях HNO_3 приблизительно равны. Повышение концентрации кислоты в случае использования глинозёма, подвергнутого предварительной гидротермальной обработке ведёт к 2-кратному росту значения параметра λ .

Значения периода релаксации, как одного из важных параметров, характеризующих пригодность формовочных масс к экструзии (см. раздел 2.2), в обоих случаях (предварительная гидратация или без неё) уменьшаются с ростом концентрации азотной кислоты (табл. 3.15). Однако, если формовочная масса готовится из глинозёма без гидротермальной обработки, значения Θ составляют 600...1200 с. Проведение предварительной гидратации приводит к тому, что период релаксации имеет порядок 17000...32000 с, что резко ухудшает формовочные свойства системы. Следовательно, предварительная гидротермальная обработка в кислотных способах приготовления формовочных масс негативно сказывается на их пригодности к экструзии.

Причины здесь следующие. Ранее было показано, что увеличение степени гидратации глинозёма в системе Al_2O_3 – ПАВ – вода ведёт к уменьшению формуемости. В этом случае определяющую роль играет сродство молекул ПАВ (в частности, поливинилового спирта) к твёрдой фазе, поскольку поверхность оксида алюминия обладает как лиофильными, так и лиофобными свойствами. При увеличении степени гидратации Al_2O_3 лиофильные свойства становятся преобладающими. Это, в свою очередь, ведёт к росту адсорбции ПАВ на поверхности частиц, что собственно, и компенсирует крайне низкую реакционную способность глинозёма при его взаимодействии с водой. Использование же азотной кислоты (как сильного химического реагента) позволя-

ет, как на это указывалось выше, создать на поверхности Al_2O_3 гидроксонитратную связку. Также было показано, что гидроксидная связка (без применения ПАВ) в формовочных массах даёт преимущественное развитие быстрой упругости, в то время как гидроксонитратная — медленной упругости. Добавки различных ПАВ позволяют лишь увеличить пластические свойства системы.

Таким образом, поверхность глинозёма под действием только азотной кислоты частично покрывается продуктами взаимодействия Al_2O_3 и HNO_3 , которые способны образовывать коагуляционные контакты. Наравне с ними в системе присутствуют непосредственные контакты между частицами твёрдой фазы. Предварительная гидротермальная обработка ведёт к тому, что уже почти вся поверхность частиц покрыта слоем гидроксида (то есть, она приобретает лиофильные свойства), и при взаимодействии твёрдой фазы с раствором азотной кислоты наряду с гидроксонитратными связками существенную роль играют гидроксидные контакты. Естественно, вклад каждого из них будет определяться количеством введённой в формовочную массу HNO_3 , то есть её концентрацией.

Описанные выше явления в системах глинозём – ПАВ – дисперсионная среда относятся в основном к приготовлению катализаторов для высокотемпературных процессов, в частности, конверсии природного газа, где основной модификацией является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако оксид алюминия широко применяется и в низкотемпературных процессах как собственно катализатор, так и как носитель или сорбент. В этих случаях оксид алюминия присутствует в системе в модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Получение гранул катализатора или сорбента на основе низкотемпературной модификации оксида алюминия возможно двумя путями: либо использование в качестве сырья непосредственно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, либо гидроксид алюминия. Чаще всего в промышленном сырье для приготовления катализаторов и сорбентов гидроксид алюминия присутствует в виде гидрагиллита, имеющего брутто-формулу $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Сравнительная характеристика образцов оксида и гидроксида алюминия, подвергнутых сухому измельчению в шаровой мельнице и мокрому измельчению в среде водных растворов полимеров, показывает преимущество мокрого измельчения как по дисперсности получаемых материалов, так и по скорости измельчения. Это связано с влиянием воды при мокром измельчении, действие которой можно сравнить с действием ПАВ. Обработка в течение 15 мин в бисерной мельнице суспензии гидроксида алюминия даёт содержание крупных частиц (более 50 мкм) около 10 %, а сухое измельчение в шаровой мельнице в течение 30 ч — в 2 раза больше (табл. 3.16) [40]. Однако процесс мокрого измельчения имеет и ряд недостатков. Исследованиями структурно-механических свойств суспензий гидроксида алюминия на приборе Вейлера–Ребиндера показано, что суспензии $\text{Al}(\text{OH})_3$ в пятипроцентном водном растворе поливинилового спирта даже после продолжительного измельчения обладают недостаточной высокой устойчивостью. Так, коэффициент устойчивости суспензии K_u после 15 мин дис-

пергирования составляет 0,96 (табл. 3.17). Известно, что суспензии, имеющие K_u менее единицы, относятся к классу неустойчивых [22, 23]. В процессе переработки и эксплуатации они могут оседать на стенках аппаратов и трубопроводов [25].

Таблица 3.16

Дисперсный состав Al_2O_3 и $Al(OH)_3$ при сухом и мокром
измельчении

Наименование оборудования	Вещество	Время измельчения, мин	Содержание фракции, мас. %		
			менее 10 мкм	10...50 мкм	более 50 мкм
Бисерная мельница (мокрое измельчение)	Al_2O_3	15	33	59	8
		30	40	55	5
	$Al(OH)_3$	15	34	56	10
		30	40	51	9
Шаровая мельница (сухое измельчение)	Al_2O_3	900	12	57	31
		1800	25	54	21
	$Al(OH)_3$	900	17	57	26
		1800	23	53	24

Однако дальнейшее диспергирование в бисерной мельнице (30 мин) приводит к тому, что коэффициент устойчивости суспензии гидроксида алюминия возрастает до величины 1,1, в то время как для суспензий на основе оксида алюминия при той же продолжительности обработки значение K_u остаётся постоянным (табл. 3.17). Наряду с этим увеличение продолжительности диспергирования даёт большие значения модулей упругости и эластичности для суспензий на основе $Al(OH)_3$. Кроме того, для этих суспензий значения наибольшей пластической вязкости в 4,5 раза меньше, чем для суспензий на основе Al_2O_3 . В свою очередь, эти изменения структурно-механических констант обуславливают более высокую пластичность суспензий гидроксида алюминия, диспергированного в течение 30 мин по сравнению с пластичностью суспензий оксида алюминия при том же времени измельчения. Необходимо также отметить, что с увеличением времени диспергирования суспензий Al_2O_3 наблюдается рост медленных эластических деформаций за счёт снижения доли пластических. В суспензии же $Al(OH)_3$ медленные эластические деформации уменьшаются в пользу быстрых эластических.

Данные таблицы 3.16 показывают, что дисперсный состав Al_2O_3 и

Таблица 3.17
Структурно-механические свойства суспензий Al(OH)₃ после обработки в бисерной мельнице

Вещество	Время измельчения, τ, мин	Структурно-механические константы				Структурно-механические характеристики			Соотношение деформаций			Структурно-механический тип	Коэффициент устойчивости, K _y
		модуль упругости, E ₁ , кПа	модуль эластичности, E ₂ , кПа	предельное напряжение сдвига, P _{kl} , Па	наибольшая пластическая вязкость, η ₁ , МПа·с	пластичность, Пс·10 ⁻⁸ , с ⁻¹	эластичность, λ	период релаксации, Θ, с	быстрые эластические, ε _y , %	медленные эластические, ε _z , %	пластические, ε _m , %		
Al ₂ O ₃	15	0,8	2,0	10	1,4	0,7	0,30	280	50,5	20,8	28,7	III	1,0
	30	2,8	4,7	2,5	0,9	2,8	0,37	50	52,6	27,6	19,8	III	1,0
Al(OH) ₃	15	1,0	1,9	8,5	2,7	0,2	0,34	400	54,6	25,6	19,8	III	0,96
	30	5,6	6,2	3,5	0,2	3,9	0,38	40	64,6	16,8	18,8	III	1,0

$\text{Al}(\text{OH})_3$ после 30 мин диспергирования в бисерной мельнице приблизительно одинаковый. По крайней мере, изменению только размеров частиц дисперсной фазы нельзя приписать все отличия в структурно-механических свойствах суспензий. И здесь на первый план выходит химическая активность твёрдой фазы, которая больше у гидроксида алюминия. Более высокая химическая активность $\text{Al}(\text{OH})_3$ в купе с диспергированием твёрдой фазы приводит к тому, что увеличиваются упруго-эластические свойства коагуляционных связей между частицами. Вместе с тем, при внешних нагрузках, превышающих предел текучести, в суспензиях гидроксида алюминия скорость развития пластических деформаций практически в 1,5 раза выше, что связано с более высокой подвижностью коагуляционной структуры и её способностью достаточно быстро образовывать новые коагуляционные связи после их разрушения под внешним воздействием без разрыва сплошности системы.

По данным рентгено-фазового анализа во всём интервале времени обработки водной суспензии гидроксида алюминия образцы содержат только одну фазу гидраргиллита. При мокром измельчении $\text{Al}(\text{OH})_3$ наблюдается лишь слабое дробление кристаллов с сохранением кристаллической решётки. Так, даже при длительном измельчении $\text{Al}(\text{OH})_3$ (60 мин) в бисерной мельнице размер кристаллов уменьшается со 100 до 55 нм, в то время как при сухом измельчении в вибро- и особенно в планетарной мельницах размер частиц снижается до 25...30 нм.

Обнаружено отрицательное влияние воды на процесс диспергирования гидроксида алюминия, которое наблюдается уже при незначительной влажности порошка [189]. Так, исследования двух материалов, предварительно высушенного при температуре 120 °С (остаточная влажность 0,2 мас.%) и содержащего 8 мас.% влаги, показывают, что после активации в сухом гидроксиде алюминия наблюдается более значительное разрушение кристаллической структуры. Например, после 5 мин обработки в планетарной мельнице сухого $\text{Al}(\text{OH})_3$ размер частиц уменьшается со 100 до 30 нм, а у содержащего 8 мас.% влаги лишь до 38 нм.

Таким образом, с учётом всех факторов для производства катализаторов и сорбентов может быть рекомендовано предварительное сухое активирование [40]. Сопоставление результатов, полученных при механической обработке сухих тригидроксидов и их водных суспензий, позволяет охарактеризовать влияние среды на процессы, происходящие при активации. При механохимической обработке сухого $\text{Al}(\text{OH})_3$ происходит разрушение кристаллов на блоки и перестройка всей структуры. Причём раскалывание происходит вдоль кристаллографических плоскостей и индексом Миллера {002}. В то же время при обработке водных суспензий гидратная оболочка вокруг частиц играет роль «смазки» и препятствует протеканию пластической деформации в кристалле в момент воздействия мелющих тел. В результате происходит дробление кристаллов на фрагменты с сохранением исходной кристаллической структуры [190-192].

Совершенно иная картина наблюдается во время механохими-

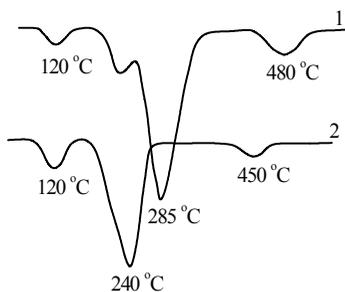
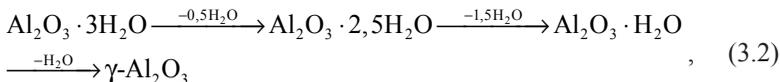


Рис. 3.27. ДТА кривые термического разложения гидратгиллита: 1 — исходный; 2 — после механохимической активации

ческой активации гидроксида алюминия. На термограмме исходного $\text{Al}(\text{OH})_3$ присутствуют три характерных эндотермических эффекта (рис. 3.27). Первый в области температур $100 \dots 150 \text{ }^\circ\text{C}$ вызван удалением сво-

бодной влаги, второй при $200 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет предэффект (ступенчатое разложение $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сначала с удалением 0,5 молекул воды, а затем 1,5 молекулы воды). Третий эндозффект ($400 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$) связан с разложением бемита AlOOH (или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Таким образом, гидратгиллит разлагается по схеме:



У образцов гидратгиллита, подвергшихся сухому измельчению, имеются следующие отличия: у второго эндозффекта отсутствует предэффект; максимум второго эндозффекта сдвигается в область низких температур на $20 \dots 100 \text{ }^\circ\text{C}$; значительно уменьшается величина третьего эндозффекта со смещением его в низкотемпературную область. Количество образовавшегося бемита по схеме (3.2) после двухчасового измельчения в вибромельнице уменьшается с $25 \dots 35$ до $10 \dots 15 \%$, а общие потери массы, составляющие у исходного гидратгиллита $34,6 \text{ мас.}\%$, уменьшаются на 6% [192-194]. Следовательно, в процессе механохимической активации тригидроксида алюминия происходит дробление гранул, разрушение кристаллов до величины 30 нм . При этом идёт дегидроксилирование с образованием молекулярной воды, которая удерживается в межслоевом пространстве.

Одним из видов сырья на основе активного оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) являются отходы $\text{Al}(\text{OH})_3$ электрохимических производств. Эти отходы представляют собой пасту гидрогеля алюминия. Испытания на пластометре с параллельно-сдвигающейся пластиной конструкции Д.М. Толстого показали, что эта паста относится к IV-му структурно-механическому типу (рис. 3.28). Величина пластических деформаций в общем балансе составляет $80,6 \%$. Масса имеет высокую пластичность Lc равную $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (табл. 3.18). Сформованные из этой пасты гранулы имеют большое количество дефектов.

Введение в пасту гидрогеля $0,3 \text{ мас.}\%$ карбоксиметилцеллюлозы и применение вместо мешалки диспергатора на стадии приготовления

Таблица 3.18
Структурно-механические свойства паст гидрогеля алюминия (номера образцов соответствуют рис. 3.28)

№ обр	Добавки	Условия обработки	Оптимальная формовочная влажность, φ , мас. %	Структурно-механические константы					Структурно-механические характеристики		
				Модуль упругости, E_1 , МПа	Модуль эластичности, E_2 , МПа	Пределное напряжение сдвига, R_k , кПа	Наибольшая пластическая вязкость, η_1 , МПа·с	Пластичность, $P_c \cdot 10^6$, c^{-1}	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с	
1	—	Мешалка	56,0	9,07	7,10	4,3	955	4,5	0,56	240	
2	0,3 % КМЦ	Диспергатор	52,1	4,47	8,77	4,2	773	5,4	0,34	260	
3	0,3 % КМЦ + 10 % ГГ		52,0	2,07	2,60	3,7	797	4,6	0,44	690	
4	0,3 % КМЦ + 20 % ГГ		52,1	1,25	2,07	3,4	733	4,6	0,38	920	
5	0,3 % КМЦ + 40 % ГГ		52,2	0,33	0,72	3,5	252	1,4	0,31	1100	

КМЦ — карбоксиметилцеллюлоза; ГГ — гидраргиллит

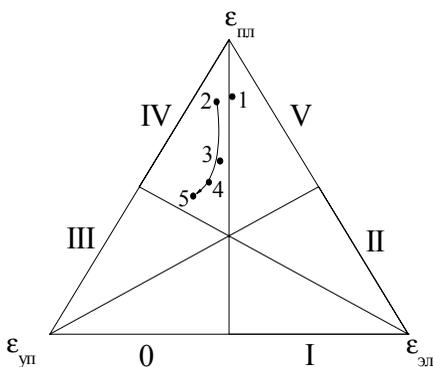


Рис. 3.28. Диаграмма развития деформаций в системе гидроксид алюминия – карбоксиметилцеллюлоза – вода. Условия обработки: 1 — мешалка; 2-5 — диспергатор. Количество карбоксиметилцеллюлозы, мас. %: 1 — 0; 2-5 — 0,3. Количество гидраргиллита, мас. %: 1,2 — 0; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30.

формовочной массы позволяет несколько снизить доли медленных эластических и пластических деформаций, в результате

чего система перемещается в IV-й структурно-механический тип (рис. 3.28). Введение добавки карбоксиметилцеллюлозы и замена мешалки диспергатором позволили в 2 раза уменьшить модуль упругости и снизить наибольшую пластическую вязкость приблизительно на 200 МПа·с. Однако, этот технологический приём не позволяет получить массу с оптимальными формовочными свойствами. В частности, в пасте гидрогеля чрезмерно выражены пластические свойства (доля $\epsilon_{пл}$ составляет примерно 79 %). Следовательно, в систему помимо введения ПАВ требуется добавка отощающего компонента. В рассматриваемой системе гидрогеля алюминия (с учётом крайне жёстких требований к химическому составу катализаторов и адсорбентов) в качестве отощающей добавки может выступать порошок гидраргиллита.

Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.28), введение порошка гидраргиллита позволяет снизить долю пластических деформаций до 47 % за счёт увеличения быстрых эластических деформаций. Кроме того, добавка гидраргиллита в пасту гидрогеля Al(III) практически на порядок снижает значения модулей упругости и эластичности при сохранении оптимальной формовочной влажности и, соответственно, предельного напряжения сдвига на одном уровне (табл. 3.18).

Это свидетельствует о том, что хотя практически сохраняется прочность коагуляционной структуры по внешним воздействиям ($P_{k1} \approx const$), но связи между частицами приобретают способность к восприятию больших упруго-эластических деформаций. Необходимо отметить тот факт, что при содержании гидраргиллита 30 мас. % резко падает значение наибольшей пластической вязкости. Однако увеличение содержания гидраргиллита с 20 до 30 мас. % ведёт к трёхкратному снижению пластичности формовочных масс. Другими словами, повышение текущей скорости сопровождается снижением скорости развития пластических деформаций. Увеличение значения периода релаксации с 240 до 1100 с также свидетельствует о снижении пластических свойств системы.

Таким образом, добавка гидраргиллита позволяет перевести формовочную массу на основе гидрогеля Al(III) в разряд удовлетворительно формуемых масс. Это означает, что при экструзии пасты гидрогеля алюминия с добавкой гидраргиллита около 30 мас. % отсутствуют дефекты, которые были характерны для паст с меньшим содержанием гидраргиллита (в частности, дефекта типа «драконов зуб»).

Для получения формовочных масс из гидроксида алюминия были рассмотрены три основных способа синтеза связующего: 1) на основе гидроксонитратов алюминия; 2) с использованием цинк-аммиачнокарбонатных растворов; 3) с использованием высокомолекулярных полимеров-пластификаторов.

Синтез связки на основе гидроксонитратов алюминия, как было отмечено выше, достаточно широко применяется в промышленности. Были исследованы структурно-механические свойства формовочных масс на основе гидраргиллита, подвергнутого предельному измельчению в течение 30 ч в шаровой мельнице, где в качестве пептизатора использовалась азотная кислота различной концентрации. Формовочная масса, приготовленная с 30 %-й азотной кислотой, характеризуется преимущественным развитием пластических деформаций ($\gg 55\%$) и принадлежит IV-му структурно-механическому типу (рис. 3.29). Снижение концентрации кислоты до 20 мас. % приводит к существенному усилению замедленной упругости, в результате чего масса принадлежит уже ко II-му структурно-механическому типу. При этом доля быстрых эластических деформаций уменьшается с 27 до 17 %, снижение же доли пластических ещё более существенно: практически в 2 раза, — и составляет значение около 29 %.

Снижение концентрации пептизирующей кислоты приводит также к более чем пятикратному росту модуля упругости (табл. 3.19), в то время как модуль эластичности и предельное напряжение сдвига существенно не изменяются. Наибольшая пластическая вязкость возрастает в 6 раз. Подобные изменения структурно-механических констант

приводят к 16-кратному снижению пластичности системы, двукратному росту её эластичности и увеличению периода релаксации с 3200 до 4300 с (табл. 3.19). Подобные изменения структурно-

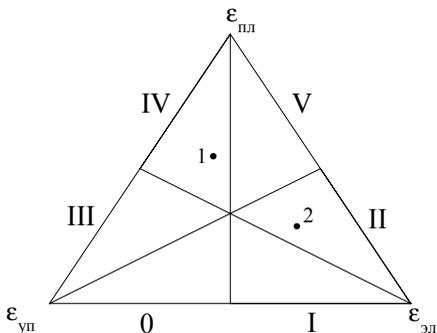


Рис. 3.29. Диаграмма развития деформаций в системе гидраргиллит – азотная кислота. Концентрация азотной кислоты, мас. %: 1 — 30; 2 — 20

Таблица 3.19

Структурно-механические свойства системы гидрагиллит – азотная кислота (номера образцов соответствуют)

№ образ	Концентрация кислоты, С, мас. %	Структурно-механические константы				Структурно-механические характеристики			
		Модуль упругости, E_1 , МПа	Модуль эластичности, E_2 , МПа	Пределное напряжение сдвига, $P_{кл}$, кПа	Наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-8}$, Па·с	Пластичность, $P_c \cdot 10^6$, с $^{-1}$	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с	
1	30	1,0	1,6	13	5,2	3,2	0,4	3200	
2	20	5,5	1,7	8	33,1	0,2	0,8	4300	

Таблица 3.20

Результаты испытания формовочных масс на основе гидроксида алюминия на штампе постоянного сечения

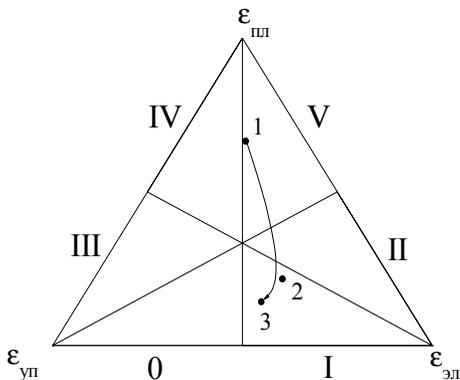
№ образ	Состав системы	Пределное напряжение формования, P_{ϕ} , МПа	Модуль деформации, E , МПа	Коэффициент дислокации, L	Критерий формования, R_{ϕ}
1	Al(OH) $_3$ – 2 %-ая HNO $_3$	0,204	2,67	3,8	0,28
2	Al(OH) $_3$ – 10 %-ая HNO $_3$	0,160	2,95	4,7	0,31
3	Al(OH) $_3$ – 5 % АКР – 7 % ZnO	0,262	2,53	4,64	0,55
4	Al(OH) $_3$ – 10 % АКР – 7 % ZnO	0,246	3,02	5,38	0,40
5	Al(OH) $_3$ – 5 % АКР – 20 % ZnO	0,129	5,07	6,45	0,36

механических свойств со снижением концентрации азотной кислоты не позволяют получить систему, обладающую оптимальной формуемостью. Если при более высокой концентрации азотной кислоты формовочные массы отличались слишком высокой пластичностью, то снижение концентрации кислоты привело к излишнему развитию эластичности и, самое главное, к неприемлемому росту периода релаксации. Хотя формовочная масса пригодна для экструзии достаточно простых форм.

Отметим, что формовочные массы, приготовленные с использованием оксида алюминия и 20 %-й азотной кислоты (рис. 3.25, обр. 11), характеризуются ещё более ярко выраженными эластическими свойствами при снижении пластических. При этом значение периода релаксации возрастает до значения 17000 с (табл. 3.15). Таким образом, более высокая химическая активность сырья при использовании гидроксонитратной связки позволяет увеличить пластические свойства системы, что объясняется большим количеством образующегося связующего в результате пептизации твёрдой фазы.

Свойства формовочных масс, полученных с использованием азотной кислоты концентрации 2...10 мас.% и цинк-аммиачнокарбонатного раствора были изучены на штампе постоянного сечения. Достоинства и недостатки этого метода исследования обсуждены выше.

Экспериментальные данные (табл. 3.20) показывают, что при увеличении концентрации азотной кислоты с 2 до 10 мас.% наблюдается снижение предельного напряжения формования, в то время как значение коэффициента дислокаций возрастает с 3,8 до 4,7. Это свидетельствует о том, что повышение концентрации азотной кислоты даёт коагуляционную структуру более восприимчивую к внешнему воздействию за счёт большей разупорядоченности. Однако критерий формуемости масс меняется мало и лежит в области 0,28...0,31, что соответствует хорошим формовочным свойствам (см. раздел 2.2).



Количество аммиачнокарбонатного раствора, введённого в формовочную массу на основе гидроксида алюминия, незначительно сказывается на его формо-

Рис. 3.30. Диаграмма развития деформаций в системе гидроксид алюминия – поливиниловый спирт (5 %-й раствор). Температура предварительного прокаливания, °С: 1 — 120; 2 — 300; 3 — 550

Таблица 3.21
 Структурно-механические свойства системы гидроксид алюминия – поливиниловый спирт (5 %-ый раствор)
 (номера образцов соответствуют рис. 3.30)

№ обр	Температура прокаливания, t , °С	Структурно-механические константы					Структурно-механические характеристики		
		модуль упругости, E_1 , МПа	модуль эластичности, E_2 , МПа	предельное напряжение сдвига, P_{kl} , кПа	наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-8}$, Па·с	пластичность, $Pc \cdot 10^6$, с ⁻¹	эластичность, λ	период релаксации, Θ , с	
1	120	5,4	4,9	25,0	12,8	1,9	0,5	3300	
2	300	3,2	3,2	14,0	40,0	0,5	0,5	6400	
3	550	7,1	7,2	20,0	260,1	0,1	0,5	93000	

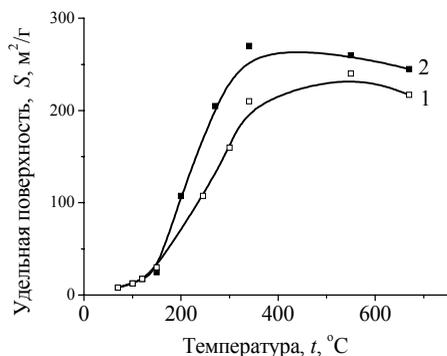


Рис. 3.31. Изменение удельной поверхности гидроксида алюминия в зависимости от температуры прокаливания. 1 — исходный; 2 — активирование в вибромельнице

вочных свойствах. Об этом свидетельствуют небольшие изменения значений предельного напряжения формования, максимального модуля деформаций и коэффициента дислокаций (табл. 3.20). Зна-

чение критерия формуемости, который составляет величину 0,36...0,55, находится на грани перехода в область плохоформуемых систем.

Интерес представляет способ приготовления формовочных масс на основе гидроксида алюминия с использованием бескислотного связующего, а именно, 5 %-го водного раствора поливинилового спирта. Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.30), гидрагиллит, прокалённый при температуре 120 °С и затворённый раствором поливинилового спирта, даёт формовочную массу, обладающую преимущественным развитием пластических деформаций и принадлежащую к V-му структурно-механическому типу. Повышение температуры прокаливания ведёт к резкому (в 2,3...5,3 раза) снижению доли пластических деформаций и приблизительно одинаковому росту быстрых и медленных эластических деформаций, в результате чего формовочная масса перемещается в I-й структурно-механический тип с преобладанием медленных эластических деформаций.

С повышением температуры предварительного прокаливания, как уже отмечалось выше, происходит не только изменение состава твёрдой фазы. Обнаружено, что образование бемита при температуре 300 °С позволяет увеличить удельную поверхность дисперсной фазы до 200...250 м²/г (рис. 3.31). Дальнейшее прокаливание, которое приводит уже к образованию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, не даёт сколь-нибудь существенного изменения удельной поверхности частиц. Таким образом, изменение свойств формовочных масс, приготовленных из $\text{Al}(\text{OH})_3$, подвергнутого предварительному прокаливанию при различных температурах, связано не только с изменением состава твёрдой фазы, но и с весьма существенным увеличением удельной поверхности.

Увеличение температуры прокаливания исходного сырья в большей мере сказывается на значениях наибольшей пластической вязкости, которая увеличивается в 20 раз (табл. 3.21). И если общая эластичность систем остаётся одинаковой, то пластичность уменьшается более чем

в 23 раза, а значения периода релаксации возрастают с 3300 до 93000 с. Эти явления (в особенности последнее) нежелательны. Они приводят к ухудшению формовости системы.

3.2. Формовочные массы, содержащие соединения кальция

С целью увеличения механической прочности и снижения склонности к зауглераживанию в состав ряда катализаторов конверсии углеводородов вводятся добавки гидравлического связующего: высокоглинозёмистого цемента, талюма [4, 195, 196].

Сам алюминатный цемент известен и широко используется в строительной промышленности уже около 100 лет [197]. Именно с этого времени механизм его схватывания и твердения является предметом изучения [197-202]. Сравнение условий твердения алюминатного цемента с аналогичными условиями для портланд-цемента показало, что прямой аналогии между двумя наиболее распространёнными видами цемента нет. Кроме того, в формировании прочности, в том числе в развитии данных процессов во времени, были обнаружены такие явления, которые никак не могли быть вписаны в единую схему.

В отличие от портланд-цемента, алюминатные цементы обладают такими ценными качествами, как жаростойкость, термостойкость, стойкость в химически агрессивных средах, быстрый набор прочности [198, 200, 203, 204]. Данные преимущества обусловили широкое распространение сравнительно дорогих цемента на основе алюминатов кальция. Применяемый в катализаторной промышленности цемент талюм (технические алюминаты кальция) содержит в своём составе не менее 70 мас.% Al_2O_3 относится к группе высокоглинозёмистых алюминатных цемента, состоящих из моноалюмината CA^* и диалюмината CA_2 кальция [198, 205].

Специфика приготовления изделий на основе высокоглинозёмистых цемента, в частности, приготовления носителей и катализаторов на основе талюма, обуславливает необходимость исследования процессов структурообразования, которые, в свою очередь, определяются гидратацией составляющих цемент минералов и дальнейшей кристаллизацией первоначально образовавшихся метастабильных гидратных соединений в более стабильные при данных условиях.

Сам термин «гидратация», согласно Т.В. Кузнецовой и Й. Талаберу [198], не совсем однозначен. Он включает в себя целый ряд физико-химических процессов, среди которых следует упомянуть растворение, гидролиз, образование гидратов, процессы коллоидной химии такие, как образование гелей, десорбцию, кристаллизацию и перекристаллизацию. Все эти физико-химические процессы содержат в себе тер-

* Здесь и далее в тексте приняты обозначения, ставшие традиционными в химии цемента: С — CaO ; А — Al_2O_3 ; Н — H_2O .

мин «гидратация», под которым понимаются процессы, происходящие во время взаимодействия клинкерных материалов с водой.

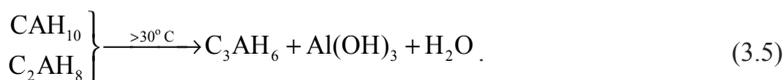
Авторы работы [202] указывают, что первоначально при гидратации СА в суспензиях с соотношением Ж:Т > 10 наблюдается конгруэнтное растворение моноалюмината кальция и выделение новообразований с соотношением СаО:Al₂O₃ близким к единице. При температуре ниже 10...12 °С в начале выделяется гидроалюминат, имеющий состав САН₁₀ в виде хлопьев, зёрен и пластинок. При обычной температуре выделяется оптически изотропный гель, пропитанный растворами гидроксидов кальция и алюминия. Затем наблюдается период интенсивного разложения раствора и отделение большого количества геля глинозёма. Одновременно наблюдается выпадение С₂АН₈, которое идёт тем быстрее, чем меньше отношение Ж:Т. Соотношение СаО:Al₂O₃ в жидкой фазе увеличивается до 2, а затем до 3 и выше, что приводит к образованию более высокоосновных гидроалюминатов кальция. Вторичным продуктом перекристаллизации высокоосновных гидроалюминатов кальция является С₃АН₆.

При гидратации СА в цементном тесте с Ж:Т = 0,5 последовательность реакций остаётся той же, но их скорость существенно увеличивается.

Гидратация диалюмината кальция СА₂ аналогична гидратации СА, но протекает значительно медленнее. В продуктах гидратации этого соединения встречаются те же гидраты, что и при гидратации моноалюмината, но отмечается значительное содержание гидроксида алюминия.

Указывается [202], что при гидратации алюминатного цемента выпадает целая гамма основных гидроалюминатов кальция и среди них основными фазами являются двухкальциевый и четырехкальциевый гидроалюминаты С₂АН₈ и С₄АН₁₉ (при высушивании переходящий в С₄АН₁₃), которые в дальнейшем превращаются в стабильный трехкальциевый кубический гидроалюминат состава С₃АН₆. При гидратации алюминатов кальция в зависимости от кинетики процесса из раствора выделяется тот или иной гидрат. В конечном итоге, независимо от состава исходного алюминатного цемента и кинетики гидратации, состав растворов достигает точки, соответствующей равновесию системы С₃АН₆–АН₃–раствор.

А.В. Волженский [204], указывая на то, что при гидратации СА образуется структура высокой прочности, даёт следующую схему процесса:



Аналогичная схема гидратации предложена F.M. Lea [199].

Авторы отмечают, что переход первичных гидроалюминатов в C_3AH_6 резко ускоряется при повышении температуры. Причём переход гексагонального C_2AH_8 в кубический C_3AH_6 сопровождается появлением напряжений в твёрдой системе, выделением воды из твёрдой фазы и, как следствие этого, уменьшением объёма твёрдой фазы и потерей прочности [199, 202, 203, 206].

В работе [206] указывается, что большая скорость гидратации, обусловленная повышенной температурой гидратационной среды, приводит к тому, что с течением времени быстро иссякает количество материала, способного содействовать самозалечиванию возникающих при перекристаллизации дефектов цементного камня, прочность последнего в результате этого уже не восстанавливается. Авторы работ [203, 204, 206], отмечая спады прочности при быстрой гидратации, связывают их с появлением множества скоплений дисперсных кристаллитов гидроалюминатов кальция, не содействующих формированию высокопрочного сростка.

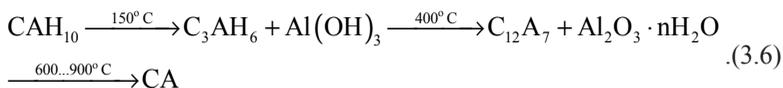
В работах [204, 206-208] указывается на возможность управления скоростью гидратации путём введения в систему цемент – вода различных добавок. Так, для ускорения схватывания предлагается вводить гидроксид кальция, портланд-цемент, соду, триэтаноламин, серную кислоту, сульфаты натрия и железа, хлорид лития. В качестве замедлителей схватывания могут быть использованы хлориды натрия, калия и бария, нитрат натрия, соляная кислота, глицерин, сахар, бура, борная кислота. Хлориды кальция и магния, нитрат бария, уксусная кислота в малых количествах замедляют, а больших ускоряют схватывание алюминатного цемента. Для предупреждения снижения прочности рекомендуется вводить в алюминатный цемент добавку карбоалюминатов кальция или магния, а также сульфосалициловую кислоту, препятствующие перекристаллизации первичных гидроалюминатов в C_3AH_6 .

Более подробная классификация добавок к цементным связкам дана в работах [209, 210]. По функциональному назначению добавки разделены на следующие группы: добавки-регуляторы реологических свойств; добавки-регуляторы схватывания и твердения; добавки-регуляторы структуры; добавки, улучшающие качество и некоторые эксплуатационные характеристики цементов и бетонов на их основе [209]. Отмечается различный механизм влияния добавок на процесс гидратационного твердения цементной составляющей — действие добавок сводится не только к изменению скорости собственно гидратации и гидролиза клинкерных минералов, но и к образованию адсорбционных плёнок, вызывающих отталкивание частиц твёрдой фазы, изменению процессов коагуляции и собственно сближения зёрен цемента и гидратных новообразований. В работе [210] приведены данные, что замедляющее действие органических добавок-замедлителей (лигносульфонатов, гидроксикарбоновых кислот, глицерина, поливинилового спирта, алюмометилсиликона натрия и т.д.) связано с их адсорбцией на поверхности метастабильных первоначально образующихся гексагональных фаз. Причём сорбция замедляющих добавок может тормозить одновременно два процесса: и образование гексагональных гидро-

алюминатов кальция, и их превращение в кубическую фазу. Стабильные, очень плотные оболочки из гексагональных первичных гидроалюминатов кальция, формирующиеся вокруг зёрен исходных минералов и таким образом блокирующие их, также могут быть причиной замедления процессов гидратации.

Т.В. Кузнецова отмечает [200], что сроки схватывания аллюминатного цемента существенно зависят и от тонины помола составляющих компонентов. При увеличении тонины помола наблюдается ускорение гидратации как за счёт увеличения реагирующей поверхности, так и за счёт активации частиц цемента.

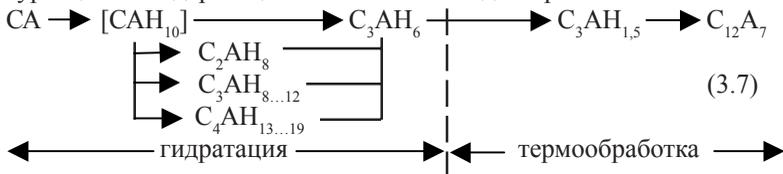
При термообработке изделий на основе гидратированного аллюминатного цемента изменение структуры цементного камня обуславливается не только переходом гексагональных гидроаллюминатов в кубическую форму, но и их дегидратацией и структурными изменениями гидроксида и оксида алюминия [198]:



При 800 °С и выше, как отмечает Т.В. Кузнецова [198], помимо структурных превращений гидроаллюминатов в аллюминаты, появляется новая форма схватывания.

Большая работа по созданию и исследованию широкого ассортимента цементосодержащих катализаторов, носителей и сорбентов выполнена сотрудниками Новомосковского филиала ГИАП (в настоящее время НИАП) [196, 211-217]. В работе [196] отмечается, что использование цементов при производстве катализаторов только в качестве гидравлического связующего носит односторонний характер и практически не учитывает весь спектр их свойств. Предлагается двойное использование алюмокальциевых цементов в катализаторной технологии: а) классическое – для обеспечения высокопрочной структуры; б) для создания развитой поверхности активного компонента.

Предложена [212, 213, 218] принципиальная схема гидратации моноаллюмината кальция, отражающая также и формирование структуры цементосодержащего носителя на стадии проковки:



При разработке особопрочных носителей для катализаторов были исследованы текстурные и фазовые характеристики систем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – CA и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – CA_2 [196, 219, 220]. Максимум прочности таблетированных цементосодержащих катализаторов приходится на соотношение $\text{CA}:\text{CA}_2$ в талюме равное 0,2...0,4 [221] и составы носителей 40 мас.% CA – 60 мас.% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 20 мас.% CA_2 – 80 мас.% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [222].

При разработке таблетированных цементсодержащих катализаторов отмечается, что степень гидратации талюма на стадии смешения компонентов перед таблетированием не должна превышать 30 мас.%, что позволило бы основную часть цемента использовать для увеличения прочности гранул в процессе последующего гидротермального твердения. Однако вместе с тем установлено, что таблетирование контакта приводит к увеличению внутренних напряжений в грануле, влияющих на кинетику структурообразования и препятствующих в определенной степени росту прочности. На наш взгляд, переход к экструзии цементсодержащих носителей и катализаторов при давлениях значительно более низких, чем при таблетировании, позволил бы решить проблему деструктивного влияния остаточных напряжений в гранулах контакта.

Несмотря на то, что высокоглинозёмистый алюминатный цемент талюм нашёл широкое применение в катализаторной технологии [196, 211, 223, 224], использование его связано исключительно с приготовлением носителей, адсорбентов и катализаторов, получаемых методом таблетирования. Переход к экструзионному формованию цементсодержащих катализаторов несомненно предъявляет особые требования к массам, в состав которых входят в качестве гидравлического связующего алюминаты кальция. Главным требованием здесь является стабильность структурно-механических свойств цементсодержащих масс в момент формования. Основным отличием формовочной массы, предназначенной для экструзии, от шихты, поступающей в таблетмашины, является высокое (порядка 30 мас.%) содержание влаги, обеспечивающее необходимые реологические свойства. В то же время, в случае введения цементов при контакте последних с содержащейся в массе влагой, начинаются процессы гидратации, приводящие к снижению влагосодержания и образованию гидратных соединений, что резко изменяет влажность и, соответственно, другие структурно-механические свойства системы. За счёт гидратации цементной составляющей возникает опасность схватывания массы в экструдере. Проблему стабилизации свойств в цементсодержащей формовочной массе предлагается [41, 207, 208] решить путём введения соответствующих водорастворимых добавок, замедляющих и даже останавливающих на определённое время процесс гидратации. Необходимо отметить, что подобный подход универсален и может быть использован не только для приготовления катализаторов конверсии углеводородов, но и практически для всего спектра цементсодержащих катализаторов при переходе к выпуску последних в формованном виде.

Исследование кинетики гидратации талюма показало, что составляющие его моно- (CA) и диалюминаты (CA_2) кальция с разной скоростью взаимодействуют с водой [41]. Скорость гидратации моноалюмината (рис. 3.32) значительно превосходит скорость гидратации диалюмината кальция. Так, если за 2 ч водной обработки при 26 °C степень гидратации CA составляет 50 мас.%, то для CA_2 это значение не превышает 14 мас.%. Учитывая массовое соотношение $CA:CA_2$ в исходном талюме, можно определить степень гидратации цемента. Как будет

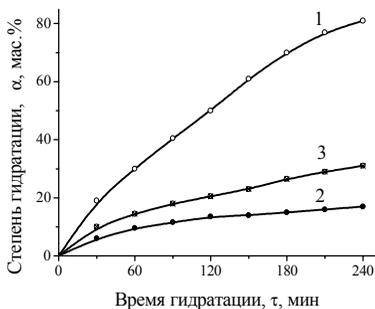


Рис. 3.32. Кинетика гидратации алюминатного цемента: 1 — CA; 2 — CA₂; 3 — талом. Температура гидратации 26 °C

показано ниже, особый интерес при приготовлении формованных катализаторов представляет цемент с низкой скоростью схватывания и повышенным содержанием Al₂O₃. В связи с этим для получения экструдированных катализаторов рекомендуется использовать талом с мини-

мальным соотношением CA:CA₂, равным 0,3...0,4.

Анализ фазового состава образцов гидратированного алюминатного цемента показывает [186], что основными продуктами гидратации талома в воде являются первичные гидроалюминаты: гексагональный восьмиводный гидроалюминат кальция C₂AH₈ и четырёхкальциевый тринадцативодный гидроалюминат C₄AH₁₃, причём образование данных гидратов идёт через метастабильную фазу — десятиводный однокальциевый гидроалюминат SAH₁₀, идентифицировать который рентгенографически удаётся лишь в том случае, когда температура гидратационной обработки не превышает 20...25 °C. С целью стабилизации состава гидратных фаз гидратационную обработку проводили при минимальной температуре, обеспечивающей невозможность присутствия SAH₁₀ в системе, а именно, при 26 °C.

Вторичным гидратным соединением, образующимся при перекристаллизации первичных гидроалюминатов является кубический шестиводный гидроалюминат кальция C₃AH₆. Кроме того, в процессе гидратации талома имеет место образование гиббсита AH₃.

В целом процесс гидратации талома в воде может быть описан следующей схемой [225]:



Подъём температуры гидратационной обработки приводит к существенному повышению скорости гидратации (рис. 3.33, а). При повышении температуры с 26 до 60 °C скорость увеличивается приблизительно в 2 раза. Несоответствие правилу Вант-Гоффа говорит о наличии диффузионного торможения.

Повышению реакционной способности по отношению к воде способствует предварительная обработка талома в измельчающих устройствах (рис. 3.33, а). Так как подобная обработка практически не приводит к увеличению удельной поверхности цемента и рекомендуется только для гарантированной стабильности гранулометрического сос-

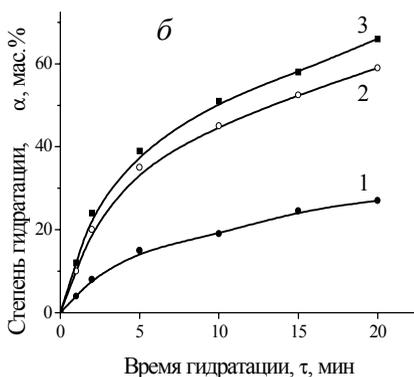
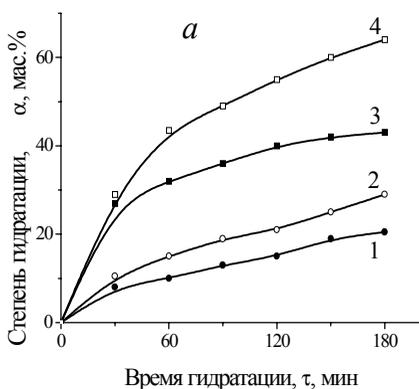


Рис. 3.33. Кинетика гидратации талюма. а: 1, 3 — исходный; 2, 4 — активированный 30 ч в шаровой мельнице. Температура: 1, 2 — 26 °С; 3, 4 — 60 °С. б: 1, 2 — в бисерной мельнице; 3 — в УЗП (22 кГц). Температура: 1, 3 — 26 °С; 2 — 60 °С

тава [41], повышение реакционной способности и ускорение схватывания происходит за счёт активации в измельчающих устройствах. Особый интерес представляет тот факт, что продукты гидратации активированного алюминатного цемента отличаются меньшей термической устойчивостью [226]. Так, если в случае исходного талюма дегидратация C_3AH_6 происходит в температурном интервале 290...330 °С, то после 30 ч обработки в шаровой мельнице и последующей гидратации цемента образующийся при этом кубический шестиводный гидро-

алюминат кальция будет разлагаться уже при 270...310 °С. Подобное снижение термической устойчивости гидратных фаз объясняется ускоренной гидратацией активированного талюма и, соответственно, возможными структурными дефектами образующихся гидратов.

При водной обработке талюма в различных диспергирующих устройствах скорость гидратации увеличивается в ещё большей степени (рис. 3.33, б). Причина повышения скорости гидратации связана с частичным снятием диффузионного торможения.

Следует отметить также, что вышеперечисленные факторы, повышающие скорость процесса гидратации, как то предварительная активация, повышение температуры и гидратация в диспергаторах различного типа, не сказываются на фазовом составе образующихся гидратных соединений. Однако управление фазовым составом гидратов представляет интерес в том плане, что ряд авторов, в частности Т.В. Кузне-

цова [198, 200], связывают потерю прочности изделий на основе высокоглинозёмистых цементов с перекристаллизацией первичных гидроалюминатов кальция в C_3AH_6 .

Анализ данных [225] по введению в состав системы талом – вода ряда водорастворимых веществ, основными требованиями к которым являются доступность, экологическая чистота и исключение отрицательного влияния на каталитическую активность, позволил выделить две группы добавок, отличающиеся друг от друга по функциональному назначению.

К первой группе относятся добавки-регуляторы фазового состава: низкомолекулярные спирты и ацетон (табл. 3.22). Установлено [225, 227], что обработка талом в водных растворах этанола, изопропанола и ацетона практически не влияет на скорость гидратации (рис. 3.34). Однако основными продуктами гидратации являются C_4AH_{13} при обработке спиртов и C_2AH_8 , C_2AH_6 , C_4AH_{13} при обработке в растворе ацетона (табл. 3.22). Перекристаллизация первичных гидроалюминатов в C_3AH_6 в данных условиях резко замедляется. Так, присутствие кубического шестиводного гидроалюмината кальция при водной обработке регистрируется после 1,5...2 ч гидратации, в случае использования добавки-регуляторов фазового состава — после 5...6 ч.

Ко второй группе относятся добавки-замедлители гидратационных процессов — водорастворимые высокомолекулярные полимеры и глицерин. При обработке алюминатного цемента в водных растворах поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы фазовый состав гидратных соединений аналогичен составу гидратов при водной обработке (табл. 3.22) [225, 227]. Скорость гидратации при использовании данных полимеров заметно снижается (рис. 3.34).

Эффекта резкого замедления и даже полной остановки гидратации алюминатов кальция удаётся достичь, вводя в систему талом – вода небольшие количества глицерина (рис. 3.34). Схема, отражающая состав гидратных фаз в этом случае, аналогична схеме гидратации в воде (табл. 3.22).

Таким образом, добавками-замедлителями гидратационных процессов в системе талом – вода могут служить водорастворимые высоко-

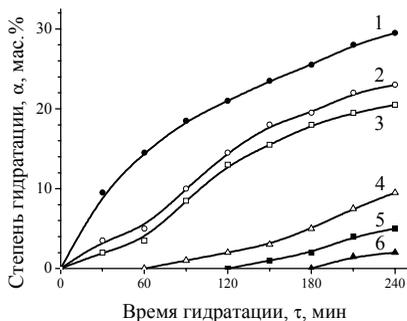


Рис. 3.34. Кинетика гидратации талом. Состав гидратационной среды: 1 — вода, 10%-е водные растворы этанола, изопропанола и ацетона; 2, 3 — 0,5%-е растворы карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта; 4, 5, 6 — 0,5%, 1% и 2%-е растворы глицерина соответственно. Температура гидратации 26 °С

Таблица 3.22

Влияние состава гидратационной среды на фазовый состав гидратных соединений в системе талом – вода ($t = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Состав гидратационной среды	Основные гидратные фазы	Предлагаемая схема гидратации	Различия в схемах гидратации
Вода, водные растворы ПВС, КМЦ и глицерина	C_2AH_8 C_4AH_{13} C_3AH_6	$\left. \begin{array}{l} \text{CA} \\ \text{CA}_2 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} \text{C}_2\text{AH}_8 \\ \text{C}_4\text{AH}_{13} \end{array} \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$	
Водные растворы этанола и изопропанола	C_4AH_{13}	$\left. \begin{array}{l} \text{CA} \\ \text{CA}_2 \end{array} \right\} \rightarrow \text{C}_4\text{AH}_{13} \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$	Основной продукт гидратации C_4AH_{13} . Образование C_3AH_6 замедлено
Водные растворы ацетона	C_2AH_8 C_2AH_6 C_4AH_{13}	$\left. \begin{array}{l} \text{CA} \\ \text{CA}_2 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} \text{C}_2\text{AH}_8 \\ \text{C}_2\text{AH}_6 \\ \text{C}_4\text{AH}_{13} \end{array} \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$	Образование C_3AH_6 замедлено

молекулярные полимеры и глицерин. Причём наиболее эффективным замедлителем гидратации является глицерин. При экструзионном формировании наиболее важным является не непосредственно процесс взаимодействия алюминатов кальция с водой, а возможность стабилизации структурно-механических свойств цементсодержащей формовочной массы.

Исследования процесса стабилизации цементсодержащих масс проводились на коническом пластометре по мгновенному замеру величины пластической прочности P_m , по смыслу эквивалентной предельному напряжению сдвига P_{k1} , определяемому на пластометре с параллельно-смещающейся пластиной. Анализ полученных результатов (рис. 3.35) свидетельствует о том, что структурообразовательные процессы в массе без добавок, связанные с гидратацией цемента и выража-

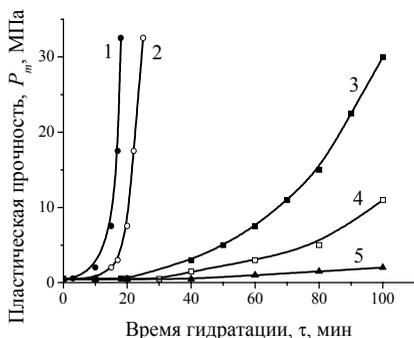


Рис. 3.35. Кинетика структурообразования цементосодержащей формовочной массы. Соотношение глинозём:талюм = 1:1. Состав гидратационной среды: 1 — вода, 10 %-е водные растворы этанола, пропанола и ацетона; 2 — 5 %-е растворы карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта; 3, 4, 5 — 0,5 %, 1 % и 2 %-е водные растворы глицерина соответственно. Температура гидратации 26 °С

ющиеся в нарастании прочности структуры начинаются по истечении 8...10 мин с момента затворения. Такой же по длительности период индукции в структурообразовании отмечается и при использовании добавок низкомолекулярных спиртов и ацетона. Введение в систему водорастворимых полимеров (поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы), ранее отнесённых к группе добавок-замедлителей гидратационных процессов, позволяет увеличить период индукции до 15...18 мин (использование 0,5 %-х растворов поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы эффекта замедления не вызвало и поэтому были использованы 5 %-е растворы полимеров [41]). Тем не менее, подобной длительности индукционного периода структурообразования явно недостаточно для проведения комплекса операций по смешению компонентов массы, её гомогенизации, уплотнению и непосредственно экструзии.

Необходимый эффект замедления структурообразования позволяет

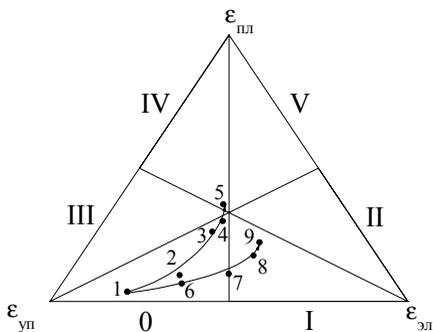


Рис. 3.36. Диаграмма развития деформаций в системе глинозём – талюм – глицерин – поливиниловый спирт – вода. Отношение глинозём:талюм = 1:1. Количество поливинилового спирта, мас. %: 1, 6-9 — 0; 2 — 2; 3 — 5; 4 — 7; 5 — 10. Количество глицерина, мас. %: 1-5 — 0,2; 6 — 1; 7 — 2; 8 — 5; 9 — 7. Температура гидратации 60 °С

достичь введение небольших добавок глицерина. Нарастание прочности структуры при этом уже не носит лавинообразный характер, как в предыдущих случаях, ход кинетических кривых характеризуется более плавным изгибом (рис. 3.35). Длительность индукционного периода можно изменять в пределах от 30 до 100 мин, варьируя количество введённого глицерина от 0,5 % до 2 %-го раствора соответственно. Таким образом, исследованиями кинетики структурообразования формовочных масс на основе алюминатов кальция показано, что из всех рассмотренных добавок, единственной, способной выполнять роль стабилизатора цементсодержащей системы, является глицерин. Введение соответствующих добавок глицерина обеспечивает возможность проведения необходимых технологических операций, предшествующих стадии формования.

Введение в формовочную массу добавок водорастворимых высокомолекулярных полимеров может быть рекомендовано для повышения пластичности системы (рис. 3.36, табл. 3.23). Так, введение поливинилового спирта в количестве 5...10 мас.% позволяет получить массу с равномерным развитием всех видов деформаций. Пластичность при этом увеличивается более чем на порядок, а эластичность в 2...2,5 раза. Отмечается также уменьшение периода релаксации в 10 и более раз. Подобное изменение структурно-механических характеристик объясняется следующим. Увеличение содержания поливинилового спирта в формовочной массе до 10 мас.% ведёт практически к 4-кратному снижению модуля упругости, причём значение E_1 убывает по линейному закону (рис. 3.37). Значения модулей эластичности с увеличением количества ПАВ уменьшаются на порядок. Однако основное снижение модуля эластичности приходится на формовочные массы с относительно небольшим содержанием поливинилового спирта (до 5 мас.%). При этих же количествах ПАВ наблюдается также существенное уменьшение наибольшей пластической вязкости. Отметим, что предельное напряжение сдвига P_{k1} не зависит от количества введённого

поливинилового спирта и составляет значение 3 кПа.

Введение в состав цементсодержащей массы глицерина также приводит к повышению доли пластических деформаций (рис. 3.36). Изме-

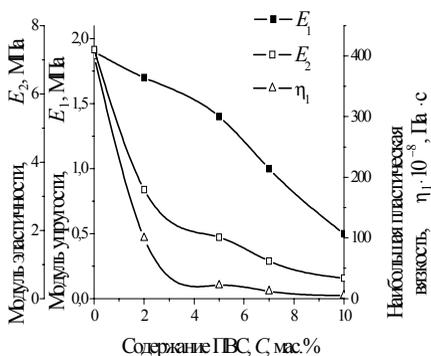


Рис. 3.37. Зависимости структурно-механических констант в системе глинозём – талом – 0,2 мас.% глицерина – поливиниловый спирт – вода. Отношение глинозём:талом = 1:1. Температура гидратации 60 °С

Таблица 3.23

Структурно-механические характеристики системы глинозём – талом – глицерин – поливиниловый спирт – вода при температуре гидратации 60 °С (номера образцов соответствуют рис. 3.36)

№ обр	Добавка	Количество, C , мас. %	Пластичность, $Pc \cdot 10^6$, c^{-1}	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с
1	Глицерин	0,2	0,1	0,2	26500
2	ПВС и	2	0,3	0,3	9000
3	0,2 мас. %	5	1,4	0,4	2800
4	глицери-	7	2,5	0,5	2300
5	на	10	6,7	0,5	1700
6	Глицерин	1	0,2	0,4	13900
7		2	0,3	0,5	8800
8		5	0,4	0,6	4800
9		7	0,7	0,6	3500

ние структурно-механических констант приблизительно такое же, как и в случае ведения поливинилового спирта (рис. 3.38). Различие только в количественном изменении модуля упругости E_1 , который уменьшается с увеличением количества глицерина менее чем в 2 раза. Кроме того, снижается значение предельного напряжения сдвига с 3 до 1 кПа. Подобное поведение структурно-механических констант обуславливает соответствующее изменение структурно-механических характеристик (табл. 3.23).

Хотя введение глицерина и позволяет увеличить долю пластических деформаций в общем балансе, тем не менее отнести глицерин к пласти-

фицирующим добавкам мы не можем ввиду незначительного повышения абсолютных значений пластичности. Так, при введении в массу поливинилового

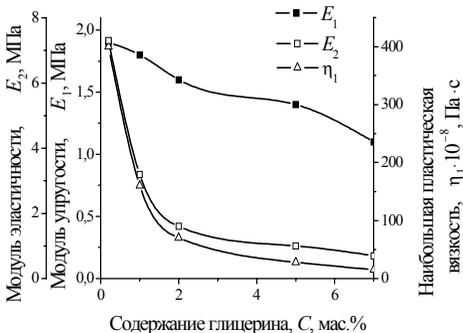


Рис. 3.38. Зависимости структурно-механических констант в системе глинозём – талом – глицерин – вода. Отношение глинозём:талом = 1:1. Температура гидратации 60 °С

спирта в количестве 7 мас.% от сухих компонентов пластичность увеличивается с $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ до $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, то есть в 25 раз; при введении того же количества глицерина пластичность повышается только до $0,7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, то есть в 7 раз. Значительно более высокая пластифицирующая способность водорастворимых полимеров объясняется структурированием дисперсионной среды.

Структурно-механические свойства цементсодержащих масс определяются не только составом и соотношением исходных компонентов. Существенное влияние на реологические характеристики оказывает степень гидратации цементной составляющей, определяемой как длительностью, так и температурной гидратационной обработки. Детальное исследование процесса гидратации алюминатного цемента таллом показало, что кристаллизация гидроалюминатов кальция C_2AH_3 и C_4AH_3 предшествует образованию гелеобразной рентгеноаморфной гидратной фазы. Об образовании данной фазы свидетельствуют, во-первых, уменьшение рефлексов алюминатов кальция на рентгенограммах в то время, как гидроалюминаты ещё не обнаруживаются и, во-вторых, появление размытых эндоеффектов в области $140 \dots 160 \text{ }^\circ\text{C}$ на дериватограммах [41]. На образование гелеобразных гидроалюминатов кальция в системе алюминатный цемент – вода указывается также в целом ряде работ [37, 198-200, 203, 204, 206-210, 228-230]. Именно с присутствием гелеобразной фазы появляется возможность придания цементсодержащей массе необходимых формовочных свойств.

Вполне понятно, что наличие необходимых качеств гелеобразной составляющей будет определяться, с одной стороны, количеством прогидратировавших алюминатов кальция, а, с другой стороны, — скоростью процесса кристаллизации гелеобразной фазы в гексоганальные первичные гидроалюминаты кальция.

Согласно данным, представленным на рисунке 3.39, с увеличением степени гидратации талюма до 25 мас.% в системе наблюдается развитие пластических деформаций в основном за счёт снижения доли быстрых эластических. Это приводит к тому, что формовочная масса при указанной степени

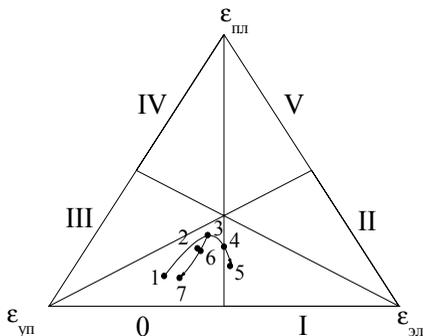


Рис. 3.39. Диаграмма развития деформаций в системе глинозём – талом – глицерин – поливиниловый спирт – вода. Соотношение глинозём:талом = 1:1. Количество глицерина 0,2 мас.%, количество поливинилового спирта 5 мас.% от массы сухих компонентов. Степень гидратации талюма, мас.%, 1 — 5; 2 — 15; 3, 6, 7 — 25; 4 — 40; 5 — 80. Температура гидратации, $^\circ\text{C}$: 1-5 — 60; 6 — 30; 7 — 10

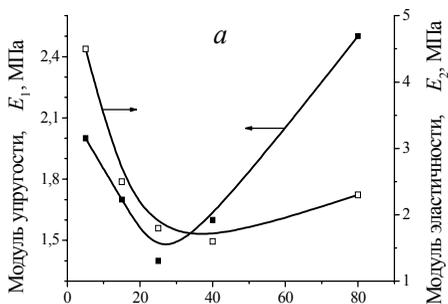
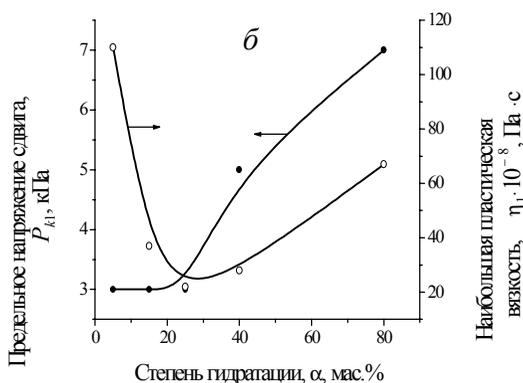


Рис. 3.40. Зависимости структурно-механических констант от степени гидратации талюма в системе глинозём – талюм – глицерин – поливиниловый спирт – вода. Соотношение глинозём:талюм = 1:1. Количество глицерина 0,2 мас.%, количество поливинилового спирта 5 мас.% от массы сухих компонентов. Температура гидратации 60 °С



гидратации характеризуется приблизительно равномерным развитием всех видов деформаций, что, безусловно, положительно сказывается на её экструзионных свойствах. Дальнейшее повышение степени гидратации талюма в формовочной массе ведёт уже к снижению доли пласти-

ческих деформаций, в то время как доля медленных эластических деформаций в общем балансе существенно возрастает. В результате этого точка на диаграмме, соответствующая массе, перемещается в I-й структурно-механический тип, отдаляясь от центра диаграммы (области оптимального соотношения деформаций).

Зависимости модулей упругости и эластичности, наибольшей пластической вязкости от степени гидратации талюма имеют экстремальный характер (рис. 3.40). При этом минимум этих кривых приходится на интервал, соответствующий 20...30 %-й степени гидратации талюма. На зависимости предельного напряжения сдвига (рис. 3.40, б) экстремумов не наблюдается, она (зависимость) имеет S-образную форму. При степени гидратации до 25 мас.% значение P_{k1} практически не изменяется и составляет примерно 3 кПа. Дальнейшее увеличение степени гидратации ведёт к скачкообразному росту предельного напряжения сдвига. Подобное поведение структурно-механических констант с увеличением степени гидратации объясняется следующим. При ма-

Таблица 3.24

Структурно-механические характеристики системы глинозём – талюм – глицерин – поливиниловый спирт – вода. Температура гидратации 60 °С (номера образцов соответствуют рис. 3.39)

№ обр	Степень гидратации талюма, α , мас. %	Пластичность, $Ps \cdot 10^6$, c^{-1}	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с
1	5	0,3	0,3	7900
2	15	0,8	0,4	3700
3	25	1,4	0,4	2800
4	40	1,8	0,5	3500
5	80	1,0	0,5	5600

лом содержания гелеобразных гидроксоалюминатов кальция в системе ещё существенную роль играют коагуляционные контакты, образующиеся между частицами достаточно хорошо окристаллизованными моно- и диалюминатами кальция. Повышение степени гидратации CA и CA_2 , приводящее к увеличению доли гелеобразной составляющей в формовочной массе, усиливает в первую очередь пластические свойства системы. Об этом свидетельствуют снижение наибольшей пластической вязкости (рис. 3.40, б) (что эквивалентно увеличению подвижности) и рост пластичности (то есть скорости развития деформаций (табл. 3.24)). Заметим, что эластичность формовочных масс меняется мало, а период релаксации снижается практически в 3 раза (табл. 3.24).

Увеличение степени гидратации талюма выше 25...30 мас. % приводит к частичному переходу связей между частицами, образованными продуктами гидратации, из коагуляционных в коагуляционно-кристаллизационные. Это наиболее ярко иллюстрирует ход зависимости $P_{kl} = f(\alpha)$ (рис. 3.40, б). Резкий рост значения предельного напряжения сдвига как раз и характерен в случае начала образования кристаллизационных контактов между частицами. Соответственно уменьшается пластичность формовочных масс и увеличивается период релаксации (табл. 3.24). Тем не менее, в системе, хотя и незначительно, но продолжают наращиваться эластические свойства, то есть развитие обратимых деформаций всё более растягивается во времени.

Таким образом, оптимально степень гидратации талюма в формовочных массах считаем значение 20...30 мас. %, что обеспечивает вполне приемлемые экструзионные свойства.

Но даже вхождение в указанный интервал степеней гидратации не гарантирует получение массы с необходимыми для экструзионного формования свойствами. Длительность гидратационной обработки, определяемая в данном случае температурой гидратации, также должна соответствовать максимальному присутствию гелеобразных гидрат-

ных соединений [41]. Продолжительная обработка при пониженной температуре приводит к появлению кристаллических гидроалюминатов кальция и, соответственно, к ухудшению формоустойчивости системы. Так, если цементсодержащая формовочная масса со степенью гидратации талюма 25 мас.%, приготовленная гидратационной обработкой при 60 °С в течение 8 мин, характеризуется высокой пластичностью и равномерным развитием всех видов деформаций (рис. 3.39, табл. 3.25, обр. 3), то масса с той же степенью гидратации цементной составляющей, но приготовленная при 10 °С в течение 90 мин (рис. 3.39, табл. 3.25, обр. 7) имеет пониженную пластичность и преимущественное развитие быстрой упругости. Согласно данным термического анализа при одной и той же степени гидратации (25 мас.%) фазовый состав гидроалюминатов кальция существенно изменяется в зависимости от длительности и температуры гидратационной обработки. Так, образец, полученный гидратацией талюма при 60 °С, содержал в своём составе 22 мас.% C_2AH_8 (в пересчёте на массу сухих компонентов), причём C_3AH_6 отсутствовал. В отличие от этого, образец, полученный при 10 °С, содержал 6 мас.% C_2AH_8 и 12 мас.% C_3AH_6 .

Таким образом, на стадии подготовки цементсодержащей формовочной массы к экструзии длительность гидратационной обработки не должна превышать 20...30 мин, что соответствует (при условии вхождения в интервал 20...30 %-й степени гидратации талюма) температуре гидратационной среды порядка 40...60 °С. Увеличение длительности гидратации ведёт к уменьшению доли коагуляционных контактов в системе и переходу от массы с коагуляционной к массе с коагуляционно-кристаллизационной структурой, сопровождающемуся потерей тиксотропных свойств. Как было показано в главах 1 и 2 тиксотропные свойства формовочных масс, то есть обратимость разрушенной коагуляционной структуры, являются неременным условием успешного проведения экструзии. Положение о предельно допустимом времени предварительной гидратационной обработки авторы [41, 225] распространяют на все системы, склонные к кристаллизационному структурообразованию, включая весь спектр цементсодержащих носителей, катализаторов и адсорбентов при возможном получении последних в формованном виде.

Исследования реологических свойств цементсодержащих масс на капиллярном вискозиметре дали весьма интересные результаты (рис. 3.41). Так, введение в формовочную массу на основе глинозёма 25 мас.% талюма привело к смещению кривой течения по оси абсцисс, вопреки ожиданиям, в область меньших значений давления формования по сравнению с бесцементной массой. Дальнейшее же увеличение содержания талюма, согласно теоретическим прогнозам, даёт кривую течения, смещённую вправо по оси P_{ϕ} относительно образца, не содержащего талюма. Отметим также тот факт, что предельное напряжение сдвига P_{kl} для всех представленных образцов примерно одинаково и составляет порядка 3...4 кПа. Сравнение кривых течения массы без добавки талюма и цементсодержащих масс показывает, что характер кривых изменяется в области практически неразрушенной структуры.

Таблица 3.25

Структурно-механические характеристики системы глинозём – таллом – глицерин – поливиниловый спирт – вода. Степень гидратации таллома 25 мас. %
(номера образцов соответствуют рис. 3.39)

№ обр	Температура гидратации, $t, ^\circ\text{C}$	Структурно-механические константы					Структурно-механические характеристики		
		Модуль упругости, E_1 , МПа	Модуль эластичности, E_2 , МПа	Предельное напряжение сдвига, P_{k1} , кПа	Наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-8}$, Па·с	Пластичность, $P_c \cdot 10^6$, с ⁻¹	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с	
3	60	1,4	1,8	3	22	1,4	0,4	2800	
6	30	1,5	2,1	3	34	0,9	0,4	3900	
7	10	1,8	3,2	4	98	0,4	0,4	8500	

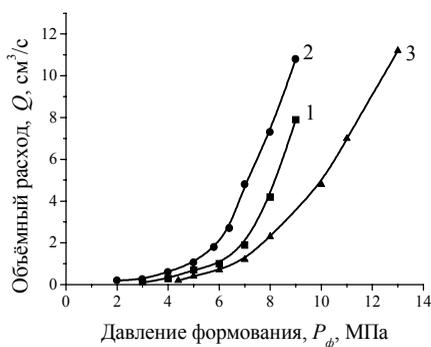


Рис. 3.41. Кривые течения формовочных масс на основе глинозёма – 5 мас.% поливинилового спирта – талом по данным капиллярной вискозиметрии. Содержание талюма, мас. %: 1 — 0; 2 — 25; 3 — 50

Так, бесцементная система в этой области имеет более крутой наклон к оси абсцисс.

Расчёты структурно-механических констант (табл. 3.26) показывают, что введение сравнительно небольшого количества талюма (до 25 мас.%) в формовочную массу на основе глинозёма понижает значение условного динамического предела текучести. Однако наименьшая пластическая вязкость возрастает в 1,3 раза. Это приводит к тому, что динамическая пластичность уменьшается более чем в 1,7 раз. Повышение содержания талюма до 50 мас.% даёт уже двукратное увеличение значения η_2 (табл. 3.26), что, в свою очередь, приводит к соответствующему снижению динамической пластичности.

Наблюдаемые явления мы связываем с балансом в системе гелеобразных и кристаллических продуктов гидратации талюма. Однозначно можно утверждать, что присутствие в формовочной массе соединений алюмината кальция (которые в водной среде достаточно быстро гидратируются с образованием кристаллизационных связей между частицами) существенно влияет на подвижность системы только в областях течения с разрушающейся и разрушенной структурой (наибольшая пластическая вязкость η_1 для рассматриваемых систем примерно оди-

Таблица 3.26

Структурно-механические константы формовочных масс на основе глинозёма по данным капиллярной вискозиметрии (номера образцов соответствуют рис. 3.41)

№ обр	Количество талюма, мас. %	Условный динамический предел текучести, P_{k2} , кПа	Наименьшая пластическая вязкость, η_2 , Па·с	Динамическая пластичность, $Pc_2 \cdot 10^{-2}, c^{-1}$
1	0	180	115	15,7
2	25	140	150	9,0
3	50	180	240	7,3

накова и составляет $(21 \dots 22) \cdot 10^8$ Па·с).

С точки зрения экструзии наибольший интерес представляет область с разрушающейся коагуляционной структурой. С одной стороны, расширение этой области при введении цементсодержащей составляющей даёт положительный эффект (см. главу 2). Однако гидратация алюминатов кальция с образованием кристаллизационных связей между частицами создаёт довольно жёсткие временные ограничения при переходе от стадии приготовления формовочной массы к стадии собственно экструзионного формования.

Кроме каталитических систем, соединения кальция широко используются как сорбенты для тонкой очистки газов, в частности, от соединений фтора, которые выделяются при переработке природных апатитов, фосфоритов и т.п. [231]. Как правило, сорбенты готовят из технической извести, где основным компонентом является CaCO_3 в кристаллической модификации кальцита. Гранулы имеют шарообразную форму различного диаметра. Преимущество использования соединений кальция для очистки от фторсодержащих газов заключается в том, что продуктом хемосорбции является CaF_2 (флюорит), который используется в металлургии. Как недостаток таких сорбентов необходимо отметить низкую механическую прочность гранул и достаточно высокое сопротивление слоя сорбента. Последнее приобретает решающее значение, когда речь идёт о санитарной очистке хвостовых газов. В этой связи весьма актуален вопрос получения сложнопрофильных гранул сорбента, что может быть реализовано применением экструзионного формования.

Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.42), формовочные массы, приготовленные из исходного карбоната и гидроксида кальция, характеризуются крайне высоким развитием быстрых эластических деформаций, в результате чего при экструзии наблюдается хрупкое разрушение экструдата. Более того, рассматриваемые системы имеют неприемлемо большой период релаксации (табл. 3.27). Отметим также достаточно высокое значение предельного напряжения сдвига.

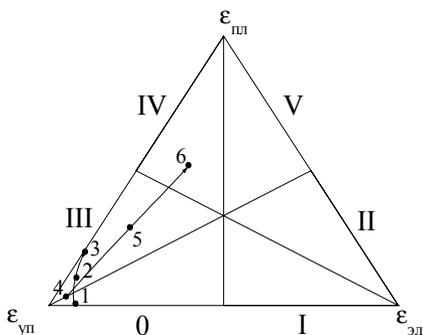


Рис. 3.42. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах. Состав твёрдой фазы: 1-3 — CaCO_3 ; 4-6 — Ca(OH)_2 . Способ приготовления образцов 1, 4 — исходный; 2, 5 — активированный в вибромельнице; 3, 6 — активированный в вибромельнице в присутствии 2 мас.% поливинилового спирта

Таблица 3.27
Структурно-механические свойства формовочных масс на основе соединений кальция

№обр.	Состав образца	Структурно-механические константы						Структурно-механические характеристики			Структурно-механический тип
		Модуль упругости, E_1 , МПа	Модуль эластичности, E_2 , МПа	Пределное напряжение сдвига, P_{kl} , кПа	Наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-9}$, Па·с	Пласс-типность, $Pl \cdot 10^{-6}$, с $^{-1}$	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с			
1	CaCO ₃ исходный	3,4	41,8	60,3	493,9	0,1	0,07	158300	0		
2	CaCO ₃ активированный	1,2	37,0	46,5	9,6	4,9	0,03	8500	3		
3	CaCO ₃ активированный с 2% ПВС	0,4	60,7	23,7	1,5	15,9	0,01	4000	3		
4	Ca(OH) ₂ исходный	0,4	3,9	30,8	1,1	26,1	0,03	29100	0		
5	Ca(OH) ₂ активированный	0,6	10,9	23,8	11,2	2,2	0,12	2400	3		
6	Ca(OH) ₂ активированный с 2% ПВС	51,1	123,7	8,3	33,3	0,3	0,29	900	4		

Активирование CaCO_3 в ролико-кольцевой вибромельнице позволяет почти в 3 раза снизить модуль упругости формовочных масс, приготовленных на его основе, также отмечается некоторое снижение значений модуля эластичности и предельного напряжения сдвига (табл. 3.27, обр. 2). Максимальное изменение из структурно-механических констант претерпевает наибольшая пластическая вязкость, которая уменьшается более чем в 50 раз. Столь резкое увеличение текучести формовочной массы адекватно сказывается и на росте значения пластичности. В результате этого в формовочной массе, приготовленной из активированного CaCO_3 , по сравнению с массой из исходного порошка наблюдается увеличение доли пластической деформации, и система перемещается из 0-го в III-й структурно-механический тип (рис. 3.42). Введение в порошок карбоната кальция 2 %-й добавки поливинилового спирта на стадии диспергирования ведёт к дальнейшему уменьшению значений модуля упругости, предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости (табл. 3.27). Это обуславливает более чем пятикратный рост пластичности, снижение периода релаксации до 4000 с, а также дальнейшее развитие доли пластической деформации в общем балансе (рис. 3.42). Эти изменения структурно-механических свойств формовочной массы благоприятно сказываются на её экструзионных качествах. Однако, как нежелательное явление, отмечается весьма существенное снижение эластичности (табл. 3.27).

Описанное выше поведение формовочных масс на основе CaCO_3 в зависимости от способа диспергирования объясняется, прежде всего, уменьшением размера частиц кальцита и ростом их дефектности при механической обработке в активирующих устройствах [232]. Весьма высокая доля быстрых эластических деформаций объясняется высокой скоростью перехода коагуляционных связей в кристаллизационные.

Иначе ведут себя формовочные массы из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, приготовленные из порошка, подвергнутого различным способам диспергирования. Так, активирование гидроксида кальция приводит к увеличению модуля упругости в 1,5 раза, модуля эластичности в 2,8 раз, наибольшей пластической вязкости в 10 раз (табл. 3.27). Это приводит к тому, что пластичность уменьшается более чем на порядок, однако возрастает эластичность системы, и, что ещё более важно, значение периода релаксации снижается до 2400 с. Несмотря на уменьшение значения Πc (скорости развития пластических деформаций) доля пластических деформаций в общем балансе существенно возрастает (примерно до 30 %), и формовочная масса перемещается в III-й структурно-механический тип (рис. 3.42).

Введение 2 мас. % поливинилового спирта на стадии диспергирования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вызывает очень резкое усиление описанных выше явлений. Так, например, модуль эластичности увеличивается почти в 130 раз, наибольшая пластическая вязкость — в 30 раз, а предельное напряжение сдвига уменьшается почти в 4 раза (табл. 3.27). Подобные изменения структурно-механических констант ведут к дальнейшему снижению скорости развития пластических деформаций до $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, увеличению эластичности в 10 раз, уменьшению периода релакса-

ции до 900 с (табл. 3.27), а также дальнейшему развитию доли пластических деформаций, в результате чего формовочная масса перемещается уже в IV-й структурно-механический тип с преимущественным развитием пластических деформаций (рис. 3.42). Все эти процессы весьма благоприятно сказываются на экструзионных свойствах, что позволяет сформовать из этой массы гранулы с восьмью отверстиями.

В работах [129, 232] было показано, что при активировании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наблюдается дегидратация с последующей карбонизацией оксида кальция углекислым газом воздуха. Таким образом, после диспергирования порошка гидроксида кальция в нём помимо $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержится CaCO_3 . Наряду с уменьшением размера частиц и увеличением их дефектности появление кальцита в дисперсной фазе вносит весьма существенный вклад в изменение структурно-механических свойств формовочных масс, в частности, увеличение доли пластических деформаций.

Активирование карбоната или гидроксида кальция в присутствии поливинилового спирта хотя и позволяет получать массы с удовлетворительными формовочными свойствами, тем не менее прочность гранул сорбента недостаточная и составляет не более 5 МПа. Для повышения прочности гранул в состав сорбента можно ввести алюминаты кальция (талюм). Однако, как об этом говорилось выше, при затворении порошка водой возникают серьёзные проблемы, связанные с быстрым твердением формовочной массы и потерей экструзионных свойств. В этой связи весьма привлекательной представляется возможность механохимического синтеза соединений кальция и алюминия и их предшественников непосредственно в измельчающем устройстве. В работе [233] было показано, что при активировании системы $\text{CaCO}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$ наблюдается дегидратация гидраргиллита, частичное разложение кальцита, а также фазовый переход кальцит \rightarrow арагонит. Активирование смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}(\text{OH})_3$, кроме дегидратации портландтита и гидраргиллита, приводит к образованию кальцита за счёт образовавшегося CaO углекислым газом воздуха с частичным переходом кальцита в фазу арагонита. При активировании же смеси $\text{CaO} - \text{Al}(\text{OH})_3$, наряду с указанными выше процессами, протекает реакция образования гидроалюмината кальция C_3AH_6 . Схожие явления при совместном активировании были описаны и в работах [234-236].

Многие из упомянутых соединений, которые присутствуют в твёрдой фазе после активирования, склонны к образованию кристаллизационных контактов при взаимодействии с водой. Естественно, что для массы, предназначенной для экструзионного формования, этот процесс является крайне нежелательным. В этой связи было изучено изменение свойств формовочных масс от времени (рис. 3.43). Оценка формовочных свойств велась по изменению пластической прочности, измеренной на коническом пластометре конструкции П.А. Ребиндера. Хорошо видно, что на всех зависимостях можно выделить два прямолинейных участка. Первый (пологий) участок отвечает тому состоянию формовочной массы, когда в ней преобладают коагуляционные связи, то есть в этот интервал времени масса пригодна к экструзионному

формованию. По истечении некоторого времени на всех зависимостях наблюдается резкое увеличение пластической прочности. Это связано с тем, что в системах в результате гидравлического твердения коагуляционные контакты между частицами переходят в кристаллизационные. Появление в формовочной массе кристаллизационных контактов ведёт к её хрупкому разрушению и невозможности экструзии. Пересечение этих двух прямолинейных участков на зависимостях $P_m = f(\tau)$ есть ни что иное, как период индукции формовочной массы. Таким образом, время с момента затворения порошка водой до экструзионного формования должно быть меньше индукционного периода системы. Естественно, что в промышленных условиях желательно иметь формовочную массу с большим индукционным периодом.

Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.43), минимальный индукционный период (около 40 мин) наблюдается в системе $\text{CaO}-\text{Al}(\text{OH})_3$, максимальный (100...220 мин) — в системе $\text{CaCO}_3-\text{Al}(\text{OH})_3$. Это объясняется количеством соединений, образующихся при совместном активировании смеси, которые склонны к образованию кристаллизационных связей.

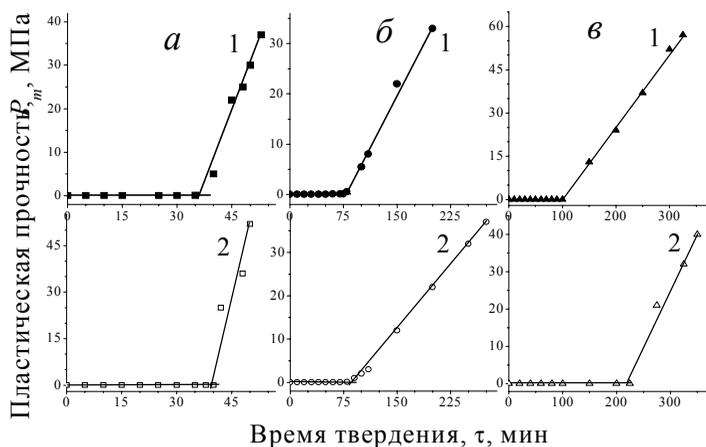


Рис. 3.43. Зависимости пластической прочности формовочных масс от времени твердения. Состав твёрдой фазы: *a* — $\text{CaO}-\text{Al}(\text{OH})_3$; *б* — $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Al}(\text{OH})_3$; *в* — $\text{CaCO}_3-\text{Al}(\text{OH})_3$ (везде молярное соотношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$). Способ приготовления формовочной массы: 1 — совместное активирование соединений кальция и гидраргиллита с последующим затворением раствором поливинилового спирта; 2 — совместное активирование соединений кальция и гидраргиллита в присутствии поливинилового спирта с последующим затворением водой (везде количество поливинилового спирта составляет 5 мас.% от массы сухого порошка)

Весьма примечательным является тот факт, что период индукции зависит от способа введения добавки ПАВ. Так, во всех рассмотренных системах введение добавки сухого поливинилового спирта на стадии диспергирования позволяет увеличить время начала образования коагуляционных связей по сравнению с введением ПАВ в виде раствора. Эффект увеличения индукционного периода усиливается в ряду $\text{CaO} < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{CaCO}_3$, что также связано с количеством в системе соединений, склонных к кристаллизации в водной среде. Рост времени схватывания в зависимости от способа введения ПАВ можно объяснить тем, что в процессе сухого активирования твёрдой фазы (соединения кальция – гидраргиллит) и поливинилового спирта происходит механосорбция макромолекул и их фрагментов на поверхности частиц. Образовавшийся адсорбционный слой препятствует химическому взаимодействию поверхности с водой. В случае же, когда для приготовления формовочной массы используется раствор поливинилового спирта, поверхность частиц не покрыта слоем органических молекул, и гидратация, а, следовательно и образование кристаллизационных связей протекает с большей скоростью.

Системы соединения кальция – гидраргиллит – вода склонны к образованию кристаллизационных связей. По этой причине пригодность к экструзии формовочных масс на их основе оценивалась по критерию формуемости [154], который был рассчитан по деформационным кривым, полученным на штампе постоянного сечения* [13]. Как показывают экспериментальные данные (табл. 3.28), наилучшие формовочные свойства имеет система $\text{CaCO}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$ (значение критерия формуемости минимально). В системе $\text{CaO} - \text{Al}(\text{OH})_3$ значение R_{ϕ} составляет 0,86, что, согласно классификации В.С. Фадеевой [14], позволяет причислить её к системам со «средней» формуемостью. Значение критерия формуемости в зависимости от кальцийсодержащего компонента возрастает в ряду $\text{CaO} < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{CaCO}_3$, что коррелирует с рядом химической активности при механохимическом взаимодействии с гидраргиллитом [233]. Выше уже обсуждалось, что высокая химическая активность оксида кальция приводит к образованию шестиводного трикальцийалюмината. В то же время использование карбоната кальция даёт незначительное количество соединений, склонных к быстрой кристаллизации.

Другая причина изменения формуемости систем соединения кальция – гидраргиллит заключается в различии гранулометрического состава твёрдой фазы. Так, в работе [238] было проанализировано изменение размера первичных частиц при совместном диспергировании рассматриваемых систем. Было установлено, что средний размер частиц гидраргиллита при диспергировании в присутствии соединений кальция уменьшается в ряду $\text{CaO} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaCO}_3$, в этом же ряду снижается и значение критерия формуемости (табл. 3.28). Более того, и уменьшение размера частиц соединений кальция подчиняется той же

* Преимущество этого метода при оценке формуемости быстро кристаллизующихся систем были подробно рассмотрены в разделах 2.2 и 3.1.

Таблица 3.28

Свойства алюмокальциевых формовочных масс
(везде мольное соотношение $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$)

Система	Средний размер кристаллитов*, нм		Критерий формуемости, R_ϕ
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	соединения Ca	
$\text{CaO} - \text{Al}(\text{OH})_3$	75	62	0,86
$\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}(\text{OH})_3$	73	41	0,26
$\text{CaCO}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$	59	35	0,17

* Размер кристаллитов определен по данным рентгено-структурного анализа согласно методике [237].

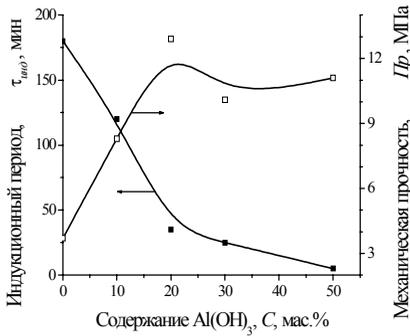


Рис. 3.44. Зависимости индукционного периода и механической прочности от содержания $\text{Al}(\text{OH})_3$ в кальциевом сорбенте

закономерности. Известно [83, 149], что изменение размера частиц существенным образом сказывается на реологическом поведении суспензий.

В промышленности для приготовления сорбентов используется известь,

которая в силу разных причин имеет переменный состав, куда в различных пропорциях входят все из рассмотренных выше соединений кальция. Физико-химические явления на стадии диспергирования технической извести подробно изучены в работе [232], где показано, что активирование CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на воздухе приводит к образованию карбонатов кальция. А как следует из данных таблицы 3.28, наличие CaCO_3 весьма благоприятно сказывается на формуемости систем соединения кальция – гидраргиллит. Известно, что гидраргиллит является достаточно дорогим продуктом, и желательно, чтобы его содержание в сорбенте было минимальным. Соединения же кальция являются более химически активными и при взаимодействии с фторсодержащими газами образуют ценный продукт фторид кальция, и поэтому его содержание должно быть как можно больше. В этой связи нами были исследованы свойства формовочных масс и сорбентов на их основе с различным содержанием гидроксида алюминия, который вводился в систему для улучшения формуемости и увеличения механической прочности

гранул за счёт образования гидроалюминатов кальция. Экспериментальные данные представлены на рисунке 3.44. Хорошо видно, что с увеличением содержания гидраргиллита в формовочной массе индукционный период резко уменьшается. В то же время, механическая прочность гранул сорбента растёт. Таким образом, оптимальным содержанием гидроксида алюминия в формовочной массе считаем 15...20 мас.%. При этом обеспечивается приемлемый индукционный период и достаточно высокая механическая прочность гранул [154].

3.3. Формовочные массы, содержащие соединения титана

Соединения титана являются достаточно дорогим продуктом. Тем не менее, интерес к каталитическим системам, содержащим титан, весьма велик. Это и использование носителей на основе диоксида титана в экологическом катализе [239], и введение соединений титана в высокотемпературные катализаторы для получения технологических газов [240, 241]. В первом случае использование диоксида титана позволяет получать высокоактивные катализаторы для процесса денитрофикации NO_x в отходящих газах. Во втором случае на стадии приготовления носителя катализатора при его высокотемпературной обработке синтезируются соединения титана (в частности, титанат алюминия [92, 242]), которые обладают высокой термической стойкостью и уникально низким коэффициентом линейного термического расширения [243], благодаря чему катализатор не разрушается при термических ударах, которые могут возникать при его эксплуатации.

В качестве сырья для получения носителей катализаторов на основе диоксида титана чаще всего используют полупродукт, содержащий в своём составе более 50 мас.% метатитановой кислоты [58]. Титаносодержащее сырьё может быть получено двумя способами: осаждением серной или соляной кислотами. Способ получения естественным образом подразумевает и наличие примесей в сырье (либо сульфат, либо хлорид). Свойства оксидно-титанового сырья были исследованы в работе [49] (табл. 3.29). Из представленных данных видно, что образцы сырья, полученного по сульфатной технологии, имеют большие значения величины удельной поверхности как у исходных порошков, так и у прокалённых. Однако эти образцы содержат значительное количество серы (в виде SO_4^{2-} , SO_3^{2-} -ионов и связанного SO_2) и имеют высокую кислотность. Образцы титанового сырья, полученного по хлоридной технологии, содержат в качестве примесей ионы Cl^- , являющиеся каталитическим ядом, и имеют меньшую удельную поверхность, особенно после термообработки.

На неприемлемость использования титаносодержащего сырья, полученного по хлоридной технологии, для изготовления носителей катализаторов указывается также и в работе [244]. Поэтому нами детально было исследовано сырьё диоксида титана, полученного сульфатным способом.

Таблица 3.29
Свойства образцов оксидно-титанового сырья [49]

№ обр	Образец, способ получения	Состав	Преобладающий размер частиц, d , мкм	Величина удельной поверхности S_w , м ² /г		Величина рН водной вытяжки образца	
				исходного	прокалённого при 450 °С	исходного	прокалённого при 450 °С
Сульфатная технология							
1	ГДТ*, гидролиз растворов низкой концентрации	Анаказ, соединения серы (в пересчёте на SO ₃) — 7 мас. % То же	4,5	180	59	1,86	2,40
2	ГДТ*, гидролиз растворов высокой концентрации	То же	3,0	264	56	1,53	1,62
Хлоридная технология							
3	ГДТ*, парафазный гидролиз ГДТ*, спиртовой гидролиз	Анаказ, Cl ⁻ — 0,2 мас. % Анаказ, рутил, Cl ⁻ — 0,2 мас. %	—	10	10	3,22	4,10
4			—	132	25	9,00	6,00

* ГДТ — гидратированный диоксид титана.

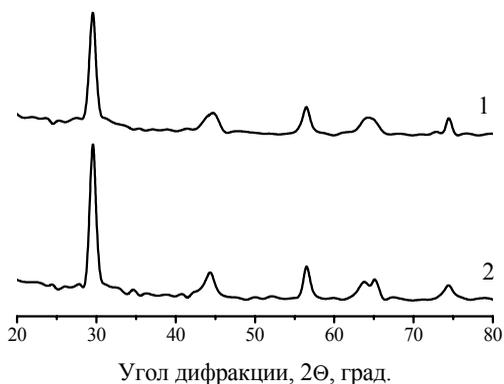
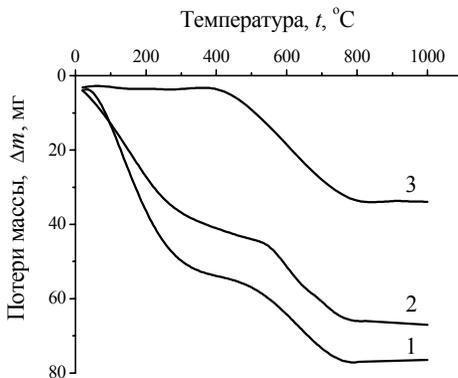


Рис. 3.45. Рентгенограммы (СоКа-излучение) титансодержащего сырья. 1 — без обработки; 2 — прокаливание при 400 °С

По данным рентгено-фазового анализа исходного образца обнаружена только одна кристаллографическая фаза TiO_2 -анатаз (рис. 3.45). Термогравиметрический анализ показал,

что кроме анатаза в исходном образце присутствуют по крайней мере ещё две фазы, которые разлагаются при нагревании (рис. 3.46). Потери массы наблюдаются при 150...300 и 500...700 °С. Эти фазы идентифицированы как $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (метатитановая кислота) и $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 3.30), что хорошо согласуется с данными, представленными в работе [245]. Отсутствие соответствующих этим фазам пиков на рентгенограммах (рис. 3.45) свидетельствует о том, что они находятся в рентгеноаморфном состоянии.

При измельчении исходного сырья в лабораторной ролико-кольцевой вибромельнице происходит разложение $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до диоксида и воды (табл. 3.30). Одновременно все фазы подвергаются механохимической активации [58]. Для анатаза при этом наблюдается уменьшение



размера области когерентного рассеяния и степени кристалличности, а также рост дефектности частиц. Рентгеновским анализом параметры субструктуры $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ опре-

Рис. 3.46. Потери массы титансодержащего сырья при прокаливании. 1 — без обработки; 2 — предварительное измельчение в вибромельнице; 3 — предварительное прокаливание при 400 °С

Таблица 3.30

Характеристика сырья, подвергнутого обработке различными способами

Способ обработки	Фазовый состав, мас. %			Параметры субструктуры TiO ₂				
	TiO ₂	TiO ₂ ·H ₂ O	TiO ₂ ·SO ₃ ·H ₂ O	размер кристаллитов, нм	D_{OKP} , нм	среднеквадратичная микрореформация, %	степень кристалличности, %	
Без обработки	26,2	61,0	12,8	8,6		0,65	44	
Измельчение (И)	43,0	42,2	14,8	7,1		0,81	38	
Измельчение и прокаливание (ИП)	83,9	–	16,1	11,8		0,48	55	
Прокаливание (П)	85,6	–	14,4	9,7		0,50	50	
Прокаливание и измельчение (ПИ)	85,8	–	14,2	8,6		0,67	48	

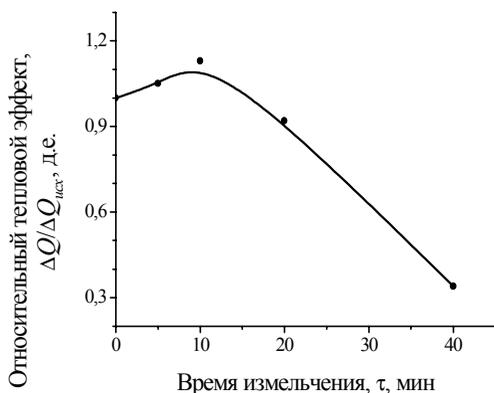


Рис. 3.47. Зависимость относительного удельного теплового эффекта разложения фазы $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от времени измельчения

делить невозможно. Степень механохимической активации этой фазы можно характеризовать изменением удельного

теплового эффекта разложения. Как следует из данных рисунка 3.47, вследствие измельчения удельный тепловой эффект разложения $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ уменьшается практически в 3 раза по сравнению с исходным образцом. Это свидетельствует о сильной разупорядоченности кристаллической решётки этого соединения при механической обработке в вибромельнице.

При прокаливании измельчённого образца фаза $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полностью разлагается, а субструктурные параметры анатаза свидетельствуют о снижении степени механохимической активации (табл. 3.30). Это связано как с релаксационными эффектами, ускоряющимися при повышении температуры, так и с тем, что образующийся в результате разложения метатитановой кислоты анатаз имеет более совершенную кристаллическую структуру.

Изменение структурно-механических и реологических свойств формовочных масс на

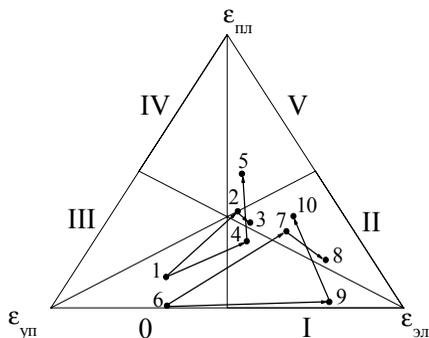


Рис. 3.48. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе диоксида титана. Добавки ПАВ: 1-5 — поливиниловый спирт; 6-10 — полиэтиленоксид. Способ предварительной обработки сырья: 1, 6 — без обработки; 2, 7 — измельчение; 3, 8 — измельчение и прокаливание; 4, 9 — прокаливание; 5, 10 — прокаливание и измельчение

основе диоксида титана в зависимости от способа предварительной обработки было изучено в работе [58]. Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.48), формовочные массы, приготовленные из непрокалённого сырья, характеризуются преимущественным развитием быстрых эластических деформаций и принадлежат 0-му структурно-механическому типу. Эластичность этих систем низка, также они обладают высокими периодами релаксации (табл. 3.31). Более того, исходное сырьё даёт формовочные массы, обладающие крайне низкой прочностью коагуляционной структуры (значение ΔN менее 1 МВт/м³).

Предварительное измельчение исходного гидратированного диоксида титана позволяет добиться существенного развития медленных эластических и пластических деформаций, в результате чего формовочные массы перемещаются во II-й структурно-механический тип (рис. 3.48). При этом наблюдается рост пластичности Pl , эластичности λ , прочности коагуляционной структуры ΔN , а также периода релаксации Θ (табл. 3.31). Как неблагоприятный фактор, сопутствующий предварительному диспергированию, рост значений индекса течения n . Из данных таблицы 3.30 видно, что параметры субструктуры твёрдой фазы меняются не значительно. В то же время содержание анатаза увеличивается более чем в 1,5 раза. Следовательно, основная причина, влияющая на свойства формовочных масс, — изменение фазового состава твёрдой фазы в процессе её активирования, в частности, механохимическая дегидратация метатитановой кислоты.

Прокаливание при 400 °С измельчённого сырья даёт увеличение доли медленных эластических деформаций за счёт снижения как быстрых эластических, так и пластических деформаций (рис. 3.48). И здесь, кроме изменения фазового состава, существенный вклад вносит увеличение размера кристаллитов и снижение дефектности частиц анатаза (табл. 3.30).

Изменение последовательности предварительной обработки, естественно, вносит и изменения в развитие деформационного процесса в формовочных массах. Так, прокаливание исходного гидратированного диоксида титана в большей степени даёт увеличение доли медленных эластических деформаций, чем пластических, и формовочные массы перемещаются в I-й структурно-механический тип (рис. 3.48). При этом значение пластичности возрастает более чем в 2 раза, и несколько увеличивается прочность коагуляционной структуры (табл. 3.31). Отмечается также и уменьшение периода релаксации. Однако значения Θ остаются достаточно высокими. Кроме того, наблюдается рост значений индекса течения. Все описанные изменения структурно-механических и реологических свойств формовочных масс связаны прежде всего с изменением фазового состава дисперсной фазы, а именно, с термической дегидратацией метатитановой кислоты. Отметим, что прокаливание сырья после активации в мельнице даёт больший размер первичных частиц анатаза и меньшую их дефектность, чем при прокаливании исходного порошка. Это обусловлено более высокой химической активностью активированного сырья, что и про-

Таблица 3.31
Структурно-механические и реологические свойства формовочных масс на основе диоксида титана (номера образцов соответствуют рис. 3.48)

№ обр	Способ обработки*	Структурно-механические характеристики			Реологические свойства			Индекс течения, n
		пластичность, $Пс \cdot 10^6$, $с^{-1}$	эластичность, λ	период релаксации, Θ , с	полная мощность, затрачиваемая на течение, N , МВт/м ³	мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , МВт/м ³	константа консистенции, η_0 , Па·с	
Добавка поливинилового спирта								
1	–	1,5	0,3	7900	2,5	0,5	14,9	0,39
2	И	2,4	0,6	2300	2,3	1,0	9,7	0,57
3	ИП	2,1	0,7	1600	4,2	1,8	10,4	0,56
4	П	3,6	0,6	3100	2,1	1,2	8,9	0,57
5	ПИ	3,3	0,6	1050	7,5	3,8	16,5	0,63
Добавка полиэтиленоксида								
6	–	0,8	0,3	57900	1,8	0,7	13,2	0,36
7	И	2,5	0,7	2600	2,5	1,6	20,4	0,38
8	ИП	1,2	0,8	4700	4,0	1,3	12,9	0,59
9	П	1,7	0,8	46000	2,1	0,9	11,6	0,68
10	ПИ	1,3	0,8	1900	8,8	3,8	19,8	0,47

* Условные обозначения способа предварительной обработки см. в таблице 3.30.

является при термической обработке (выше скорость дегидратации и сращивания кристаллитов).

Измельчение прокалённого образца приводит к резкому росту доли пластических деформаций, и формовочные массы перемещаются из I-го структурно-механического типа в V-й (добавка поливинилового спирта) и во II-й (добавка полиэтиленоксида). Хотя это и не сопровождается ростом скорости развития пластических деформаций P_s , но позволяет весьма существенно снизить значения периода релаксации (табл. 3.31). Прочность коагуляционной структуры по сравнению с исходным образцом возрастает более чем в 7 раз, достигая значения $3,8 \text{ МВт/м}^3$. В этом случае изменение реологического поведения формовочных масс связано уже исключительно с уменьшением размера частиц анатаза и ростом их дефектности (табл. 3.30). Эти явления при активировании твёрдой фазы позволяют, с одной стороны, увеличить число контактов между частицами (уменьшение размера частиц), а с другой стороны, возрастает химическая активность анатаза (увеличение дефектности).

Таким образом, на основании имеющихся данных можно сделать выводы о характере влияния различных способов обработки титаносодержащего сырья на свойства формовочных масс на его основе. Прокаливание во всех случаях вызывает усиление эластических свойств системы, в то время как измельчение позволяет повысить пластичность. Особо следует выделить тот факт, что независимо от применяемого ПАВ на диаграмме развития деформаций (рис. 3.48) наблюдается симбатный ход кривых при варьировании последовательности обработки твёрдой фазы (измельчение – прокаливание или прокаливание – измельчение). Это свидетельствует о том, что характер изменения структурно-механических и реологических свойств формовочных масс в первую очередь определяет свойства твёрдой фазы.

Тип ПАВ оказывает влияние на реологию формовочных масс следующим образом. При использовании поливинилового спирта пластичность систем выше, чем при использовании полиэтиленоксида. Вместе с тем, их эластичность близка и имеет достаточно высокое абсолютное значение $0,6 \dots 0,8$ (табл. 3.31). Именно соотношение этих характеристик и оказывает влияние на баланс различных видов деформаций в формовочных массах. Так, в случае применения в качестве пластификатора поливинилового спирта для всех масс наблюдается относительно равномерное распределение всех видов деформаций, и точки, соответствующие этим массам, на диаграмме (рис. 3.48) расположены вблизи центра. В то же время использование полиэтиленоксида даёт преимущественное развитие медленных обратимых деформаций. Следует также отметить, что для масс, пластифицированных раствором поливинилового спирта, характерны более низкие периоды релаксации и более высокие значения индекса течения (табл. 3.31), чем это наблюдается в случае полиэтиленоксида. Интересным представляется и тот факт, что значения полной мощности на течение и мощности на разрушение коагуляционной структуры для одного способа обработки твердой фазы независимо от того, какая добавка ПАВ

используется, весьма близки. Это говорит о том, что в процессе структурообразования формовочных масс основную роль играют вновь образовавшиеся поверхностные соединения, которые в большей степени отвечают за прочность коагуляционных связей.

Итак, из представленных выше данных видно, что тип ПАВ оказывает весьма существенное влияние на реологическое поведение формовочных масс, проявляющееся в изменении абсолютных значений параметров. В работе [59] исследовалось влияние различных ПАВ на формуемость масс на основе TiO_2 , полученного прокаливанием и последующим измельчением исходного гидратированного диоксида титана. Параметры твёрдой фазы приведены в таблице 3.30.

Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.49), в зависимости от типа используемой добавки изменяется оптимальная формовочная влажность систем. Для всех исследованных образцов она лежит в интервале 22...29 мас.% и увеличивается в ряду метилцеллюлоза (МЦ) < карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) < полиэтиленоксид (ПЭО) < поливиниловый спирт (ПВС). Измерения структурно-механических свойств показывают, что в зависимости от типа ПАВ соотношения деформаций в формовочных массах существенно изменяются. Так, в ряду ПЭО < МЦ < ПВС < КМЦ наблюдается рост доли пластических деформаций (рис. 3.50). При этом если формовочная масса с добавкой ПЭО принадлежит II-му структурно-механическому типу, то при использовании КМЦ соотношение деформаций отвечает IV-му типу, и доля пластических деформаций в суспензии с добавкой КМЦ в 2 раза больше, чем с добавкой ПЭО. Следует отметить и тот факт, что в этом же ряду убывает значение периода релаксации и предельного напряжения сдвига (табл. 3.32).

Прочность же коагуляционной структуры в зависимости от типа применяемой для приготовления формовочной массы добавки ПАВ для рассматриваемых дисперсных систем располагается в ряд: ПВС \approx ПЭО < КМЦ < МЦ. Из рисунка 3.49 видно, что прослеживается корреляция со значениями оптимальной формовочной влажности для

различных добавок ПАВ. Известно [31-36], что в образовании коагуляционных связей в дисперсных системах большую роль играют адсорбционные слои молекул ПАВ,

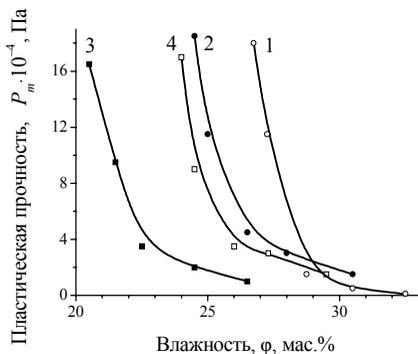


Рис. 3.49. Зависимость пластической прочности формовочных масс на основе диоксида титана от влажности. Добавка ПАВ: 1 — поливиниловый спирт; 2 — полиэтиленоксид; 3 — метилцеллюлоза; 4 — карбоксиметилцеллюлоза

Таблица 3.32
Структурно-механические и реологические свойства формовочных масс на основе диоксида титана

№ обр	Добавка ПАВ	Структурно-механические свойства				Реологические свойства			
		предельное напряжение сдвига, $P_{к1}$, кПа	пластичность, $Pc \cdot 10^6$, c^{-1}	эластичность λ	период релаксации, Θ , с	полная мощность затрачиваемая на течение, N , МВт/м ³	мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , МВт/м ³	константа консистенции, $\eta_0 \cdot Па \cdot с$	индекс течения, n
1	ПВС	23,8	3,3	0,6	1050	7,5	3,8	16,5	0,63
2	ПЭО	9,6	1,3	0,8	1900	8,8	3,8	19,8	0,47
3	МЦ	19,3	1,0	0,5	1700	7,6	4,6	99,7	0,60
4	КМЦ	42,9	1,8	0,4	450	9,0	4,2	86,7	0,67

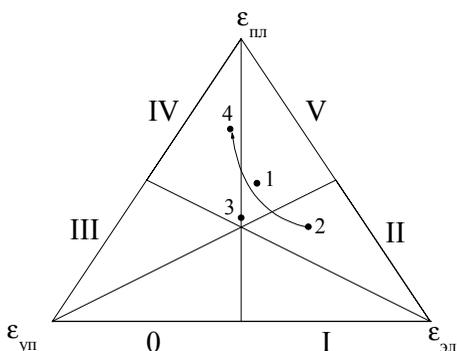


Рис. 3.50. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе диоксида титана. Добавка ПАВ: 1 — поливиниловый спирт; 2 — полиэтиленоксид; 3 — метилцеллюлоза; 4 — карбоксиметилцеллюлоза

которые могут связывать воду. Следовательно, чем больше молекулы ПАВ гидратируются, тем выше оптимальная влажность. Но слиш-

ком большое увеличение количества связанной воды понижает прочность коагуляционной структуры в результате ослабления взаимодействия между адсорбционными слоями.

Для экструзионного формования в качестве добавок ПАВ интерес представляют поливиниловый спирт и полиэтиленоксид. Это обусловлено тем, что при их использовании в формовочной массе в достаточной степени развиваются все виды деформаций, системы имеют приемлемую прочность коагуляционной структуры и период релаксации, лежащий в оптимальном диапазоне (см. главу 2). Исключение метилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы (хотя эти добавки также дают достаточно хорошие формовочные свойства масс на основе диоксида титана) обусловлено следующим. Их введение вызывает очень сильную адгезию формовочной массы к материалу экструдера, что приводит к невозможности их формования на шнековых экструдерах.

Одним из способов регулирования свойств формовочных масс является смешение систем, обладающих различными структурно-механическими свойствами [22, 23]. Поскольку катализаторы на основе титана предназначены для процесса денитрофикации NO_x (низкотемпературное восстановление аммиаком), то в их состав без особого ущерба для каталитических свойств можно вводить добавки алюмосиликатов, а именно, глин природных месторождений. Это связано с тем, что прокаливание катализаторов проводят при относительно невысоких температурах (около 500°C). Природные алюмосиликаты (глины) начинают резко терять свою удельную поверхность при температурах выше 800°C в результате образования стеклофазы [75, 144]. А поскольку температура прокаливания катализаторов ниже температуры образования стеклофазы в алюмосиликатах, то использование природных глин в качестве пластифицирующей добавки в формовочных массах на основе диоксида титана вполне оправдано.

Таблица 3.33
Структурно-механические и реологические свойства формовочных масс TiO₂ – алюмосиликаты – ПАВ (номера образцов соответствуют рис. 3.51)

№ обр	Добавка*		Структурно-механические константы				Структурно-механические характеристики			Реологические свойства			
	алюмосиликаты	ПАВ	модуль упругости, E ₁ , МПа	модуль эластичности, E ₂ , МПа	наибольшая пластическая вязкость, η ¹ ·10 ⁻⁸ , Па·с	предельное напряжение сдвига, R _{k1} , кПа	пластичность, Пс·10 ⁶ , с ⁻¹	эластичность, λ	период релаксации, Θ, с	полная мощность затрачиваемая на течение, N, МВт/м ³	мощность на разрывной структуре, ΔN, МВт/м ³	константа констепции, П ₀ , Па·с	индекс течения, n
1	Веселовская глина	ПВС	16,9	11,0	95,0	30,2	3,2	0,6	1400	47,6	17,6	53,0	0,42
2	Веселовская глина	ПЭО	14,3	10,6	87,0	89,8	1,0	0,6	1350	23,5	16,0	30,9	0,33
3	Проряновский каолин	ПВС	23,1	7,8	119,0	18,6	4,2	0,8	2050	51,1	20,8	58,1	0,49
4	Проряновский каолин	ПЭО	14,2	9,0	118,0	48,9	3,1	0,6	2100	29,2	18,3	37,0	0,43
5	Саригтохская глина	ПЭО	1,8	2,1	39,0	1,1	0,3	0,4	3900	—	—	—	—

* Количество алюмосиликатов – 20 мас.%, количество ПАВ – 2 мас.%.

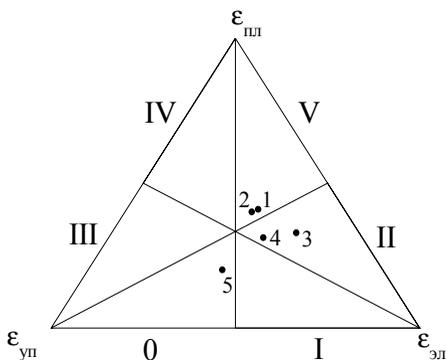


Рис. 3.51. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах TiO_2 – алюмосиликаты – ПАВ. Добавка алюмосиликатов 20 мас.%; 1, 2 — веселовская глина; 3, 4 — просяновский каолин; 5 — саригюхская глина. Добавка ПАВ 2 мас.%; 1, 3 — поливиниловый спирт; 2, 4, 5 — полиэтиленоксид

Для приготовления формовочных масс было использовано предварительно прокалённое с послед-

дующим диспергированием сырья, характеристики которого приведены в таблице 3.30, обр. 5. Измерения структурно-механических свойств показали, что добавка 20 мас.% веселовской глины даёт небольшое преобладание пластических деформаций, и массы принадлежат V-му структурно-механическому типу (рис. 3.51). Отметим также, что соотношение деформаций в этих системах при использовании различных ПАВ приблизительно одинаковое. Более того, значения модулей упругости и эластичности, наибольшей пластической вязкости отличаются мало (табл. 3.33). Наблюдается лишь трёхкратное увеличение предельного напряжения сдвига при использовании в качестве ПАВ полиэтиленоксида (ПЭО) по сравнению с поливиниловым спиртом (ПВС). Подобные значения структурно-механических констант обуславливают примерно равные значения эластичности и периода релаксации, в то время как пластичность систем при использовании различных добавок ПАВ отличается более чем в 3 раза (что является следствием изменения значения P_{kl}). Необходимо отметить и тот факт, что использование добавок ПВС или ПЭО в системе TiO_2 – веселовская глина даёт достаточно сравнимую прочность коагуляционной структуры формовочных масс (табл. 3.33). Отметим также следующие закономерности. Добавка ПЭО по сравнению с ПВС снижает как наибольшую пластическую вязкость η_1 , так и константу консистенции η_0 . Более того, снижается значение индекса течения с 0,42 (для добавки ПВС) до 0,33 (для добавки ПЭО), что весьма благоприятно отражается на формуемости масс, особенно для экструзии блоков сотовой структуры.

Введение в систему просяновского каолина приводит к преимущественному развитию медленных эластических деформаций, и формовочные массы принадлежат к I-му структурно-механическому типу (рис. 3.51). Тем не менее, точки, отвечающие формовочным массам, остаются вблизи центра диаграммы. В системах в зависимости от типа

ПАВ наблюдается более чем 1,5-кратное уменьшение модуля упругости и снижение предельного напряжения сдвига в 2,6 раз при использовании в качестве ПАВ ПВС или ПЭО соответственно. Отметим также, как и в предыдущем случае, снижение индекса течения в формовочных массах при использовании в качестве полимера-пластификатора ПВС и ПЭО (табл. 3.33). Более предпочтительным опять же являются добавки ПЭО.

Использование в качестве пластифицирующей добавки глины Саригюхского месторождения в сочетании с ПЭО даёт формовочную массу с преимущественным развитием быстрых эластических деформаций (рис. 3.51). Кроме того, значения пластичности и эластичности имеют низкие значения, а период релаксации существенно превышает оптимальное значение (табл. 3.33).

В работах [28, 246] в качестве добавки, позволяющей изменить структурно-механические свойства формовочных масс на основе диоксида титана, предложено использовать силикат магния. Как показали испытания на пластометре с параллельно-смещающейся пластиной конструкции Д.М. Толстого, введение 20 мас.% силиката магния в систему TiO_2 – саригюхская глина даже в отсутствие полимерного пластификатора позволяет увеличить долю пластических деформаций (рис. 3.52). По соотношению деформаций формовочная масса хотя и остаётся в 0-м структурно-механическом типе, но доля каждого вида деформаций становится близкой к 30 %, что свидетельствует об их выравнивании. Введение же полиэтиленоксида даёт дальнейшее увеличение доли пластических деформаций, формовочная масса принадлежит IV-му структурно-механическому типу, а соотношение деформаций отвечает оптимальному для экструзии блоков сотовой структуры.

Добавка силиката магния незначительно сказывается на изменении структурно-механических констант, лишь при её сочетании с полиэтиленоксидом в 2 раза снижается наибольшая

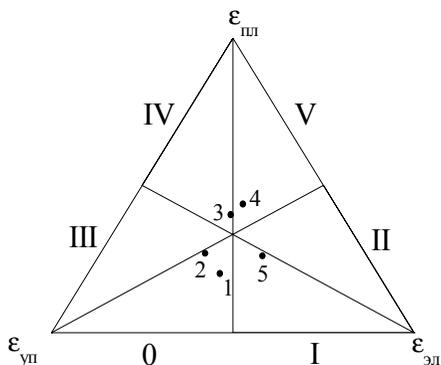


Рис. 3.52. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе TiO_2 – глина Саригюхская – силикат магния – полиэтиленоксид [48, 207]. 1 — глина (15 мас.%), полиэтиленоксид (2 мас.%); 2 — глина (15 мас.%), силикат магния (20 мас.%); 3 — глина (15 мас.%), силикат магния (20 мас.%), полиэтиленоксид (2 мас.%); 4 — глина саригюхская (100 мас.%); 5 — силикат магния (100 мас.%)

Таблица 3.34
 Структурно-механические свойства формовочных масс на основе TiO_2 – глина Саригтохская – силикат магния – полиэтиленоксид [49, 246]
 (номера образцов соответствуют рис. 3.52)

№ обр	Добавки	Структурно-механические константы					Структурно-механические характеристики			РН водной вытяжки
		модуль упругости, E_1 , МПа	модуль эластичности, E_2 , МПа	Пределное напряжение, R_{kl} , кПа	Наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-8}$, Па·с	Пластичность, $\mu\epsilon \cdot 10^6$, с ⁻¹	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с		
1	Глина (15 %), ПЭО (2 %)	1,8	2,1	1,1	39	0,28	0,41	3900	2,1	
2	Глина (15 %), силикат магния (20 %)	1,9	2,9	1,0	31	0,32	0,39	2800	5,3	
3	Глина (15 %), силикат магния (20 %), ПЭО (2 %)	2,0	2,1	1,0	15	0,67	0,67	1500	5,7	

пластическая вязкость (табл. 3.34). Это позволяет увеличить значение статической пластичности и уменьшить значение периода релаксации также в 2 раза.

Отмечено [246], что при введении в формовочную массу TiO_2 – саригюхская глина силиката магния значение pH водной вытяжки существенно возрастает, переходя из области с ярко выраженной кислой реакцией в область близкую к нейтральной (табл. 3.34). Высокую кислотность формовочных масс обуславливает диоксид титана, на что указывается в работах Э.Н. Юрченко и сотр. [49]. В кислой среде глина не проявляет своих пластифицирующих свойств*, что и подтверждается крайне низким значением $Пс = 0,28 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и преимущественным развитием быстрых эластических деформаций. Повышение же pH позволяет существенно повысить пластические свойства и тем самым пригодность формовочной массы к экструзии.

Силикат магния, кроме всего прочего, имеет волокнистое строение. Таким образом, его присутствие в формовочных массах позволяет не только увеличить пластичность за счёт увеличения pH, но и армирует систему, придавая ей более высокую прочность и меньшую склонность к растрескиванию на последующих стадиях термической обработки экструдата. Особенно это актуально для блоков сотовой структуры [246].

Перспективным материалом для приготовления носителей катализаторов, работающих в высокотемпературных процессах, является титанат алюминия. Этот материал обладает уникально низким коэффициентом линейного термического расширения $(0 \dots 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ в интервале температур 20...1600 °С и высокой термической стабильностью [243]. В то же время химический состав титаната алюминия (Al_2TiO_5 , или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) позволяет предположить, что он отвечает и другим требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов, поскольку в его химический состав входят оксиды алюминия и титана, которые часто используются в катализаторной технологии в качестве как носителей, так и промоторов [240, 247].

Титанат алюминия получают обжигом шихты при температурах выше 1400 °С. В качестве сырья используются гидроксиды или оксиды алюминия и титана [242, 243]. Одной из особенностей синтеза титаната алюминия является то, что для предотвращения инконгруэнтного плавления в шихту вводятся различные добавки, в частности, оксид магния и тальк. Оптимальное содержание этих добавок составляет порядка 7 мас.% [92, 242]. Присутствие этих компонентов в титанате алюминия также благотворно влияет на каталитические свойства, так как за счёт соединений магния снижается кислотность поверхности носителей, что весьма существенно в таком, например, процессе, как конверсия природного газа [151].

И действительно, образцы никелевых катализаторов, приготовлен-

* Сама по себе Саригюхская глина имеет преимущественное развитие пластических деформаций и принадлежит V-ому структурно-механическому типу (рис. 3.52, обр. 4).

Таблица 3.35

Структурно-механические свойства формовочных масс на основе титаната алюминия
(номера образцов соответствуют рис. 3.53)

№ опр	Доба вка	Количество, мас.%	Структурно-механические константы				Структурно-механические характеристики		
			Модуль упру- гости, E_1 , МПа	Модуль эласти- чности, E_2 , МПа	Предельное напряжение сдвига, P_{kl} , кПа	Наибольшая пластическая вязкость, $\eta_1 \cdot 10^{-8}$, Па·с	Пластич- ность, $P_c \cdot 10^6$, с ⁻¹	Элас- тич- ность, λ	Период релак- сации, Θ , с
1	ПВС	3	3,3	1,7	14,0	12,9	5,1	0,6	2630
2	ПВС	5	3,1	3,7	15,1	29,5	10,6	0,4	1455
3	ПВС	7	6,3	4,1	13,1	65,6	10,8	0,4	1410
4	ПЭО	5	7,7	12,3	13,3	119,0	3,4	0,4	1815
5	КМЦ	5	2,1	3,9	15,3	5,7	3,2	0,4	2510

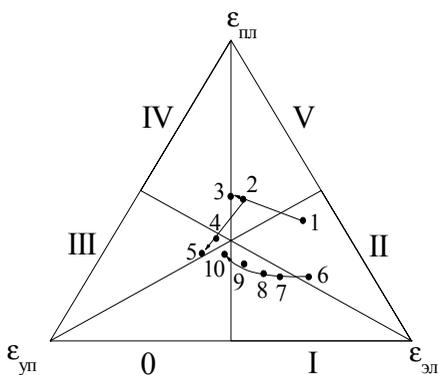


Рис. 3. 53. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе титаната алюминия. Измельчения: 1-5 — 30 мин в присутствии ПАВ; 6-10 — 60 мин в присутствии каолинита. Тип и количество пластифицирующих добавок, мас. %: 1 — ПВС (3); 2 — ПВС (5); 3 — ПВС (7); 4 — ПЭО (5); КМЦ (5); 6-10 — 5 %-ый раствор ПВС. Количество каолинита, мас. %: 1-5 — 0; 6 — 10; 7 — 20; 8 — 30; 9 — 40; 10 — 50

ных с использованием в качестве носителя титаната алюминия с добавлением на стадии синтеза оксида магния, показали высокую активность в реакции паровой конверсии природного газа, по крайней мере, не уступающую лучшим промышленным образцам [92, 241].

Свойства формовочных масс на основе титаната алюминия были изучены в работах [92, 188, 241]. На основании предварительных экспериментов установлено, что даже после измельчения титаната алюминия массы на его основе с использованием в качестве временной технологической связки раствора поливинилового спирта обладают неприемлемыми формовочными свойствами. В частности, наблюдается отжим жидкой фазы в процессе экструзии. В работах [16, 42, 88, 138] было показано, что одним из путей улучшения формовочных свойств является активация твердой фазы в присутствии сухих ПАВ. Использование этого технологического приема позволило получить формовочные массы из титаната алюминия, обладающие удовлетворительными структурно-механическими и реологическими свойствами (рис. 3.53, табл. 3.35, 3.36, обр. 1-5).

Сначала проанализируем влияние количества ПАВ на свойства формовочных масс на примере поливинилового спирта. Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.53, обр. 1-3), с увеличением содержания поливинилового спирта при совместном диспергировании с 3-х до 7-ми мас. % наблюдается рост пластических деформаций до значения 40...45 %. Указанное явление сопровождается снижением доли медленных эластических деформаций, и точка, соответствующая формовочной массе перемещается, к центру диаграммы и попадает в область оптимального соотношения деформаций, определенного в [16].

Увеличение содержания поливинилового спирта в формовочных массах на основе диоксида титана даёт рост модулей упругости и эластичности и наибольшей пластической вязкости (табл. 3.35), в то

Таблица 3.36

Реологические свойства формовочных масс на основе диоксида титана (номера образцов соответствуют рис. 3.53)

№ обр	Добавка, мас. %	Полная мощность, затрачиваемая на течение, N , МВт/м ³	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , МВт/м ³	Константа а консистенции, η_0 , Па·с	Индекс течения, n
1	ПВС, 3	26,3	20,5	125	0,27
2	ПВС, 5	30,2	26,7	130	0,25
3	ПВС, 7	33,4	30,3	133	0,25
4	ПЭО, 5	18,6	14,1	110	0,29
5	КМЦ, 5	17,9	13,3	105	0,30

время как предельное напряжение сдвига остаётся на одном уровне. Отметим, что если рост модуля упругости приходится на содержание поливинилового спирта 5 → 7 мас.%, модуля эластичности — 3 → 5 мас.%. С увеличением содержания поливинилового спирта период релаксации уменьшается более чем на 1000 с и имеет значение 1410...1455 с (табл. 3.35, обр. 2, 3), что также отвечает оптимальным значениям. Кроме того, наблюдается рост прочности коагуляционной структуры и уменьшение значения индекса течения (табл. 3.36, обр. 2, 3). Таким образом, диспергирование титаната алюминия в присутствии ПВС в количестве 5...7 мас.% позволяет получить формовочные массы, обладающие оптимальными свойствами для экструзии блоков сотовой структуры.

Причину столь существенной эффективности применения ПАВ на стадии диспергирования мы видим, прежде всего, в уменьшении размера первичных частиц твёрдой фазы. Так, при диспергировании без

ПАВ их размер снижается с 245 нм до 180 нм (рис. 3.54). Введение же поливинилового спирта в сухом виде позволяет добиться уменьшения размера кристаллитов до 140...150 нм. Кроме того,

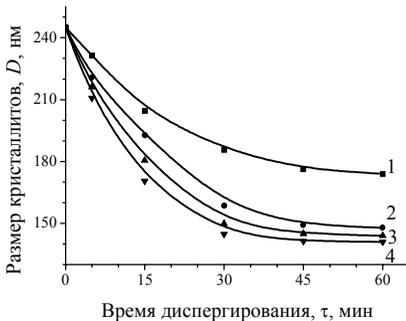


Рис. 3.54. Зависимость размера кристаллитов титаната алюминия от времени диспергирования. Количество поливинилового спирта, мас. %: 1 — 0; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 7

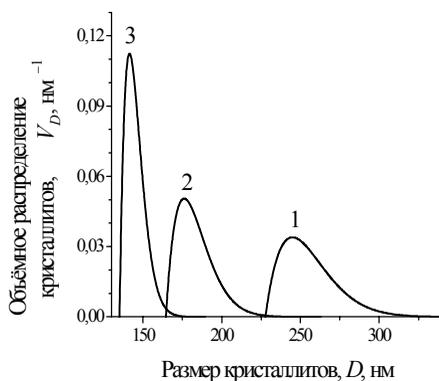


Рис. 3.55. Объёмное распределение кристаллитов титаната алюминия по размерам. 1 — исходный; 2 — диспергирование в течение 60 мин; 3 — диспергирование в течение 60 мин в присутствии 5 мас.% поливинилового спирта

распределение частиц по размерам становится близким к монодисперсному (рис. 3.55), что также способствует улучшению формовочных свойств. Другим

фактором, оказывающим положительное влияние на структурно-механические и реологические свойства, является механосорбция молекул ПАВ при совместном активировании [170]. Отметим, что количество поливинилового спирта в исследованном диапазоне на процесс диспергирования титаната алюминия влияния не оказывает (рис. 3.55). Поскольку титанат алюминия имеет кристаллы с высокой твёрдостью, то процессы, протекающие при его диспергировании, будут аналогичны процессам активирования оксида алюминия, которые были подробно изучены в работах [42, 166-168].

Коль скоро количество ПАВ, введённое на стадии диспергирования титаната алюминия, не оказывает существенного влияния на свойства дисперсной фазы, то изменения структурно-механических и реологических свойств с увеличением количества поливинилового спирта будут в первую очередь связаны с процессами структурообразования с участием макромолекул полимера. Титанат алюминия обладает достаточно низкой химической активностью по отношению к воде. По этой причине образование гидратных прослоек на всей поверхности частиц твёрдой фазы невозможно. Механосорбция молекул поливинилового спирта, с одной стороны, повышает гидрофильность поверхности, а с другой — сорбционный слой макромолекул активно участвует в образовании коагуляционных связей между частицами. Подобные явления были обнаружены и в системах на основе глинозёма [42, 169], который также отличается высокой твёрдостью и низкой химической активностью, что было обсуждено нами в разделе 3.1.

Кроме поливинилового спирта (ПВС) в качестве пластификатора были апробированы полиэтиленоксид (ПЭО) и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), которые вводились в количестве 5 мас.% на стадии диспергирования титаната алюминия в сухом виде. Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.53, обр. 4, 5), введение ПЭО и КМЦ вызывает снижение доли пластических деформаций до 25...30 % и

рост быстрых эластических деформаций по сравнению с образцом 2, где использовался ПВС. Формовочные массы принадлежат III-му структурно-механическому типу с преимущественным развитием быстрых эластических деформаций. Хотя точки, отвечающие формовочным массам с добавкой ПЭО и КМЦ, и лежат вблизи центра диаграммы, однако доля пластических деформаций ниже, чем это требуется для экструзии блоков сотовой структуры. При использовании в качестве пластификаторов ПЭО и КМЦ наблюдается также увеличение периода релаксации (табл. 3.35, обр. 4, 5) до 1815 и 2510 с соответственно, что несколько превышает оптимальные значения. Что касается реологических свойств, то здесь необходимо отметить снижение прочности коагуляционной структуры в 1,5...2 раза, но абсолютные значения 14,1 и 13,3 МВт/м³ (табл. 3.36) близки к оптимальным, и можно считать, что удовлетворяют требованиям [16]. Индекс течения в образцах с ПЭО и КМЦ мало отличается от образца с использованием ПВС и имеет оптимальную величину менее 0,3.

Таким образом, при использовании различных ПАВ, введённых в равных количествах на стадии диспергирования в сухом виде, структурно-механические и реологические свойства формовочных масс будут определяться типом добавки. По эффективности использования для экструзии блоков сотовой структуры изученные пластификаторы можно расположить в ряд: ПВС, ПЭО, КМЦ.

Итак, блочный носитель сотовой структуры был получен из титаната алюминия, подвергнутого диспергированию в присутствии 5...7 мас.% поливинилового спирта. Необходимо отметить, что в процессе сушки и прокаливания при 1400 °С образцы носителя дают линейную усадку не более 2% (для сравнения, линейная усадка при прокаливании носителей на основе оксида алюминия 16...20%). Столь малая усадка позволяет сушить и прокаливать блочный носитель в обычном режиме, принятом в технологии катализатора ГИАП-8 и его аналогов [3].

Рассмотрим другой способ регулирования структурно-механических свойств формовочных масс на основе титаната алюминия — это смешение с системой, обладающий иными реологическими параметрами. В работе [92] в качестве такой системы был использован каолинит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$). Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.53, обр. 6-10), с увеличением содержания каолинита в формовочной массе наблюдается рост быстрых эластических деформаций. Их доля в общем балансе возрастает в 2 раза. Одновременно прослеживается увеличение доли пластических деформаций с 21 до 30%. Всё это при содержании каолинита 50 мас.% даёт формовочную массу с равномерным развитием всех видов деформаций.

С увеличением количества вводимого каолинита отмечается близкий к линейной зависимости рост модуля упругости в 1,5 раза и уменьшение модуля эластичности системы в 3 раза (рис. 3.56). Изменения значений предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости носят S-образный характер и при содержании каолинита до 20 мас.% практически не меняются. Это свидетельствует о том, что при указанном количестве каолинита в формовочных массах в раз-

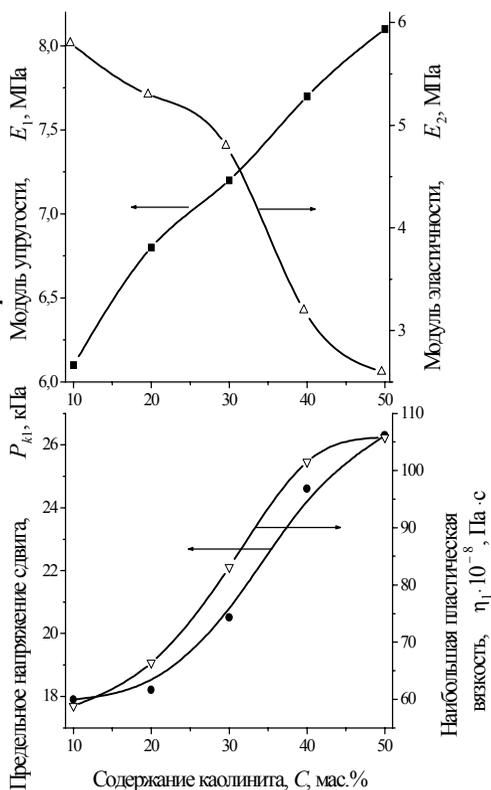


Рис. 3.56. Зависимости структурно-механических констант формовочных масс на основе титаната алюминия и 5%-ого раствора поливинилового спирта от содержания каолинита

витии необратимого деформационного процесса решающую роль играют коагуляционные связи, образованные титанатом алюминия, который в данной системе является отошающим компонентом. Увеличение же количества каолинита в дисперсной системе выше 30 мас.% всё более усиливает влияние на реологическое поведение контактов, образованных $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

При увеличении содержания каолинита в формовочной массе наблюдается также рост прочности коагуляционной структуры и уменьшение значения индекса течения (табл. 3.37). Все эти явления напрямую связаны с увеличением числа коагуляционных связей, образованных с участием частиц алюмосиликата, которые при взаимодействии с водой достаточно легко могут переходить в коллоидное состояние.

Поскольку титанат алюминия получают обжигом оксидов или гидроксидов алюминия и титана и сформованный носитель после сушки также необходимо подвергать высокотемпературной обработке, то весьма интересной представляется возможность формования сложнопрофильных носителей катализаторов, в том числе блоков сотовой структуры, из исходных для синтеза титаната алюминия компонентов [141].

Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.57, обр. 1-4), формовочные массы, у которых в качестве алюминийсодержащей ком-

Таблица 3.37
Структурно-механические и реологические свойства систем титанат алюминия – каолинит

Содержание каолинита, С, мас. %	Структурно-механические характеристики		Реологические свойства				Индекс течения, n
	Пластичность, 10^6 , $с^{-1}$	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с	Полная мощность, затрачиваемая на течение, N , $МВт/м^3$	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , $МВт/м^3$	Константа консистенции, ρ_0 , Па·с	
10	2,6	0,6	2500	4,1	3,2	24,1	0,75
20	2,7	0,5	2270	8,4	6,2	29,3	0,71
30	2,8	0,5	2150	11,0	7,7	35,5	0,68
40	2,9	0,4	1830	15,1	8,9	50,7	0,63
50	3,0	0,4	1700	15,4	10,1	75,5	0,61

Таблица 3.38
 Структурно-механические и реологические свойства формовочных масс с мольным соотношением
 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$
 (номера образцов соответствуют рис. 3.57)

№ образца	Система*	Способ диспергирования	Период релаксации, Θ , с	Полная мощность на течение, N , МВт/м ³	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , МВт/м ³	Константа консистенции, η_0 , Па·с	Индекс течения, n
1	$\text{H}_2\text{TiO}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$	Раздельно	14250	5,2	3,4	92	0,39
2	$\text{TiO}_2 - \text{Al}(\text{OH})_3$	Раздельно	7300	1,3	0,6	4	0,36
3	$\text{H}_2\text{TiO}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$	Совместно	9250	11,0	6,0	98	0,34
4	$\text{TiO}_2 - \text{Al}(\text{OH})_3$	Совместно	950	8,7	3,3	83	0,32
5	$\text{H}_2\text{TiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	Раздельно	500	1,7	0,3	8	0,57
6	$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	Раздельно	300	2,0	0,7	4	0,70
7	$\text{H}_2\text{TiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	Совместно	250	0,4	0,2	16	0,39
8	$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	Совместно	250	4,0	0,6	37	0,47

* Везде количество поливинилового спирта составляло 5 мас.% от массы сухих образцов.

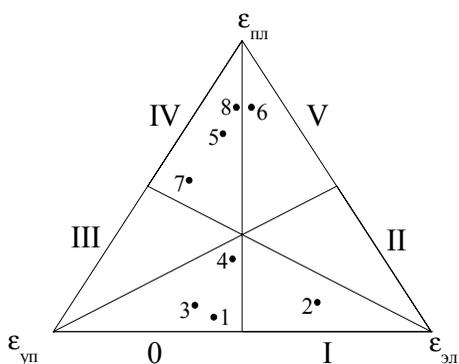


Рис. 3.57. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах для получения титаната алюминия. Системы: 1, 3 — $\text{H}_2\text{TiO}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$; 2, 4 — $\text{TiO}_2 - \text{Al}(\text{OH})_3$; 5, 7 — $\text{H}_2\text{TiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$; 6, 8 — $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Способ измельчения с поливиниловым спиртом (5 мас.%): 1, 2, 5, 6 — раздельное; 3, 4, 7, 8 — совместное. Везде мольное соотношение $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$

поненты использовался гидраргиллит, характеризуются преимущественным развитием быстрых и медленных эластических деформаций и принадлежат 0-му или I-му структурно-механическому типу. Наиболее развиты пластические деформации в образце, приготовленном с использованием совместного измельчения анатаза и гидраргиллита. Их доля составляет 25 % от общего баланса. Согласно данным таблицы 3.38 формовочные массы, содержащие метатитановую кислоту, независимо от способа предварительного измельчения имеют более высокие значения периода релаксации Θ и более прочную коагуляционную структуру, о чем свидетельствуют значения ΔN . Использование совместного диспергирования в обеих системах позволяет в несколько раз снизить период релаксации вплоть до 950 с для системы анатаз – гидраргиллит и повысить прочность коагуляционной структуры. Значения индекса течения для всех образцов существенно не отличаются и находятся в диапазоне 0,32...0,39.

Метатитановая кислота, благодаря наличию ОН-групп, является более химически активной по сравнению с анатазом. По этой причине она способна образовывать более прочные коагуляционные связи с гидроксидом алюминия, что и проявляется в увеличении значения мощности на разрушение коагуляционной структуры.

В работе [242] было показано, что при совместной активации в вибрмельнице титан- и алюминийсодержащих компонентов происходит перемешивание на кластерном уровне с образованием метастабильных соединений. Этот процесс ведёт к изменению свойств поверхности частиц, а, значит и к изменению свойств коагуляционной структуры формовочной массы, о чем и свидетельствуют увеличение прочности коагуляционной структуры и уменьшение периода релаксации. Отметим, что эти изменения благоприятно сказываются на улучшении

формуемости масс.

Таким образом, ни один из рассмотренных образцов не может быть рекомендован для экструзии блочных носителей сотовой структуры, поскольку они не удовлетворяют требованиям [16], а именно, недостаточно развитая пластичность и низкая прочность коагуляционной структуры. Формовочные массы, приготовленные из метатитановой кислоты или анатаза и гидрагиллита, подвергнутые совместному диспергированию, могут быть использованы только для экструзии носителя в форме цилиндра или кольца.

Исследование свойств формовочных масс, где в качестве алюминиевой составляющей использовался оксид алюминия, показали (рис. 3.57, обр. 5-8), что все они характеризуются преимущественным развитием пластических деформаций и принадлежат IV-му и V-му структурно-механическому типам. В образцах 6 и 8, приготовленных из оксидов, уровень пластических деформаций превышает 80 %. Наряду с этим все рассматриваемые образцы имеют очень низкую прочность коагуляционной структуры ($\Delta N < 1 \text{ МВт/м}^3$) и высокие значения индекса течения, свидетельствующие о том, что характер течения близок к течению ньютоновских неструктурированных жидкостей.

Все описанные явления объясняются, прежде всего, невысокой химической активностью оксида алюминия. В результате этого коагуляционные связи имеют низкую прочность и под действием даже небольших нагрузок легко разрушаются. Это подтверждает также высокая доля пластических деформаций и очень низкие (менее 500 с) значения периода релаксации.

Итак, из вышеизложенного следует, что бескислотные способы приготовления формовочных масс для синтеза носителя на основе титаната алюминия не позволяют получать системы, пригодные для экструзии сложнопрофильных изделий. Следовательно, для перехода на технологию с одной стадией высокотемпературной обработки требуется коренное изменение способа приготовления формовочных масс. Как и в случае с глинозёмом (см. раздел 3.1), перспективным, на наш взгляд, является использование в качестве дисперсионной среды 20 %-й азотной кислоты в сочетании с водонерастворимыми добавками. Как исходное сырьё предпочтительнее использовать гидратированные соединения [92, 138, 234-236, 242]. По этой причине и был использован гидратированный диоксид титана (или метатитановая кислота). В качестве же алюмосодержащей добавки предпочтение было отдано глинозёму марки Г-0, который содержал более 90 мас.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Хотя корунд и является крайне инертным, но, во-первых, на стадии высокотемпературного обжига он не будет давать усадки, во-вторых, глинозём этой марки в сочетании с метатитановой кислотой даст эффект отошающей добавки. Непрореагировавший же Al_2O_3 ни каким образом не снизит эксплуатационные характеристики носителя катализатора, поскольку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень часто является основным компонентом в высокотемпературных контактах [3-5, 53-55, 151].

Измерения структурно-механических свойств формовочной массы на основе метатитановой кислоты и глинозёма при мольном соотно-

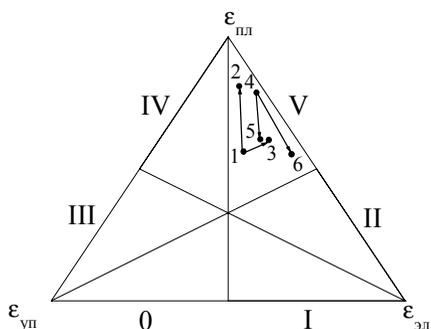


Рис. 3.58. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе метатитановая кислота – глинозём. Мольное соотношение $TiO_2:Al_2O_3$: 1-3 — 1:1; 4-6 — 2:1. Пластифицирующие добавки: 1, 4 — без добавок; 2, 5 — 5 мас.% графита; 3, 6 — 5 мас.% парафина

шении $TiO_2:Al_2O_3 = 1:1$, пептизированной азотной кислотой, на пластометре конструкции Д.М. Толстого показали,

что она характеризуется преимущественным развитием пластических деформаций и принадлежит V-му структурно-механическому типу (рис. 3.58). При введении на стадии диспергирования 5 мас.% парафина наблюдается резкий рост пластических деформаций, при этом доля быстрых эластических деформаций снижается практически в 3 раза, а медленных эластических — в 2 раза. Введение же 5%-й добавки графита в большей степени вызывает увеличение медленных эластических деформаций.

Использование на стадии приготовления формовочных масс водонерастворимых добавок ведёт к уменьшению значений всех структурно-механических констант (табл. 3.39). Кроме того, наблюдается некоторое снижение прочности коагуляционной структуры (табл. 3.40). Как положительный момент, отметим уменьшение значения индекса течения.

Формовочная масса с мольным соотношением $TiO_2:Al_2O_3 = 1:2$, пептизированная азотной кислотой, характеризуется крайне высокой степенью развития пластических деформаций, доля которых составляет 79 % (рис. 3.58). Введение добавок парафина и графита приводит к росту упруго-эластических деформаций. Наиболее эффективной в этом плане оказывается добавка парафина, поскольку она позволяет увеличить как быстрые, так и медленные эластические деформации. Эти процессы сопровождаются уменьшением скорости развития пластических деформаций P_c в 6...10 раз (табл. 3.39). Прочность коагуляционной структуры в рассматриваемой системе возрастает более чем в 3 раза, а также наблюдается уменьшение значения индекса течения с 0,42 до 0,34 (табл. 3.40).

Испытания формовочных масс с различным соотношением $TiO_2:Al_2O_3$ в условиях одновременного развития деформаций сжатия и сдвига на штампе постоянного сечения показывают (табл. 3.41), что введение добавок парафина и графита позволяют увеличить предельное напряжение формования P_{ϕ} , а также существенно снизить значение

Таблица 3.39
Структурно-механические свойства формовочных масс на основе метакрилановой кислоты и глинозёма, пептизированных азотной кислотой (номера образцов соответствуют рис. 3.58)

№ обр	Соотношение $TiO_2:Al_2O_3$	Добавка	Структурно-механические константы				Структурно-механические характеристики			
			модуль упругости, E_1 , МПа	модуль эластичности, E_2 , МПа	предельное напряжение сдвига, P_{kl} , кПа	наибольшая вязкость, $\eta \cdot 10^{-8}$, Па·с	пластичность, 10^{-6} , с $^{-1}$	эластичность, λ	период релаксации, Θ , с	
1	1:1	–	85,6	56,8	16,3	26,1	0,6	0,6	765	
2	1:1	5 % мас. парафина	49,9	24,8	5,2	3,8	1,4	0,7	230	
3	1:1	5 % мас. графита	43,5	11,3	3,0	5,8	0,5	0,8	640	
4	1:2	–	56,4	7,5	21,5	1,8	12,3	0,9	265	
5	1:2	5 % мас. парафина	49,6	18,0	11,5	8,3	1,4	0,7	630	
6	1:2	5 % мас. графита	35,3	3,7	5,8	2,7	2,2	0,9	800	

Таблица 3.40

Реологические свойства формовочных масс на основе метатитановой кислоты и глинозёма, пергизированных азотной кислотой (номера образцов соответствуют рис. 3.58)

№ дог	Соотношение $TiO_2:Al_2O_3$	Добавка	Полная мощность на течение, N , МВт/м ³	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , МВт/м ³	Константа консистенции, η_0 , Па·с	Индекс течения, n
1	1:1	–	48,8	19,7	42,0	0,68
2	1:1	5 % мас. парафина	35,7	16,0	326,9	0,21
3	1:1	5 % мас. графита	22,6	15,1	70,7	0,27
4	1:2	–	8,3	2,2	28,1	0,42
5	1:2	5 % мас. парафина	13,4	7,6	90,9	0,34
6	1:2	5 % мас. графита	21,1	8,6	60,6	0,34

Таблица 3.41
 Данные испытания формовочных масс на основе метатитановой кислоты и глинозёма, легитизированных азотной кислотой на штампе постоянного сечения (номера образцов соответствуют рис. 3.58)

№ обр	Соотношение $TiO_2:Al_2O_3$	Добавка	Напряжение начального уплотнения, R_c , МПа	Напряжение прелетного сжатия, R_m , МПа	Напряжение разрыхления структуры, R_s , МПа	Предельное напряжение формирования, R_ϕ , МПа	Критерий формустойкости, R_ϕ
1	1:1	–	5	33	70	24	-1,91
2	1:1	5 % мас. парафина	27	56	95	47	0,26
3	1:1	5 % мас. графита	5	54	102	29	-2,01
4	1:2	–	5	33	100	39	-1,51
5	1:2	5 % мас. парафина	19	45	100	47	0,16
6	1:2	5 % мас. графита	11	17	95	50	0,97

критерия формуемости R_{ϕ} .

Суммируя вышесказанное, можно сделать следующие выводы. α - Al_2O_3 , представленный в рассматриваемых системах глинозёмом марки Г-0, придаёт формовочным массам повышенную склонность к развитию пластических деформаций. Это является следствием того, что частицы α - Al_2O_3 , характеризующиеся низкой химической активностью по отношению к дисперсионной среде, не образуют достаточно прочных коагуляционных структур, способных выдерживать без разрушения достаточно большие нагрузки (табл. 3.40, обр. 1, 4). Введение классических пластифицирующих добавок парафина или графита приводит к диаметрально противоположному эффекту. Так, при мольном соотношении $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$, где превалирующую роль играют коагуляционные связи, образованные метатитановой кислотой, добавки парафина или графита вызывают усиление пластических свойств, что, собственно, и ожидалось. При соотношении $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$ добавки пластификаторов снижают пластические свойства системы (табл. 3.39). Это явление, на наш взгляд, объясняется, прежде всего, именно низкой химической активностью α - Al_2O_3 . В процессе совместного диспергирования глинозёма и метатитановой кислоты в присутствии добавок парафина или графита происходит механосорбция последних на поверхность частиц твёрдой фазы, в частности, что особенно важно, α - Al_2O_3 . Эти механосорбированные слои и обуславливают реологическое поведение формовочных масс. В случае достаточно высокой химической активности твёрдой фазы (большое количество метатитановой кислоты) сорбированные слои блокируют поверхность реакционно-способной составляющей, что и приводит к снижению прочности коагуляционной структуры и росту скорости развития пластических деформаций. В случае же преобладания в формовочных массах инертной фазы ($\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$) сорбционные слои добавок-пластификаторов оказывают всё большее влияние на процессы структурообразования, тем самым позволяют увеличить прочность коагуляционной структуры и повысить её тиксотропность.

3.4. Формовочные массы на основе алюмосиликатов

Алюмосиликаты различного состава и происхождения (а именно, природные глины, каолиниты, бентониты и т.д.) нашли широкое применение в качестве носителей катализаторов и, особенно, сорбентов. Это стало возможным благодаря не только доступности сырья, но и хорошим формовочными свойствами систем на их основе, что позволяет получать изделия любой геометрической формы вплоть до блоков сотовой структуры [10, 13-15, 118, 119, 248-253]. Кроме того, алюмосиликаты проявляют уникальные свойства. Давно известны так называемые отбеливающие глины. Применяются алюмосиликаты в качестве ионообменников [25] и катализаторов, среди которых большое рас-

пространение получили цеолиты [254-257].

При всех своих достоинствах алюмосиликаты имеют и ряд существенных недостатков. Как правило, после прокаливания эти соединения имеют крайне низкую удельную поверхность (не более $5 \text{ м}^2/\text{г}$), что связано с образованием стеклофазы. Это становится серьёзным препятствием, когда речь идёт о катализаторах для высокотемпературных процессов. Более того, образовавшаяся стеклофаза весьма плохо удерживает активный компонент на своей поверхности, что приводит к необходимости проведения дополнительных технологических операций таких, как, например, осаждения гидроксида алюминия на поверхность носителя [249, 258]. Другой фактор, ограничивающий использование алюмосиликатов природного происхождения, — непостоянство химического состава. Это обуславливается тем, что в своём составе они могут содержать каталитические яды. По этой причине чаще всего используются синтетические материалы, в частности, кордиерит [92, 239, 259-264] и цеолиты [254, 257, 265].

В работах Н.Н. Круглицкого [22, 23, 25, 26] достаточно подробно были исследованы структурно-механические и реологические свойства систем на основе природных алюмосиликатов. Там же даны рекомендации по регулированию свойств этих систем, среди которых выделяются такие, как смешение компонентов различного происхождения, а также введение отошающих добавок. Отметим, что Н.Н. Круглицким не ставилась задача получения катализаторов и сорбентов, и поэтому к химическому составу алюмосиликатов не предъявлялось сколь-нибудь существенных ограничений, присущих каталитическим системам.

Как отмечалось выше, одним из перспективных материалов для приготовления носителей катализаторов является кордиерит ($2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Этот материал обладает следующими весьма важными для носителя катализатора свойствами. Во-первых, присутствие магнезия позволяет существенно снизить кислотность поверхности частиц, что повышает селективность катализатора. Во-вторых, кордиерит имеет низкое значение коэффициента линейного термического расширения, который составляет $8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [243, 261]. Это очень важно в тех случаях, когда материал работает в условиях резких перепадов температур. Стойкость кордиерита к термическим ударам, а также его сравнительно невысокая стоимость предопределили интерес к нему широкого круга исследователей. Кордиерит нашел широкое применение в технологии катализаторов, в частности, блочных сотовой структуры [259-264].

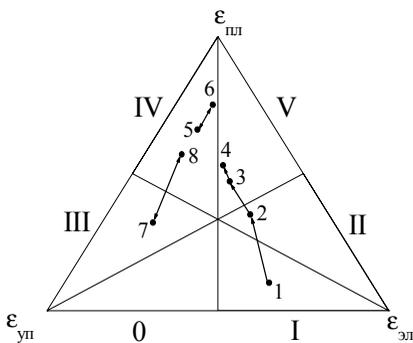
В промышленности кордиерит получают высокотемпературным прокаливанием в течение 20...40 часов смесей соответствующего состава [243, 261]. Фазовые превращения также достаточно хорошо изучены, например, в работах [260, 261, 266-269]. Для ускорения термического синтеза либо для снижения температуры его проведения рядом авторов предложено использовать предварительную механохимическую активацию исходной шихты [259-261, 266, 269, 270]. Снижение температуры синтеза необходимо в тех случаях, когда требуется получить пористый материал, например, носитель катализатора

[259, 260].

Рассмотрим свойства масс, приготовленных из кордиерита. Поскольку кордиерит был синтезирован при температуре 1200 °С [259, 270], то как и практически все соединения, подвергавшиеся высокотемпературной обработке, он имеет крайне низкую химическую активность. Известно [23, 24, 32], что для образования коагуляционных связей в суспензии необходимо взаимодействие дисперсионной среды с поверхностью твёрдой фазы. Проведенные исследования формовочных свойств паст на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. раздел 3.1), титаната алюминия (см. раздел 3.3) (которые также получают высокотемпературным обжигом) показали, что мощным средством регулирования структурно-механических и реологических характеристик масс на их основе является использование операции предварительного измельчения компонентов в присутствии сухих добавок ПАВ. Поскольку пасты на основе кордиерита без каких-либо добавок не формируются (вследствие низкой химической активности кордиерита при взаимодействии с водой коагуляционные связи практически не образуются), то для получения формовочных масс, пригодных к экструзии, было использовано совместное диспергирование кордиерита в присутствии сухого поливинилового спирта.

Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.59, табл. 3.42), с увеличением содержания поливинилового спирта наблюдается развитие пластических свойств формовочных масс при сохранении значений эластичности примерно на одном уровне. Система из I-го структурно-механического типа (1 мас.% поливинилового спирта) сначала переходит во II-й (3 мас.% поливинилового спирта). С дальнейшим увеличением добавки ПАВ до 5 и 7 мас.% пластические деформации становятся преобладающими в общем балансе деформаций, и формовочные массы относятся к V-му структурно-механическому типу, оставаясь при этом вблизи центра диаграммы (рис. 3.59). Это говорит о том, что доля быстрых и медленных эластических деформаций остаётся существенной. Развитие пластических свойств масс сопровождается уменьшением периода релаксации более, чем в 4 раза, пятикратным ростом прочности коагуляционной структуры и снижением значения индекса течения с 0,62 до 0,27...0,28. Согласно выводам, сделанным в разделе 2.2, эти тенденции имеют положительный характер. И действительно, из пасты с содержанием поливинилового спирта 3 мас.% легко можно сформовать изделия с достаточно сложным профилем, а при возрастании количества ПАВ до 5 мас.% и выше возможна экструзия практически любых форм, в том числе блоков сотовой структуры.

Весьма интересным представляется тот факт, что наиболее сильное влияние на изменение свойств паст оказывает увеличение содержания поливинилового спирта в системе до 5 мас.%. Так, например, повышение количества ПАВ с 1 до 3 мас.% вызывает рост прочности коагуляционной структуры в 3 раза. Дальнейшее увеличение содержания поливинилового спирта в формовочной массе до 5 мас.% приводит к дальнейшему упрочению коагуляционной структуры уже менее чем в



1 — 1; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 7. Соотношение компонентов в образцах 5-8 соответствует стехиометрии реакции синтеза кордиерита

Рис. 3.59. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе кордиерита, талька – каолинита – гидраргиллита и $Mg(OH)_2 - Al(OH)_3 - SiO_2 \cdot nH_2O$. Системы: 1-4 — кордиерит и сухой поливиниловый спирт; 5, 6 — тальк, каолинит, гидраргиллит и 5 %-й раствор поливинилового спирта; 7, 8 — $Mg(OH)_2 - Al(OH)_3 - SiO_2 \cdot nH_2O$ и 5 %-й раствор поливинилового спирта. Предварительная механическая активация компонентов: 1-4, 6, 8 — совместная; 5, 7 — раздельная. Количество поливинилового спирта, мас. %:

2 раза, а при содержании 7 мас. % увеличение этого показателя практически неощутимо (табл. 3.42). Подобный характер изменения с ростом содержания поливинилового спирта имеет и значение пластичности. Период релаксации и индекс течения паст с увеличением количества ПАВ уменьшается, причём наиболее существенные изменения наблюдаются также при содержании поливинилового спирта в формовочной массе до 5 мас. %.

Наблюдаемые явления мы связываем с тем, что содержание поливинилового спирта около 5 мас. % отвечает тому количеству, при котором заканчивается формирование сольватной оболочки вокруг частицы кордиерита, то есть оболочка становится насыщенной по отношению к макромолекулам ПАВ. При дальнейшем увеличении содержания поливинилового спирта в системе излишки его молекул уже практически не участвуют в процессах структурообразования поверхность – жидкая фаза, а лишь изменяют свойства дисперсионной среды [67-69]. В пользу этого тезиса говорят экспериментальные данные, рассмотренные выше. Так, в области небольших (до 3 мас. %) концентраций поливинилового спирта сольватный слой еще только формируется, и даже незначительное изменение количества пластифицирующей добавки в системе резко изменяет структурно-механические и реологические свойства масс, за что ответственны коагуляционные связи (образованные с непосредственным участием сольватных слоёв) между частицами. При относительно же высоких концентрациях поливинилового спирта (более 3 мас. %) формирование сольватной оболочки практически заканчивается, и влияние изменения количества органической добавки уже не столь ощутимо.

Кордиерит можно получать из различного сырья. Так, в работах [92, 259, 270] кордиерит синтезировали из смесей: I — каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), тальк ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) и гидраргиллит

Таблица 3.42

Свойства формовочных масс на основе кордиерита, талька-каолинита-гидрагиллита и $Mg(OH)_2-Al(OH)_3-SiO_2 \cdot nH_2O$ (номера образцов соответствуют рис. 3.59)

№ обр.	Структурно-механические свойства			Реологические свойства			
	Пластичность, $Пс \cdot 10^6, c^{-1}$	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ, c	Полная мощность на течение, $N, MВт/м^3$	Мощность на разрушение структуры, $\Delta N_3, MВт/м^3$	Константа консистенции, $\rho_0, Па \cdot с$	Индекс течения, n
1	0,6	0,3	5805	4,5	2,6	60	0,62
2	3,5	0,4	1855	14,3	8,4	94	0,34
3	9,5	0,3	1325	20,2	15,8	110	0,28
4	9,8	0,3	1285	20,8	16,1	114	0,27
5	2,4	0,4	600	4,2	2,5	65	0,66
6	3,6	0,5	300	6,1	3,9	25	0,28
7	0,4	0,2	2100	3,3	1,0	2	0,87
8	0,7	0,3	800	4,0	1,8	9	0,71

($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$); II — $Al(OH)_3, Mg(OH)_2$ и $SiO_2 \cdot nH_2O$. Везде соотношение компонентов соответствовало стехиометрии реакции получения кордиерита. В этой связи весьма привлекательным является вопрос получения носителей катализаторов путём экструзии систем, состоящих из исходного сырья для синтеза кордиерита с последующим высокотемпературным обжигом.

Поскольку исходное сырьё для синтеза кордиерита имеет достаточно крупный размер частиц, то для успешного проведения стадии экструзии и высокотемпературного синтеза необходимо предварительное измельчение. Как указывалось выше, измельчение исходных компонентов может быть осуществлено как отдельно, так и совместно. Нами [259, 270] и Е.Г. Аввакумовым с сотрудниками [260, 261, 266] было показано преимущество, которое даёт совместное измельчение при проведении последующей стадии синтеза кордиерита. Также в работе [141] отмечено положительное влияние совместного диспергирования на формовочные свойства масс на примере систем на основе титаната алюминия. Опираясь на эти исследования, подобные явления можно прогнозировать и для систем, предназначенных для получения кордиеритовой керамики. Проанализируем поведение формовочных масс в зависимости от способа измельчения.

Масса из смеси, состоящей из каолинита, талька и гидраргиллита (система I), в которой компоненты были измельчены отдельно, характеризуется ярко выраженными пластическими свойствами, что подтверждается ее принадлежностью к IV-му структурно-механическому типу (рис. 3.59). При этом медленные эластические деформации выражены слабо. Формовочная масса обладает сравнительно небольшим периодом релаксации (600 с) и малопрочной коагуляционной структурой, о чем свидетельствует значение мощности на разрушение коагуляционной структуры, которое составляет 2,5 МВт/м³ (табл. 3.42).

Использование совместного измельчения компонентов приводит к дальнейшему развитию пластических свойств формовочной массы, причём происходит это за счёт снижения доли быстрых эластических деформаций в общем балансе (рис. 3.59), о чем также свидетельствует некоторое увеличение эластичности (табл. 3.42). Необходимо также отметить рост прочности коагуляционной структуры и уменьшение значения индекса течения более чем в 2 раза. Последние явления можно отнести к положительным моментам [16], которые дает совместное измельчение.

Высокая пластичность и низкие значения периода релаксации массы связаны прежде всего с тем, что входящие в неё компоненты способны легко и в больших количествах связывать воду дисперсионной среды, которая легко проникает в межслоевые пространства кристаллических решёток твёрдой фазы. Это ведёт к набуханию, и формовочная масса становится «жирной». Применение отошающих добавок, например, кварца или корунда, в данном случае нежелательно по причинам, указанным в работах [259, 269].

Чрезмерно развитая пластичность, а также недостаточно прочная коагуляционная структура не позволяют формовать качественные сложнопрофильные изделия. Повышенная пластичность приводит к тому, что в экструдате появляются такие дефекты, как свиля или «зуб дракона» в зависимости от скорости экструзии, а низкая прочность структуры пасты существенно осложняет проведение последующих операций (резки, сушки), так как отформованные изделия легко деформируются.

Для формовочной массы, приготовленной из смеси гидроксидов (система II), подвергнутых отдельному измельчению, характерно преобладание в общем балансе быстрых эластических деформаций, и она принадлежит III-му структурно-механическому типу (рис. 3.59). Использование совместного диспергирования ведёт к росту пластичности системы за счёт снижения доли быстрых эластических деформаций, и масса принадлежит уже IV-му структурно-механическому типу. Необходимо заметить, что, как и в предыдущем случае, совместное измельчение приводит к развитию пластических свойств массы при сохранении эластичности примерно на одном уровне. Кроме того, уменьшается период релаксации, повышается прочность коагуляционной структуры и снижается значение индекса течения (табл. 3.42). Однако крайне низкая прочность коагуляционной структуры массы, приготовленной из смеси II (1,0...1,8 МВт/м³), не позволяет формовать из нее

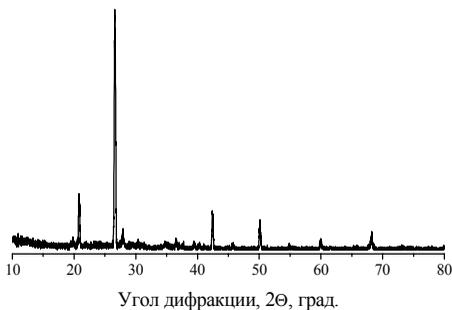
какие бы то ни было изделия. Под действием нагрузки, приложенной в процессе экструзии для продавливания массы через фильеру, она сильно разжижается вследствие практически полного разрушения структуры и буквально вытекает из формирующего мундштука.

Возвращаясь к одинаковому характеру влияния способа измельчения на структурно-механические и реологические свойства паст на основе смесей I и II, необходимо отметить следующее. На стадии совместного диспергирования происходит твёрдофазное взаимодействие между компонентами, а также перемешивание на кластерном уровне [259, 270]. Поскольку эти процессы имеют место прежде всего на поверхности частицы, то, естественно, это приводит к изменению строения сольватного слоя, что в свою очередь оказывает серьёзное влияние на характер взаимодействия между частицами, а значит, и на характер коагуляционных связей, которые в свою очередь отвечают за реологическое поведение дисперсной системы. Общность систем I и II заключается также в том, что все входящие в неё компоненты содержат кристаллизационную воду, которая достаточно легко выделяется при механическом нагружении в мельнице [234, 236, 271]. Таким образом, одинаковое воздействие на эти системы приводит к аналогичным эффектам в изменении структурно-механических и реологических свойств паст, полученных на их основе.

В качестве сорбентов для очистки самых разнообразных систем (это и сточные промышленные воды, и отработанные масла, и многое другое) всё большую популярность среди исследователей приобретают природные алюмосиликаты, что объясняется их низкой стоимостью по сравнению с синтетическими (например, активная окись алюминия, силикагель и др.) и доступностью.

В Ивановской области в промышленном масштабе разрабатывается Малоступкинское месторождение глины. Рентгено-фазовый анализ этой глины показал, что основным пороодообразующим минералом является каолинит (рис. 3.60). Исследования структурно-механических свойств этой глины с добавкой 3 мас.% полиэтиленоксида показали, что формовочная масса на её основе характеризуется преимущественным развитием пластических деформаций и принадлежит IV-ому структурно-механическому типу (рис. 3.61).

Для регулирования как сорбционных, так и формовочных свойств этой массы



Для регулирования как сорбционных, так и формовочных свойств этой массы

Рис. 3.60. Рентгенограмма (CuK α -излучение) глины Малоступкинское месторождения

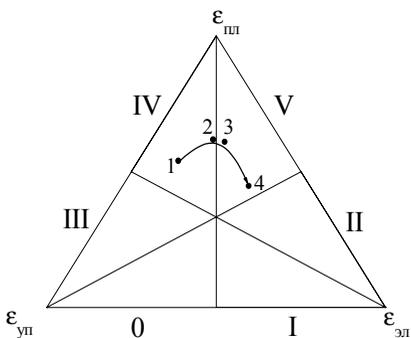


Рис. 3.61. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах малоступкинской глина – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 3 мас.% полиэтиленоксида. Массовое соотношение глина: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 — 100:0; 2 — 80:20; 3 — 60:40; 4 — 40:60

же время доля медленных эластических деформаций возрастает примерно в 1,5...2 раза. Это приводит к тому, что при 40 %-м содержании оксида алюминия формовочная масса принадлежит уже V-ому структурно-механическому типу. Дальнейшее увеличение количества $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в формовочной массе даёт снижение доли пластических деформаций примерно в 1,5 раза, в то время как доля медленных эластических деформаций увеличивается более чем в 2 раза (рис. 3.61).

На рисунке 3.62 показаны зависимости структурно-механических характеристик от содержания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в формовочных массах на основе малоступкинской глины. Хотя все они имеют различный характер, но можно выделить одну общую закономерность. В интервале содержания оксида алюминия 20...40 мас.% на всех кривых наблюдается «плато». На диаграмме развития деформаций (рис. 3.61) точки, соответствующие этим системам, располагаются рядом, что свидетельствует о примерно одинаковом соотношении всех видов деформаций. Следовательно, в указанном диапазоне $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически не влияет на

реологическое поведение формовочных масс.

Таким образом, в случае преобладания в формовочных массах на основе малоступкинской

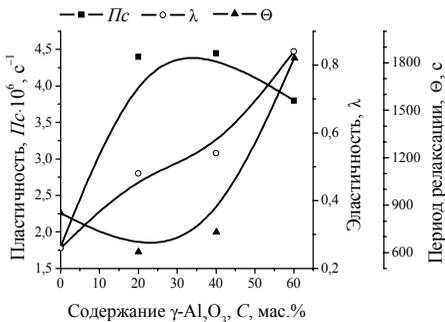


Рис. 3.62. Зависимости структурно-механических характеристик в формовочных массах малоступкинской глина – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 3 мас.% полиэтиленоксида от содержания оксида алюминия

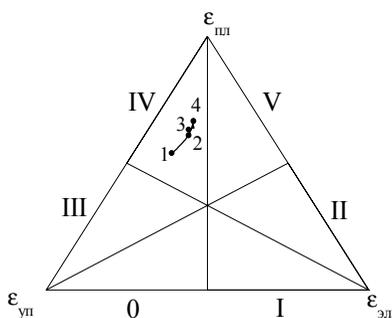


Рис. 3.63. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах малоступкинской глины – SiO_2 – 3 мас.% полиэтиленоксида. Массовое соотношение глина: SiO_2 : 1 — 100:0; 2 — 80:20; 3 — 60:40; 4 — 40:60

кинской глины $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выполняет роль пластифицирующей добавки, так как значение пластичности возрастает практически в 2,5 раза (рис. 3.62). В случае же, если оксид алюминия будет

являться основным компонентом, то здесь уже глина играет роль пластификатора (см. рис. 3.22).

Другой добавкой, позволяющей модифицировать как формовочную массу на основе малоступкинской глины, так и получаемый сорбент, является оксид кремния. Используемый SiO_2 представлен рентгено-аморфной модификацией.

Введение в формовочную массу диоксида кремния приводит к увеличению доли пластических деформаций с 54 до 67%, в то время как медленные эластические деформации практически не изменяются, и их величина составляет порядка 12...14% (рис. 3.63). Увеличение содержания SiO_2 ведёт к монотонному росту пластичности (в 2,5 раза) и эластичности (в 1,4 раза) систем (рис. 3.64). Также прослеживается плавное уменьшение значения периода релаксации с 850 до 490 с.

Подобное поведение формовочных масс из малоступкинской глины при введении в них SiO_2 можно объяснить тем, что оксид кремния

уже содержится в исходной глине, как сопутствующий каолиниту минерал. Более того, оксид кремния, присутствующий в глине, согласно

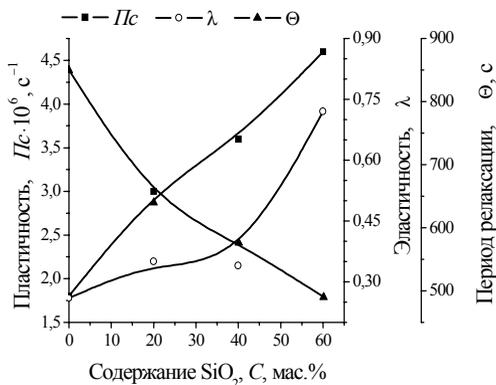


Рис. 3.64. Зависимости структурно-механических характеристик в формовочных массах малоступкинской глины – SiO_2 – 3 мас.% полиэтиленоксида от содержания оксида кремния

данным рентгено-фазового анализа (рис. 3.60), находится в аморфном состоянии, и при добавлении ингредиента, схожего по свойствам, не приводит к скачкообразным изменениям коагуляционной структуры формовочных масс. Напротив, оксид алюминия, который не присутствует в исходной глине в свободной форме, приводит к кардинальному изменению характера коагуляционных связей между частицами и, соответственно, изменению характера развития деформационного процесса в формовочных массах. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рисунке 3.62, где зависимости пластичности P_c и периода релаксации Θ от содержания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют экстремальный характер.

Как говорилось выше, одним из перспективных материалов для приготовления сорбентов являются цеолиты. Существенный недостаток цеолитов — невозможность экструзионного формования. Получение же сорбентов сложных геометрических форм, обладающих минимальным гидравлическим сопротивлением, диктуется требованиями, предъявляемыми в установках очистки сточных вод промышленных предприятий, в частности, для очистки от катионов металлов. Как правило, очищаемый поток движется самотёком, и перепад давления в слое сорбента должен составлять сотые доли атмосферы. В этой связи, для обеспечения необходимых формовочных свойств подчас приходится жертвовать сорбционной способностью цеолита и вводить пластифицирующий агент, которым чаще всего являются природные глины. Кроме того, цеолиты имеют низкую механическую прочность на раздавливание и истирание, что также оправдывает введение в состав сорбента алюмосиликатов природного происхождения.

Для исследования влияния типа цеолита на свойства формовочных масс были выбраны цеолиты NaA ($6\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{SiO}_2$), NaY ($28\text{Na}_2\text{O}\cdot 28\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 136\text{SiO}_2$) и морденит ($4\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 40\text{SiO}_2$)*. Согласно классификации, данной в работе [254], по устойчивости к кислотам они располагаются в ряд морденит > NaY > NaA. По мольному соотношению $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ряд имеет ту же последовательность морденит (10) > NaY (4,587) > NaA (2). Мольное же соотношение $\text{Na}_2\text{O}:(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ имеет обратную последовательность: NaA (1:3) > NaY (1:5,857) > морденит (1:11). Этот момент является важным в том плане, что количество катионов Na^+ , присутствующих в цеолите того или иного типа, будут влиять на pH среды формовочной массы. Чем больше катионов Na^+ присутствует в цеолите, тем более высокий показатель pH будут иметь формовочные массы, приготовленные с их использованием, что, как было отмечено в разделе 3.3, существенно влияет на пластифицирующие свойства природных алюмосиликатов.

На рисунке 3.65 представлена диаграмма развития в формовочных массах на основе цеолитов с добавкой 30 мас.% малоступкинской глины и кыштымского каолина. С увеличением мольного содержания Na_2O , то есть в ряду NaA > NaY > морденит, возрастает доля пластических деформаций в формовочных массах как с добавкой малоступкинской глины, так и добавкой кыштымского каолина. Это объясняется

* Здесь приведены брутто-формулы безводных форм цеолитов.

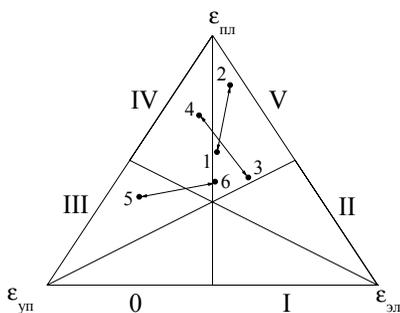


Рис. 3.65. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе цеолитов и природных алюмосиликатов. 1, 3, 5 — 30 мас. % каолина кыштымского; 2, 4, 6 — 30 мас. % глины малоступкинской. Цеолиты: 1, 2 — NaA; 3, 4 — NaY; 5, 6 — морденит

фицирующие свойства природных алюмосиликатов. Отметим, что использование каолина позволяет получить формовочные массы с более высокой долей пластических деформаций по сравнению с добавкой малоступкинской глины.

Увеличение содержания Na^+ в цеолитах приводит к снижению предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости формовочной массы (табл. 3.43). Причём, если в случае добавки каолина значение P_{kl} меняется мало, то при использовании глины оно уменьшается более чем в 2 раза. Подобный эффект прослеживается и для значений η_1 . Так, при использовании в качестве пластифицирующей добавки каолина наибольшая пластическая вязкость в ряду цеолитов морденит – NaY – NaA уменьшается примерно в 3 раза, в то время как добавка глины даёт снижение значений η_1 в этом же ряду в 10 раз.

Уменьшение количества Na_2O в цеолитах ведёт также к снижению скорости развития пластических деформаций Pc и росту периода релаксации Θ формовочной массы (табл. 3.43). При этом все отмеченные выше закономерности в изменении значений в зависимости от мольного соотношения $\text{Na}_2\text{O}:(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ и добавки алюмосиликатов справедливы и в этом случае.

Влияние количества цеолита в формовочной массе на экструзию сорбентов было изучено на примере системы цеолит NaA – малоступкинская глина. Цеолит был получен механохимическим синтезом [273]. Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.66), с увеличением содержания цеолита снижается доля пластических деформаций, и формовочные массы перемещаются в 0-й и III-й структурно-механические типы, которые характеризуются преимущественным развитием быстрых эластических деформаций. Отметим, что добавка 1 мас. % полиэтиленоксида с одной стороны приводит к меньшему снижению этого типа деформаций при более высоком содержании цеолита. Так, доля пластических деформаций для системы без добавок ПАВ при содержании цеолита 30 мас. % составляет 53 %, а при исполь-

тем, что более высокое содержание натрия в цеолите (а следовательно, и более высокая щелочность системы) увеличивает пласти-

Таблица 3.43
Структурно-механические свойства формовочных масс на основе цеолитов и природных алюмосиликатов
(номера образцов соответствуют рис. 3.65)

№ дог	Тип цеолита	Добавка алюмосиликата (30 мас.%)	Предельное напряжение сдвига, P_{kl} , кПа	Наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-8}$, Па·с	Пластичность, $P/c \cdot 10^6$, с ⁻¹	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с
1	NaA	Малоступкинская глина	11,6	10,8	7,5	0,53	870
2		Кыштымский каолин	58,1	36,4	16,0	0,63	250
3	NaY	Малоступкинская глина	16,9	29,9	5,6	0,70	1500
4		Кыштымский каолин	63,9	54,8	11,7	0,38	500
5	морденит	Малоступкинская глина	25,0	110,9	2,3	0,16	2000
6		Кыштымский каолин	64,4	94,8	1,5	0,52	1500

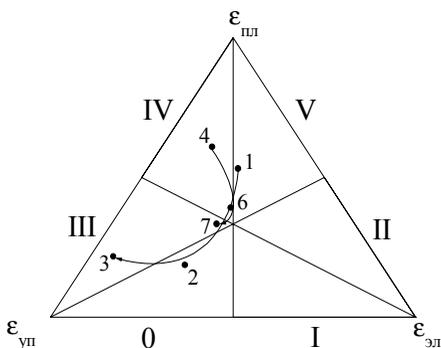


Рис. 3.66. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе цеолита NaA и глины мало-ступкинской. Содержание цеолита, мас. %: 1, 4 — 30; 2, 5 — 50; 3, 6 — 70. Добавка полиэтиленоксида, мас. %: 1-3 — 0; 4-6 — 1

зовании полиэтиленоксида — 61 %. Увеличение количества цеолита до 70 мас. % приводит к снижению пластических деформаций без добавок

ПАВ в 2,4 раза, с добавкой — в 1,8 раз. В то же время доля быстрых эластических деформаций возрастает с 22 до 72 % (без ПАВ) и с 25 до 38 % (добавка 1 мас. % полиэтиленоксида), то есть в одном случае она растёт более чем в 3 раза, а в другом изменяется несущественно.

Зависимости структурно-механических констант от содержания цеолита в формовочной массе имеют схожий характер как без использования высокомолекулярных ПАВ, так и в присутствии полиэтиленоксида (рис. 3.67). Различия заключаются лишь в абсолютных значениях этих величин. Таким образом, в процессах структурообразования в рассматриваемых системах решающую роль играет характер взаимодействия глины и цеолита с дисперсионной средой, а добавки полиэтиленоксида позволяют (пусть даже в некоторых случаях) и довольно существенно лишь скорректировать значения структурно-механических констант.

Из данных таблицы 3.44 видно, что с увеличением содержания цеолита уменьшается пластичность Ps формовочных масс, а также прочность коагуляционной структуры ΔN . Вместе с тем, возрастает период релаксации Θ и значения индекса течения n . Отметим, что при использовании добавок полиэтиленоксида формовочные массы имеют более прочную коагуляционную структуру и меньшие значения периода релаксации.

Суммируя всё вышесказанное, можно сделать вывод, что цеолит в формовочных массах выполняет роль отошчающей добавки. Глина при контакте с водой достаточно быстро распадается на частицы по размерам близким к коллоидным. Молекулы воды сравнительно легко проникают в межслоевое пространство каолинита, являющегося основным минералом. Это приводит к гидравлическому диспергированию частиц. Более того, каолинит образует прочные коагуляционные связи, благодаря указанным выше явлениям. Частицы же цеолита в воде не диспергируются. Хотя цеолит и поглощает воду, однако, молекулы воды характеризуются как физически сорбированные, и энергия этих ниже,

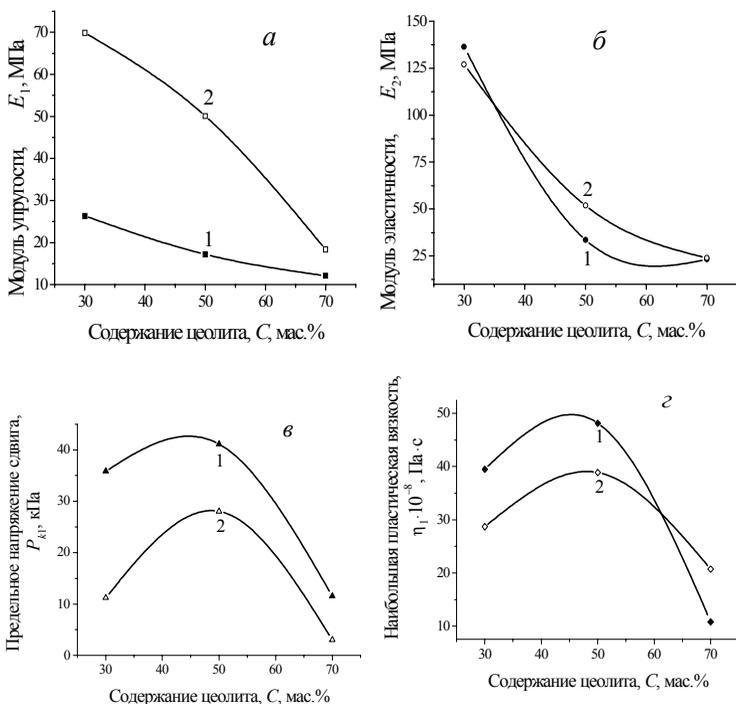


Рис. 3.67. Зависимости структурно-механических констант от содержания цеолита в формовочных массах цеолит – малоступкинская глина. Добавка полиэтиленоксида, мас. %: 1 — 0; 2 — 1

чем при образовании коагуляционных контактов (см. раздел 1.1), что и не даёт возможность образования достаточно прочной коагуляционной структуры. Это подтверждается ещё и тем фактом, что цеолиты в чистом виде не поддаются экструзионному формованию. Минералы же, входящие в состав природных глин, помимо физической сорбции способны к химическому взаимодействию с дисперсионной средой, что проявляется, в частности, в гидратации их поверхности [31, 32, 36, 46].

Для приготовления формовочных масс для экструзии сорбентов были использованы уже готовые цеолиты. В то же время, как и в случаях с титанатом алюминия и кордиеритом, весьма интересной представляется задача получения сорбента из формовочных масс, состоящих не из готового цеолита, а из исходных компонентов для его синтеза. Гранулы сорбента после экструзии и сушки необходимо подвергать термической обработке, в процессе которой возможно протекание

Таблица 3.44

Свойства формовочных масс на основе цеолита NaA и малоступкинской глины
(номера образцов соответствуют рис. 3.66)

Количество цеолита, С, мас. %	Структурно-механические свойства			Реологические свойства				Индекс течения, <i>n</i>
	Пластич- ность, $Пс \cdot 10^6, с^{-1}$	Элас- тич- ность , λ	Период релакса- ции, $\Theta, с$	Полная мощность на течение, $N,$ $МВт/м^3$	Мощность на разрушение структуры, $\Delta N,$ $МВт/м^3$	Константа консистенц ии, $\tau_0, Па \cdot с$		
Без добавок ПАВ								
1	1,44	0,53	880	42,3	11,7	1217,3	0,24	
2	1,02	0,40	4250	19,4	3,9	6,5	0,61	
3	0,91	0,08	3550	11,4	2,2	3,9	0,63	
Добавка I мас. % полиэтиленоксида								
4	0,39	0,36	650	78,9	28,5	936,6	0,29	
5	0,72	0,49	1500	56,9	14,4	702,5	0,30	
6	0,15	0,43	2000	34,2	8,7	108,1	0,50	

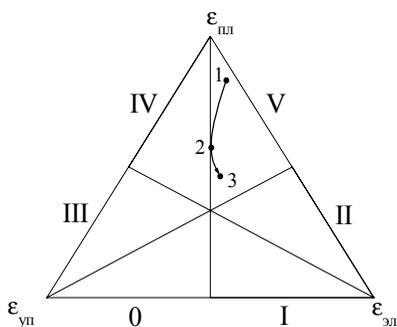


Рис. 3.68. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе систем для синтеза цеолитов и кыштымского каолина. Тип цеолита: 1 — NaA; 2 — NaY; 3 — морденит

синтеза цеолита [273].

В качестве исходного сырья для синтеза цеолитов были использованы $Al(OH)_3$ (гидраргиллит), $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ и $SiO_2 \cdot 0,85H_2O$ (гидрокремнегель). Указанные компоненты смешивались в стехиометрическом соотношении, соответствующем получению цеолитов NaA, NaY и морденита.

К этой смеси добавлялся каолин Кыштымского месторождения в количестве 50 мас. % от общей массы сухого порошка. Полученная система активировалась в вибрмельнице, и далее из неё готовили формовочные массы.

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 3.68, свидетельствуют о том, что все формовочные массы характеризуются преимущественным развитием пластических деформаций и принадлежат V-му структурно-механическому типу. Как указывалось выше, молярное соотношение $Na_2O:(Al_2O_3+SiO_2)$ в цеолитах различается. Максимальное соотношение $Na_2O:(Al_2O_3+SiO_2)$ в цеолите NaA, и именно для этой системы отмечается максимальное развитие пластических деформаций. С уменьшением указанного соотношения наблюдается снижение доли пластических деформаций до 46 % (система, отвечающая составу морденита). Другими словами, с увеличением доли щелочной составляющей (Na_2O) возрастают пластические свойства формовочных масс, в которых присутствуют природные алюмосиликаты на основе каолинита.

Данные таблицы 3.45 свидетельствуют о том, что наиболее сильное влияние содержание Na_2O в формовочных массах оказывает на модуль эластичности и наибольшую пластическую вязкость. При переходе от цеолита NaA к NaY и мордениту значение E_2 увеличивается в 2,5...3,5 раза, а значение η_1 — в 8...9 раз. Столь существенные изменения структурно-механических констант ведут к аналогичным изменениям структурно-механических характеристик. Так, значение пластичности уменьшается в 10 раз, а значение периода релаксации — в 3,7...5,7 раз. При этом эластичность системы λ меняется незначительно и лежит в интервале 0,5...0,8.

Кроме pH системы (в зависимости от исходного состава формовочной массы) на структурно-механические свойства влияет размер частиц гидраргиллита и каолинита после диспергирования смеси. Так, фракционный состав гидраргиллита после активирования практически

Таблица 3.45
 Структурно-механические свойства формовочных масс на основе систем для синтеза цеолитов и кыштымского каолина (номера образцов соответствуют рис. 3.68)

№ образ	Тип цеолита	Структурно-механические константы					Структурно-механические характеристики		
		Модуль упругости, E_1 , МПа	Модуль эластичности, E_2 , МПа	Предельное напряжение сдвига, P_{kl} , кПа	Наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-8}$, Па·с	Пластичность, $P_c \cdot 10^6$, с ⁻¹	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с	
1	NaA	10,5	2,7	20,8	4,4	47,6	0,79	200	
2	NaY	9,8	9,4	19,1	35,4	3,1	0,51	750	
3	морденит	8,4	6,7	19,2	42,6	4,5	0,56	1150	

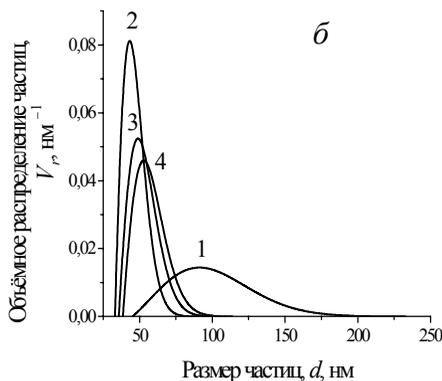
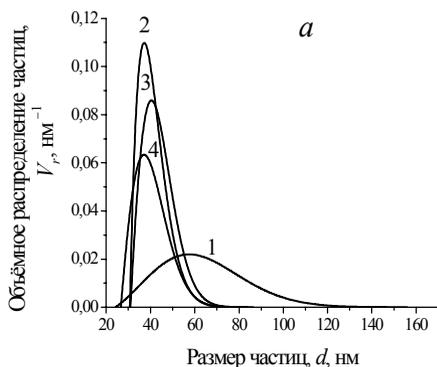


Рис. 3.69. Распределение кристаллитов гидразиниллита (а) и каолинита (б) по размерам. 1 — исходный; 2 — после активирования системы для синтеза цеолита NaA; 3 — после активирования системы для синтеза цеолита NaY; 4 — после активирования системы для синтеза морденита

не зависит от состава исходной смеси (рис. 3.69, а). В то же время, при механохимической активации в более щелочной среде (состав для цеолита NaA) размер частиц каолинита существенно меньше и приближается к коллоидному 10...20 нм (рис. 3.69, б).

Таким образом, на формовочные свойства систем $x\text{Al}(\text{OH})_3 + y\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + z\text{SiO}_2 \cdot 0,83\text{H}_2\text{O}$ — кыштымский каолин оказывают влияние два фактора. Во-первых, это рН формовочной мас-

сы. При более высоком значении водородного показателя пластифицирующие свойства каолинита наиболее выражены. Во-вторых, размер частиц каолинита после механохимической обработки в вибромельнице весьма существенно сказывается на процессах структурообразования. Это подтверждается сравнением данных таблицы 3.45 и рисунка 3.69, б. Структурно-механические свойства системы для синтеза цеолита NaY и морденита мало отличаются друг от друга, в то время как для системы, предназначенной для синтеза цеолита NaA, эти различия весьма существенны (табл. 3.45). Изменением только щёлочности формовочных масс эти явления объяснить невозможно. Здесь имеет место двойное действие: изменение рН и размера частиц каолинита.

3.5. Формовочные массы на основе оксида цинка

Большое распространение оксид цинка получил как хемосорбент для очистки технологических газов, в частности, от соединений серы [4, 151, 274, 275]. ZnO практически необратимо реагирует с сероводородом с образованием сульфида цинка в твёрдой фазе, что и позволяет достичь высокой степени очистки. Вместе с тем известно [44, 163, 247], что кроме высокой удельной поверхности, гранулы должны иметь наряду с микропорами крупные транспортные поры для подвода реагентов вглубь гранулы.

Так, японскими исследователями обнаружено, что активность оксида цинка по адсорбции сероводорода зависит не только от его удельной поверхности, но и в значительной мере от распределения объёма пор по радиусам. Наиболее активен ZnO, имеющий наряду с тонкими крупными порами с радиусом выше 100 нм [276]. Исходя из стехиометрии реакции взаимодействия ZnO с H₂S, максимальная сероёмкость оксида цинка составляет 39 мас.%. Сероёмкость же отработанной серопоглотительной массы не превышает 20 мас.%. Этот факт свидетельствует о том, что диффузионные процессы существенно влияют на очистку природного газа от сернистых соединений. В промышленных условиях оксид цинка обрабатывается частично, только с наружной поверхности гранулы, а внутренняя поверхность не работает. Это предположение подтверждается исследованиями распределения сернистых соединений в таблетке поглотителя радиоизотопным методом [277]. По этой причине пористая структура поглотителя должна состоять из длинных широких транспортных пор, задачей которых является подвод реагирующих веществ в глубь зерна и коротких и тонких капилляров, где происходит хемосорбция сернистых соединений. Такая структура обеспечит полное использование внутренней поверхности поглотителя.

Известно, что таблетированные гранулы имеют нанопористую структуру, в то время как экструдированные наряду с тонкими имеют также широкие транспортные поры. По этой причине получению экструдированных сорбентов на основе ZnO и уделяется повышенное внимание [6-8].

В предыдущих главах для улучшения формуемости масс, предназначенных для экструзии, предложено широкое использование добавок ПАВ. Не стали исключением и формовочные массы на основе оксида цинка.

В работе [47] была изучена адсорбция карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта на частицах ZnO при различных условиях. Установлено, что на всех равновесных кривых сорбции полимеров наблюдается максимум в интервале концентраций ПАВ в растворе 1...2 мас.% (рис. 3.70). Подобные же зависимости обнаружены и случае сорбции этих ПАВ на γ -Al₂O₃ (см. раздел 3.1), что объясняется структурированием растворов карбоксиметилцеллюлозы и поливини-

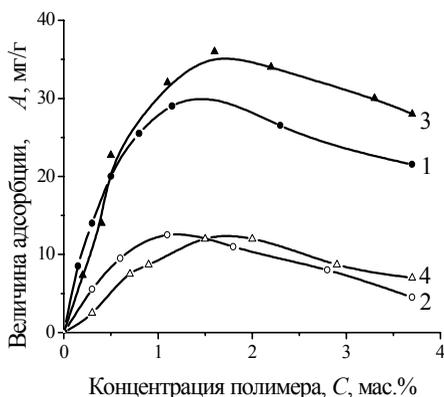


Рис. 3.70. Изотермы адсорбции карбоксиметилцеллюлозы (1, 2) и поливинилового спирта (3, 4) на ZnO. Условия обработки: 1, 3 — диспергирование в течение 15 мин; 2, 4 — перемешивание в течении 2 часов при 25 °С, Т:Ж = 1:3

лового спирта при более высоких концентрациях с образованием агрегатов. Как и для сорбции на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ диспергирование позволяет увеличить сорбционную ёмкость твёр-

дой фазы более чем в 2 раза по сравнению с использованием перемешивающих устройств. Однако абсолютные значения равновесной сорбции молекул ПАВ на ZnO при прочих равных условиях в 2,5...3,0 раза выше, чем при сорбции на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На первый взгляд эти данные кажутся ошибочными, так как величина удельной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выше. Для объяснения этого явления необходимо учитывать два фактора: гидрофильный покров поверхности и размер частиц оксидов. Методом ионообменной адсорбции при использовании в качестве адсорбата 0,1 N раствора HCl установлено, что поверхность ZnO практически полностью покрыта OH-группами. Степень заполнения поверхности гидроксильными группами у $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет лишь 10 %. К тому же при диспергировании в быстрородном гомогенизаторе максимальный размер частиц оксида цинка уменьшается с 250 до 20 мкм, а у оксида алюминия только до 55 мкм. Учитывая эти данные и принимая во внимание, что проникновение крупной полимерной молекулы внутрь пористой частицы практически невозможно, становится ясно, почему величины адсорбции поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы на ZnO выше. Таким образом, количество адсорбированного полимера зависит в основном не от удельной поверхности оксида, а от размера его частиц и их гидроксильного покрова.

Влияние количества введённого ПАВ на оптимальную формовочную влажность ϕ_{opt} рассмотрим на примере системы оксид цинка — карбоксиметилцеллюлоза — вода. Так, с увеличением содержания карбоксиметилцеллюлозы до 2 мг/г ZnO наблюдается снижение значения ϕ_{opt} с 31,6 до 29,9 мас. % (рис. 3.71). При дальнейшем увеличении количества введённого ПАВ отмечается монотонный рост величины оптимальной формовочной влажности до значения 30,9 мас.%. Ход зависимости пластической прочности, соответствующей ϕ_{opt} , аналогичен.

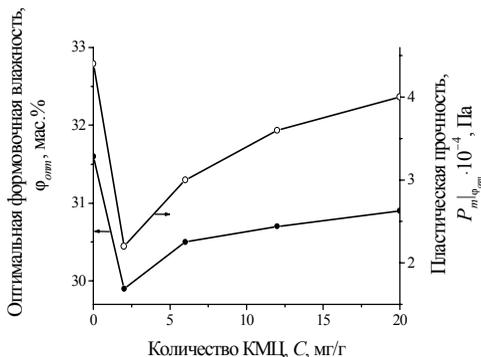


Рис. 3.71. Зависимости оптимальной формовочной влажности и пластической прочности при $\varphi = \varphi_{opt}$ от количества карбоксиметилцеллюлозы в формовочных массах на основе ZnO

Сначала наблюдается уменьшение значения $P_m |_{\varphi=\varphi_{opt}}$ в 2 раза (содержание карбоксиметилцеллюлозы 2 мг/г), а затем — плавное увеличение

пластической прочности практически до первоначальной величины.

Если сравнить зависимости на рисунках 3.70 и 3.71, то можно заметить,

что уменьшение значений φ_{opt} и $P_m |_{\varphi=\varphi_{opt}}$ приходится на отрезок, соответствующий росту величины адсорбции ПАВ. То есть максимум на зависимости $A = f(C_{ПАВ})$ приходится на минимум зависимостей

$\varphi_{opt} = f(C_{ПАВ})$ и $P_m |_{\varphi=\varphi_{opt}} = f(C_{ПАВ})$. Из этого следует, что при увеличении

степени адсорбции в образовании коагуляционных связей между частицами твёрдой фазы всё большее значение приобретают межмолекулярные взаимодействия сорбированных макромолекул карбоксиметилцеллюлозы, которые замешают воду в сольватных оболочках. Это и объясняет уменьшение значения оптимальной формовочной влажности при содержании ПАВ до 2 мг/г. Вместе с тем прочность коагуляционных связей между макромолекулами полимера меньше, чем прочность связей, образованных гидратным слоем частиц оксида цинка, что и сопровождается снижением значения пластической прочности формовочных масс, отвечающей оптимальной формовочной влажности. Дальнейшее повышение содержания карбоксиметилцеллюлозы в системе, как уже отмечалось выше, вызывает снижение степени адсорбции ПАВ (рис. 3.70). Это ведёт к увеличению числа гидратных связей между частицами и к соответствующему росту значений φ_{opt} и

$P_m |_{\varphi=\varphi_{opt}}$ (рис. 3.71). Таким образом, на процессы структурообразования в формовочных массах решающую роль играет не столько общее количество введённого ПАВ, сколько количество ПАВ, адсорбированного на поверхности частиц дисперсной фазы.

Исследования процесса диспергирования в растворах поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы показали, что тип ПАВ влияет на значение концентрации, отвечающей образованию малопрочной

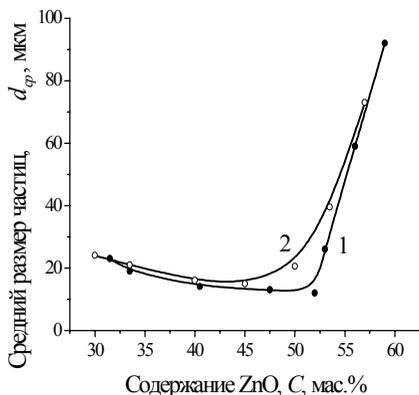


Рис. 3.72. Зависимости среднего размера частиц ZnO от содержания твёрдой фазы при диспергировании. Дисперсионная среда: 1 — раствор карбоксиметилцеллюлозы; 2 — раствор поливинилового спирта

коагуляционной структуры, то есть фиксации частиц твёрдой фазы в дальней энергетической «яме» (см. рис. 1.1). На зависимостях среднего размера частиц от концентрации твёрдой фазы это состояние отвечает минимуму (см. разд. 2.1).

Для диспергирования в присутствии поливинилового спирта критическая концентрация соответствует значению порядка 45 мас.%, для диспергирования в присутствии карбоксиметилцеллюлозы — 52 мас.% (рис. 3.72).

Характер полных реологических кривых суспензий при различном содержании ZnO подтверждает образование коагуляционной структуры с фиксацией частиц в дальнем энергетическом минимуме. Так, в случае использования в качестве дисперсионной среды раствора поливинилового спирта при содержании оксида цинка 40 мас.% (то есть меньше критической концентрации) на реологической кривой отсутствует участок, отвечающий течению с практически неразрушенной структурой (рис. 3.73, обр. 1). То есть в этом случае дисперсионная система не является вязкопластичной твёрдообразной. Превышение же указанного выше критического значения концентрации твёрдой фазы ведёт к появлению на кривых течения сначала слабовыраженного (рис. 3.73, обр. 2), а затем всё более отчётливого участка (рис. 3.73, обр. 3-5), который соответствует режиму «ползучести» (левая ветвь кривых, имеющая небольшой наклон к оси абсцисс). В пользу образования коагуляционной структуры говорит и тот факт, что с увеличением содержания твёрдой фазы эффективная вязкость возрастает более чем на порядок, режим течения с разрушающейся структурой начинает развиваться при напряжениях сдвига примерно равных 100 Па (ещё раз отметим, что этот режим течения при концентрациях ZnO меньше критической развивается сразу же при сколь угодно малых внешних напряжениях сдвига). Хотя концентрации ZnO в суспензии меньше 45 мас.% частицы твёрдой фазы не фиксируются, тем не менее система является структурированной, что, собственно, и подтверждается ходом кривых течения при содержании твёрдой фазы 40 мас.% (рис. 3.73, обр. 1). Это обусловлено как взаимодействием между частицами ZnO,

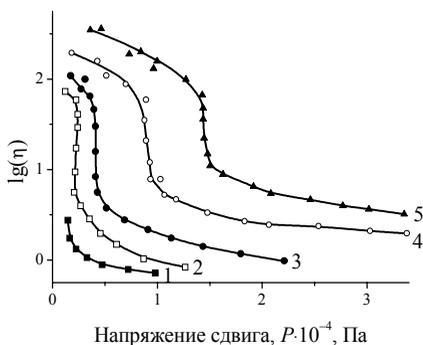
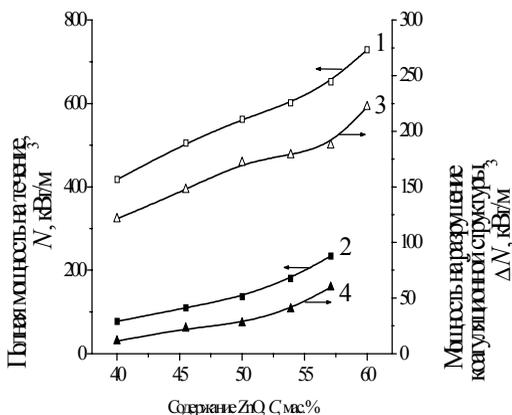


Рис. 3.73. Реологические кривые суспензий на основе оксида цинка и водного раствора поливинилового спирта. Содержание твёрдой фазы, мас. %: 1 — 40; 2 — 45,5; 3 — 50; 4 — 53,9; 5 — 57,1

так и образованием структурной сетки в растворе макромолекул ПАВ, на что указывалось в работе [32].

Влияние концентрации ZnO в суспензии на полную мощность на течение N и мощность на разрушение коагуляционной структуры ΔN показано на рисунке 3.74. Хорошо видно, что обе указанные величины с ростом концентрации оксида цинка в системе возрастают. Это свидетельствует о том, что в образовании коагуляционной структуры всё большее значение приобретает взаимодействие между частицами твёрдой фазы. Отметим, что при использовании карбоксиметилцеллюлозы при прочих равных условиях прочность коагуляционной структуры более чем в 3 раза выше, чем при использовании поливинилового спирта. То есть, на абсолютные значения прочности коагуляционных связей большое влияние оказывает тип ПАВ. Вместе с тем примечателен тот



факт, что если при использовании раствора карбоксиметилцеллюлозы в качестве дис-

Рис. 3.74. Зависимость полной мощности на течения (1, 2) и мощности на разрушение коагуляционной структуры (3, 4) от содержания ZnO в суспензии. Растворы ПАВ: 1, 3 — карбоксиметилцеллюлоза; 2, 4 — поливиниловый спирт

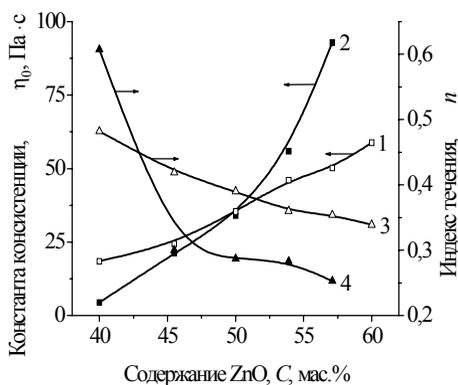


Рис. 3.75. Зависимости константы консистенции (1, 2) и индекса течения (3, 4) от содержания ZnO в суспензии. Растворы ПАВ: 1, 3 — карбоксиметилцеллюлоза; 2, 4 — поливиниловый спирт

персионной среды доля ΔN в общей мощности, затрачиваемой на течение, практически не зависит от содержания оксида цинка (29...30 %), то использование раствора поливинилового

спирта при увеличении количества твёрдой фазы в системе даёт увеличение доли ΔN с 15 до 25 %.

Вкупе с вышесказанным весьма интересными представляются зависимости константы консистенции η_0 и индекса течения n от содержания оксида цинка в суспензии (рис. 3.75). Так, в обоих случаях (растворы карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта) наблюдается рост величины η_0 и уменьшение значений n с увеличением содержания ZnO. Однако если для суспензий на основе раствора поливинилового спирта константа консистенции возрастает почти в 21 раз, и индекс течения уменьшается в 2,4 раза, то при использовании раствора карбоксиметилцеллюлозы даёт рост η_0 только в 3,2 раза, а снижение n — в 1,4 раза.

Таким образом, поливиниловый спирт является более эффективным ПАВ, поскольку он в первую очередь оказывает более сильное влияние на взаимодействие между частицами твёрдой фазы, в то время как действие карбоксиметилцеллюлозы проявляется главным образом в образовании структуры собственно в дисперсионной среде. Об этом свидетельствует характер изменения всех реологических свойств суспензий, а именно, в случае использования в качестве ПАВ поливинилового спирта влияние на реологическое поведение суспензий на основе оксида цинка более существенно.

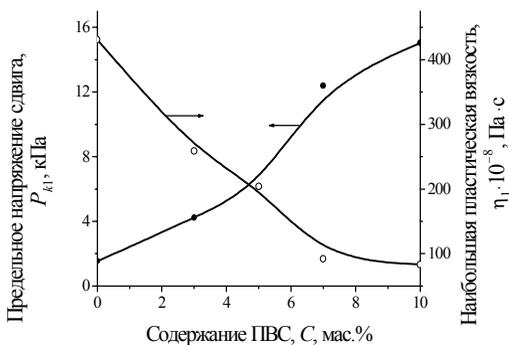
Нельзя обойти вниманием и тот факт, что максимальное снижение значения индекса течения в случае использования поливинилового спирта приходится на интервал до 45 мас.%, а при использовании карбоксиметилцеллюлозы — 52 мас.%. Именно эти концентрации, как было отмечено выше, соответствуют образованию малопрочной коагуляционной структуры с фиксацией частиц в дальнейшем энергетическом минимуме. Вспомним физический смысл индекса течения, который показывает степень отклонения от идеальной ньютоновской жидкости (см. раздел 1.2). Поскольку при превышении критической концент-

рации в суспензии возникает структура, образованная взаимодействием частиц твёрдой фазы, то это естественным образом сказывается и на реологическом поведении систем, о чём и свидетельствует скачкообразное изменение значения индекса течения на рисунке 3.75.

Рассмотрим влияние количества ПАВ на свойства формовочных масс на основе оксида цинка на примере поливинилового спирта при оптимальной формовочной влажности. Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.76), зависимость предельного напряжения сдвига от содержания поливинилового спирта имеет S-образный вид, причём наиболее крутой участок кривой приходится на интервал 5...7 мас. % поливинилового спирта. Зависимость же наибольшей пластической вязкости от количества ПАВ имеет экспоненциальный характер и при содержании поливинилового спирта более 7 мас. % изменяется мало. Подобный характер кривых отмечен и для значений пластичности (S-образный) и периода релаксации (экспоненциальный) в зависимости от количества ПАВ (рис. 3.77).

Эти явления объясняются следующим. При содержании поливинилового спирта до 5...7 мас. % полимолекулярный адсорбционный слой макромолекул полимера ещё не полностью сформирован. Поэтому изменение количества ПАВ существенным образом влияет на процессы структурообразования в системе, а именно, на образование коагуляционных связей между частицами твёрдой фазы. При концентрации поливинилового спирта более 7 мас. %, когда частицы оксида цинка уже более не сорбируют молекулы ПАВ, на изменение структурно-механических свойств формовочных масс начинает оказывать влияние структурообразование в самом растворе полимера. Естественно, что такие структуры в гораздо меньшей степени, чем коагуляционные связи между частицами, способны влиять на абсолютные величины P_{kl} и η_{12} , а, соответственно, и на Pc и Θ .

Примечательным является и тот факт, что с увеличением содержания поливинилового спирта в формовочных массах значение полной



мощности на течение N практически не меняется, в то время как мощность на разрушение коагу-

Рис. 3.76. Зависимости предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости формовочных масс на основе ZnO от содержания поливинилового спирта

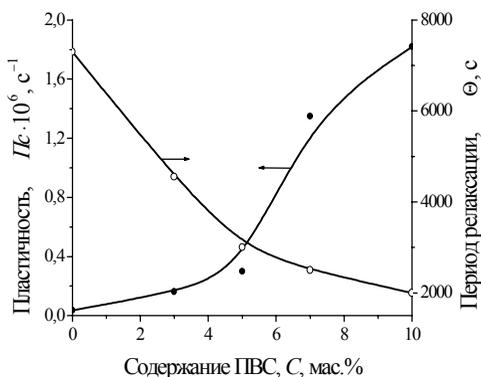


Рис. 3.77. Зависимости пластичности и периода релаксации формовочных масс на основе ZnO от содержания поливинилового спирта

ляционной структуры ΔN увеличивается в 2 раза (табл. 3.46). С другой стороны, константа консистенции η_0 уменьшается практически в 2 раза, а индекс течения n изменяется мало и

лежит в интервале 0,4...0,5. Заметим, что все сколько-нибудь существенные изменения реологических параметров также приходится на интервал содержания поливинилового спирта до 7 мас.%. Это связано с процессами формирования адсорбционного слоя макромолекулами ПАВ. Причём наибольшее влияние они (процессы) оказывают на структуру систем, то есть параметры ΔN и η_0 .

Как уже не раз отмечалось выше, весьма существенным образом на структурно-механические свойства дисперсных систем влияет влажность формовочных масс. Как следует из данных рисунка 3.78, уменьшение количества влаги в суспензиях на основе оксида цинка на 6,7 мас.% ведёт к снижению доли пластических деформаций с 47 до 26 %, в то время как быстрые эластические деформации возрастают в 2 раза, достигая значения 60 %. В результате этого формовочная масса перемещается из IV-го структурно-механического типа в III-й.

Увеличение количества сплошной фазы в дисперсной системе естественным образом сказывается и на изменении структурно-меха-

Таблица 3.46
Реологические свойства формовочных масс на основе оксида цинка

Содержание ПВС, С, мас.%	Полная мощность на течение, N , МВт/м ³	Мощность на разрушение структуры, ΔN , МВт/м ³	Константа консистенции, η_0 , Па·с	Индекс течения, n
0	22,7	3,1	228	0,501
3	23,6	4,7	194	0,476
5	25,6	5,2	178	0,471
7	25,8	6,2	133	0,459
10	26,1	6,3	128	0,414

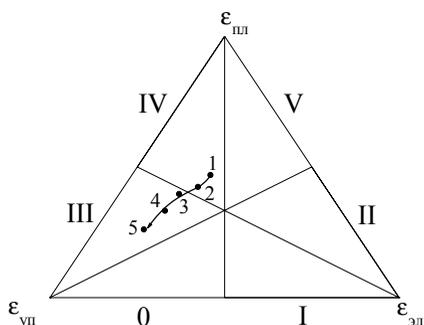


Рис. 3.78. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе оксида цинка. Влажность, мас. %: 1 — 29,4; 2 — 27,9; 3 — 27,0; 4 — 24,2; 5 — 22,7

максимальное снижение этих величин наблюдается в интервале влажности до ≈ 27 мас.%. Дальнейший же рост влагосодержания не столь существенно сказывается на значениях P_{kl} и η_1 . То есть на зависимостях $P_{kl} = f(\varphi)$ и $\eta_1 = f(\varphi)$ * можно выделить две ветви, одна из которых имеет крутой наклон к оси абсцисс, а другая более пологая. Точка, соответствующая изменению угла наклона (точка перегиба), отвечает оптимальной формовочной влажности, которая составляет около 27 мас.%. Причины, объясняющие подобное поведение формовочных масс, были подробно обсуждены выше и связаны с образованием адсорбционного слоя на поверхности частиц твердой фазы.

нических констант (рис. 3.79). Так, предельное напряжение сдвига уменьшается более чем в 2 раза, а наибольшая пластическая вязкость — более чем в 4 раза. Необходимо отметить, что

На зависимостях структурно-механических характеристик от влажности формовочных масс также выделяются 2 участка,

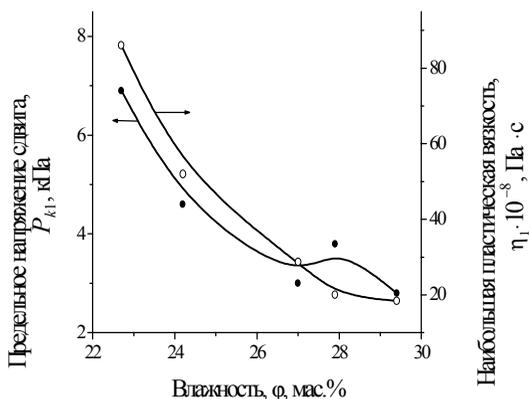


Рис. 3.79. Зависимости предельного напряжения сдвига и наибольшей пластической вязкости от влажности формовочных масс на основе оксида цинка

* Как и в случае зависимости пластической прочности от влажности $P_m = f(\varphi)$.

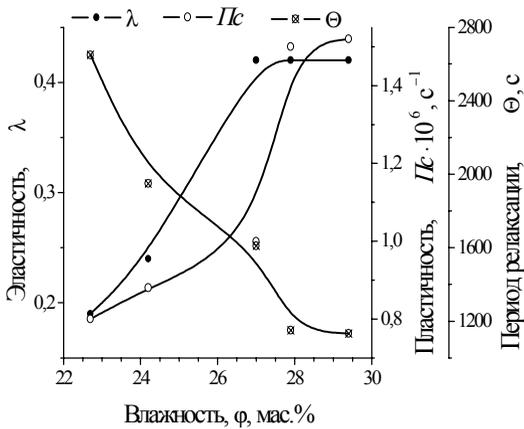


Рис. 3.80. Зависимости структурно-механических характеристик от влажности формовочных масс на основе оксида цинка

имеющих разный наклон к оси абсцисс (рис. 3.80). На всех кривых точка перегиба отвечает влажности ≈ 27 мас.%. Следовательно, с изменением вла-

госодержания системы, а соответственно, и состояния адсорбционного слоя вокруг частиц твёрдой фазы, будут изменяться все структурно-механические параметры формовочных масс, причём наиболее существенно при влажности менее точки критического структурообразования. Отметим, что подобные зависимости свойственны и другим дисперсным системам, на что указывается в работах [22, 23, 25, 40].

В производстве катализаторов и сорбентов используются несколько марок оксидов цинка, отличающихся по способу производства, а следовательно, и по физико-химическим свойствам. В настоящее время промышленностью освоено производство оксида цинка путём терми-

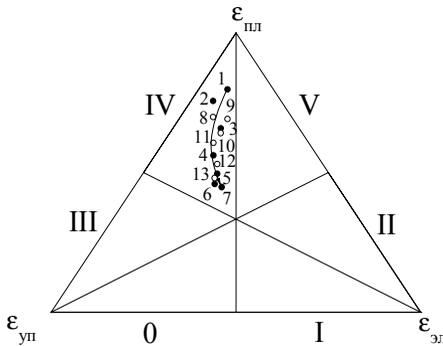


Рис. 3.81. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе ZnO. Пластификатор: 1-7 — карбоксиметилцеллюлоза; 8-13 — гидроксипропилцеллюлоза. Состав твёрдой фазы: 1, 8 — 100 мас.% ОКЦ; 2, 9 — 90 мас.% ОКЦ и 10 мас.% ГЦ; 3, 10 — 80 мас.% ОКЦ и 20 мас.% ГЦ; 4, 11 — 70 мас.% ОКЦ и 30 мас.% ГЦ; 5, 12 — 60 мас.% ОКЦ и 40 мас.% ГЦ; 6, 13 — 50 мас.% ОКЦ и 50 мас.% ГЦ; 7 — 100 мас.% ГЦ

ческой обработки гидроксида цинка (ГЦ). Другой способ заключается в термоллизе основного карбоната цинка (ОКЦ). В первом случае удельная поверхность порошка ZnO составляет порядка 12 м²/г, во втором — около 22 м²/г.

Исследования на пластометре с параллельно-сдвигающейся пластиной показали, что масса оксида цинка из ГЦ относится к IV-му структурно-механическому типу (рис. 3.81, обр. 7). Равномерное развитие быстрых эластических (31,8 %), медленных эластических (23,4 %) и пластических (44,8 %) деформаций придаёт массе достаточно высокую пластичность ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) и эластичность (0,42), что обеспечивает хорошую формуемость. В свою очередь, система на основе ZnO (ОКЦ) также относится к IV-му структурно-механическому типу, но имеет резко выраженные пластические свойства. Величина пластических деформаций составляет 79,8 %, а значение $Pc = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (табл. 3.47). Вследствие чрезвычайно высокой пластичности данная масса обладает неудовлетворительными экструзионными свойствами. Экструдат имеет большое количество дефектов в виде различного рода нарушений сплошности.

Преобладание пластических деформаций в формовочной массе на основе ZnO из ОКЦ, на наш взгляд, вызвано несколькими причинами. Паста оксида цинка из ОКЦ состоит из более высокодисперсных частиц, чем система на основе ZnO(ГЦ). Методом седиментации установлено, что в ней содержится 62,5 % частиц радиусом менее 5 мкм и только 18 % частиц радиусом более 20 мкм. Содержание указанных частиц в порошке ZnO(ГЦ) составляет соответственно 46,4 % и 31,2 %. Кроме того, исследуемые системы имеют различную оптимальную формовочную влажность. У пасты оксида цинка из ГЦ она составляет 31 мас.%, а у пасты оксида цинка из ОКЦ — 34 мас.%, что связано в первую очередь с различным значением удельной поверхности частиц ZnO, полученных различными способами.

Следует также отметить, что когезионное взаимодействие частиц в системе на основе ZnO(ОКЦ) значительно меньше, чем в системе на основе ZnO(ГЦ). Усилие, необходимое для разрыва когезионного контакта слоя частиц оксида цинка из ГЦ, почти в 1,5 раза выше, чем у ZnO(ОКЦ). Очевидно, что эти факторы обуславливают различие в деформационных свойствах формовочных паст.

Для того чтобы массы, относящиеся к IV-му или V-му структурно-механическим типам (с преобладанием пластических деформаций), хорошо формовались, а гранулы имели высокую прочность, необходимо снизить величину пластических деформаций и повысить долю медленных эластических [70]. Регулирование различных видов деформаций перед экструзией системы на основе ZnO(ОКЦ) возможно за счёт, например, введения добавок порошков оксидов металлов, имеющих больший размер агрегатов, чем у оксида цинка из ОКЦ. Для этих целей можно использовать оксиды алюминия, кальция, магния, а также оксид цинка, полученный из ГЦ. Так, введение в пасты на основе ZnO(ОКЦ) 30 мас.% ZnO(ГЦ) позволяет в пределах IV-го структурно-механического типа уменьшить величину пластических деформаций

Таблица 3.47

Структурно-механические свойства формовочных масс на основе оксида цинка (номера образцов соответствуют рис. 3.81)

№ образ.	Система	Влажность, мас. %	Структурно-механические константы				Структурно-механические характеристики		
			Модуль упругости, $E_1 \cdot 10^5$, Па	Модуль эластичности, $E_2 \cdot 10^5$, Па	Пределное напряжение, R_{kl} , кПа	Наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-7}$, Па·с	Эластичность, λ	Пластичность, $Пл \cdot 10^{-6}$, с $^{-1}$	Период релаксации, Θ , с
Пластификатор карбоксиметилцеллолоза									
1	100 % ОКЦ – 0 % ГЦ	33,0	42	63	3,5	38	0,40	9,1	150
2	90 % ОКЦ – 10 % ГЦ	31,5	36	56	2,6	59	0,38	4,4	60
3	80 % ОКЦ – 20 % ГЦ	32,0	30	49	2,2	92	0,36	2,4	490
4	70 % ОКЦ – 30 % ГЦ	33,0	26	47	2,7	126	0,36	2,1	740
5	60 % ОКЦ – 40 % ГЦ	33,0	27	40	2,8	160	0,39	1,7	990
6	50 % ОКЦ – 80 % ГЦ	32,0	26	40	3,0	182	0,39	1,6	1160
7	0 % ОКЦ – 100 % ГЦ	30,0	29	39	3,0	200	0,42	1,5	1210
Пластификатор гидроксипропилцеллолоза									
8	100 % ОКЦ – 0 % ГЦ	28,8	28	104	2,0	94	0,21	2,1	430
9	90 % ОКЦ – 10 % ГЦ	30,0	28	103	2,2	97	0,21	2,7	430
10	80 % ОКЦ – 20 % ГЦ	28,8	28	97	2,5	117	0,22	2,1	540
11	70 % ОКЦ – 30 % ГЦ	31,0	26	91	2,6	131	0,22	1,9	680
12	60 % ОКЦ – 40 % ГЦ	32,0	28	83	4,0	177	0,25	2,4	840
13	50 % ОКЦ – 80 % ГЦ	30,0	25	71	4,0	167	0,26	2,4	910

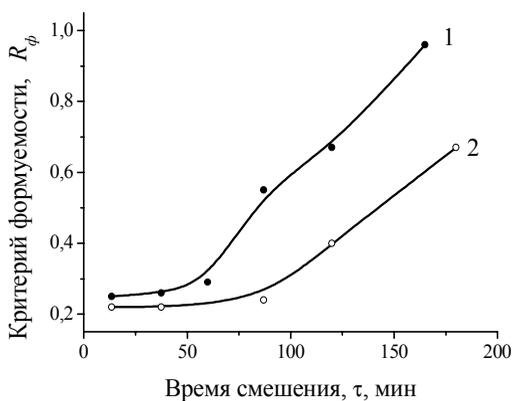


Рис. 3.82. Зависимости критерия формуемости системы ZnO – MgO (5 мас.%) – раствор поливинилового спирта от времени смешения. Условия приготовления: 1 — при перемешивании; 2 — при диспергировании

с 79,8 до 56,1 % и увеличить долю быстрых эластических деформаций с 13,3 до 20 %, а долю медленных эластических — с 7,9 до 15,9 % (рис. 3.81). В результате добавления в систему на основе ZnO(ОКЦ) от 30 до 50 мас.% оксида цинка из ГЦ масса приобретает достаточно хорошие экструзионные свойства. Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве пластификатора как карбоксиметилцеллюлозы, так и гидроксипропилцеллюлозы (рис. 3.81, табл. 3.47).

Для регулирования структурно-механических свойств, а также с целью увеличения механической прочности гранул серопоглотителя на основе оксида цинка могут быть рекомендованы, как указывалось выше, добавки оксидов магния и алюминия [278]. Исследование системы ZnO – MgO (5 мас.%) – раствор поливинилового спирта методом штампа постоянного сечения показывает, что коэффициент формуемости этой системы изменяется в зависимости от времени смешения вследствие кристаллизации оксида магния. Наилучшей формуемостью обладают системы после 20...30 мин смешения, то есть до начала формирования кристаллизационной структуры. После трёх часов выдержки формуемость этой системы резко ухудшается. Особенно это характерно для систем, полученных механическим смешением без применения диспергирующих устройств (рис. 3.82). Так, коэффициент формуемости массы поглотителя, приготовленной без диспергирующих устройств составляет 0,72, а для образца, полученного с применением диспергатора, — 0,39.

Процесс твердения системы MgO – ZnO – H₂O аналогичен системе MgO – H₂O. Однако в данном случае продуктом гидратации будет уже не гидроксид магния, а химическое соединение состава ZnO·xMgO·yH₂O. Эти данные подтверждаются результатами дериватографического анализа и согласуются с данными работы [279].

3.5. Формовочные массы на основе оксида железа

Для среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром используются железохромовые катализаторы [151]. Известно, что активным компонентом этих катализаторов является оксид железа Fe_3O_4 [280]. Оксид хрома выполняет роль стабилизатора, хотя имеется мнение и о его промотирующем влиянии. В работе [280] авторы показали, что увеличение активности катализатора связано с образованием твёрдого раствора шпинельного типа за счёт замещения в кристаллической решётке Fe_3O_4 ионами трёхвалентного хрома. Это позволяет придать катализатору такую пористую структуру, которая доступна для газовой фазы. Не вызывая изменения удельной каталитической активности, добавка Cr_2O_3 до 14 мас.% приводит к увеличению общей активности катализатора за счёт роста его удельной поверхности. Дальнейшее увеличение концентрации оксида хрома вызывает образование самостоятельной каталитически малоактивной фазы свободного Cr_2O_3 . Стабилизирующая функция оксида хрома подтверждена и в других работах [281].

Железохромовые катализаторы выпускают как в виде таблеток, так и цилиндрических гранул, полученных экструзионным формованием. Достоинство экструзии перед таблетированием обсуждалось нами ранее. Здесь только подчеркнём тот факт, что формование в отличие от таблетирования позволяет получать как микро- так и макропоры. Влияние пористой структуры железохромового катализатора на его производительность представлено в таблице 3.48.

Из представленных данных видно, при давлении близком к атмосферному в крупных порах экструдированного катализатора эффектив-

Таблица 3.48

Производительность катализатора СТК-1-5 в зависимости от его пористой структуры и условий работы

Способ получения катализатора	Давление, P , ата	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, m^2/g	Пористость, P , об. %	Эффективный коэффициент диффузии, D_2 , cm^2/c	Модуль Тилле, th	Степень использования внутренней поверхности, α , %	Производительность, G , $cm^3/g \cdot c$
Таблетированный	1,4	30	50	0,080	2,50	40,0	0,52
	35			0,018	5,28	18,9	0,25
Экструдированный	1,4	60	65	0,600	1,38	68,1	1,53
	3,5			0,024	6,90	14,5	0,36

ный коэффициент диффузии на порядок выше, чем в тонких порах таблетированного. По этой причине степень использования внутренней поверхности увеличивается в 1,7 раз, а производительность почти в 3 раза. Даже при давлении 35 атм эффективный коэффициент диффузии в крупных порах формованного катализатора больше, поэтому и его производительность остаётся выше, чем у таблетированного. Наличие широкопористой структуры экструдированных катализаторов позволяет также повысить их термо- и водостойкость [9]. Это связано с тем, что крупные полости (поры) внутри гранулы замедляют, а порой и останавливают развитие трещин, вызванных действием перепада температур или расклинивающего эффекта водной среды.

Как показали все предыдущие примеры формовочных масс, успешная экструзия невозможна без введения в систему пластифицирующих добавок, в качестве которых чаще всего используются органические полимеры. Масса для экструзии железохромового катализатора не является исключением. Для её формования также необходимо введение пластификатора.

Поскольку, как было отмечено выше, основной фазой в формовочных массах является оксид железа, то была изучена адсорбция полимеров на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 3.83). Экспериментальные данные показывают, что характер адсорбции карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта на поверхности частиц оксида железа полностью совпадает с характером адсорбции этих полимеров на оксидах алюминия и цинка. Причина появления максимума на кривых сорбции и влияние условий приготовления дисперсной системы на сорбционную способность твёрдой фазы подробно обсуждалось выше. Здесь необходимо отметить только тот факт, что по величине адсорбируемого ПАВ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ располагается между ZnO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, хотя по величине удельной поверхности оксид железа превосходит оксид цинка, но уступает активному оксиду алюминия. Причина та же, что в случае сравнения ZnO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. разд. 3.5). Частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по данным ионооб-

менной адсорбции покрыты ОН-группами на 36 % (у ZnO — практически 100 %, у $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 10 %).

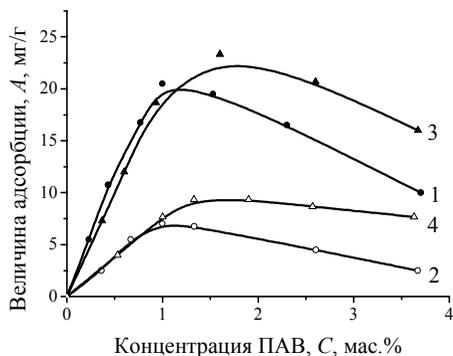


Рис. 3.83. Изотермы сорбции карбоксиметилцеллюлозы (1, 2) и поливинилового спирта (3, 4) на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Способ обработки твёрдой фазы: 1, 3 — при диспергировании; 2, 4 — при перемешивании. Условия: температура 25 °С, Т:Ж = 1:3

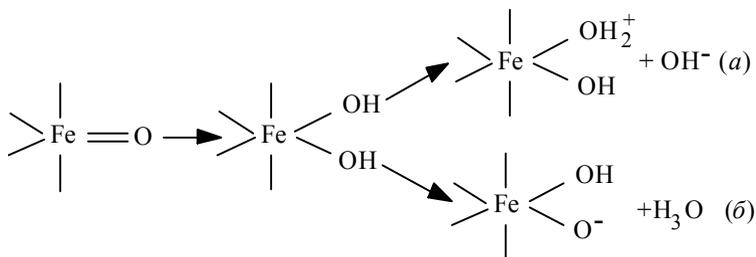
Это и объясняет более высокую величину адсорбции молекул ПАВ на оксиде железа по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и в то же время меньшую по сравнению с ZnO .

Условия получения механически прочного и активного железохромового катализатора подобраны эмпирическим путём. Исследования, которые бы раскрывали характер взаимодействия между $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и хромовой кислотой, в настоящее время отсутствуют.

Адсорбция хромат-ионов поверхностью $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ была изучена при диспергировании в гомогенизаторе, бисерной мельнице, а также при обычном перемешивании. Время обработки суспензий в диспергирующих устройствах составляло 15 минут, отношение твёрдой фазы к жидкой — 1:3.

Адсорбционную способность твёрдой поверхности, очевидно, будут определять её кислотно-основные свойства. Они измерены методом ионообменной адсорбции при титровании водной суспензии оксида железа 0,1 N раствором HCl [282].

При суспендировании порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в воде наблюдается гидратация поверхности, что проявляется в повышении водородного показателя системы. Количество ионов H^+ и OH^- , адсорбированных на поверхности оксида железа, зависит от pH дисперсионной среды. Так, при суспендировании $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в воде с $\text{pH} = 6,2$ водородный показатель повышается до 7,17, что указывает в соответствии со схемой (а) на преимущественное образование на поверхности кислотных центров. При pH среды 8,0 водородный показатель суспензии снижается до 7,85, то есть адсорбируется больше гидроксил-ионов, а на поверхности возникают основные центры (б).



Таким образом, сорбция хромат-иона на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ будет происходить на участках, занятых OH_2^+ , OH^- и O^- . Их относительное количество зависит от водородного показателя среды, который при адсорбции должен оставаться постоянным в силу высокой концентрации хромовой кислоты. Точка нулевого заряда поверхности для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответствует $\text{pH} = 8,5$ [283, 284]. При этом должна наблюдаться эквивалентная сорбция протонов и гидроксил-ионов.

Установлено, что концентрация OH^- групп на поверхности оксида составляет $4,5 \cdot 10^{14}$ г-ион/см² (0,15 ммоль/г). Исходя из этих данных, степень заполнения поверхности гидроксильными группами составля-

Таблица 3.49

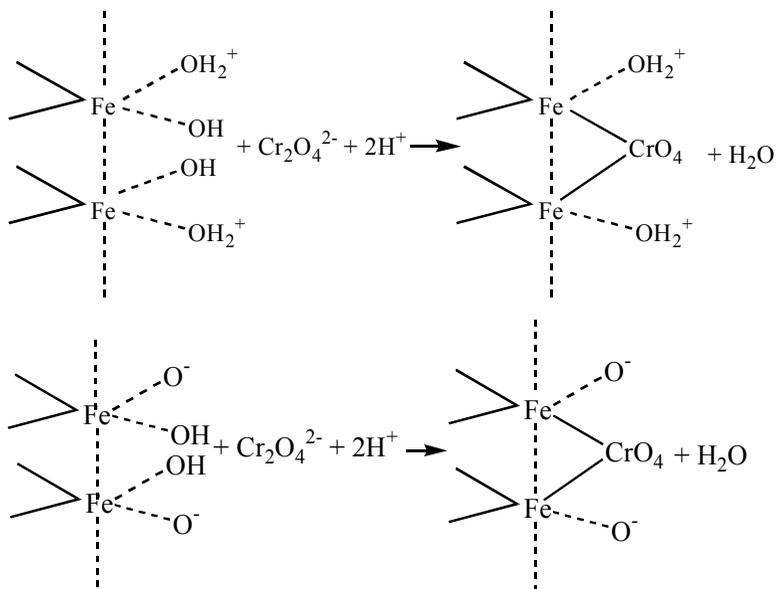
Изменение количества ОН-групп $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при диспергировании

Вид обработки	Время обработки, τ , ч	Дисперсионная среда	Концентрация ОН-групп, C , ммоль/г
1. Перемешивание	4,0	Вода	0,15
2. Диспергирование в гомогенизаторе:			
а) без ПАВ;	1,0	Вода	0,22
б) с ПВС	0,5	1,5 %-й р-р ПВС	0,28
в) с КМЦ	0,5	1,5 %-й р-р КМЦ	0,32

ет 36 %. Следовательно, при взаимодействии хромовой кислоты с оксидом железа произойдёт адсорбция на кислых центрах или обмен предварительно адсорбированных ОН-групп на анионы хромовой кислоты. Условно будем считать, что адсорбируется ион CrO_4^{2-} [283, 284]. После диспергирования поверхность твёрдой фазы гидратирована в большей степени, чем до диспергирования. Особенно сильно возрастает концентрация гидроксильных групп на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, если дисперсионная среда представляет собой разбавленный раствор поливинилового спирта или карбоксиметилцеллюлозы, которые также адсорбируются на поверхности (табл. 3.49).

Основной причиной значительного увеличения концентрации ОН-групп на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является возрастание его удельной поверхности при диспергировании. Наряду с этим при измельчении на некоторых участках поверхности частиц происходит изменение структуры поверхности слоёв, которые могут привести к нарушению контакта атомов железа со своими соседями и, вероятно, к образованию ещё одной свободной связи. Такая ненасыщенная связь немедленно взаимодействует с гидроксильной группой растворителя [170, 285, 286]. Количество ОН-групп, появившихся на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в результате его механохимической активации составляет по нашим расчётам 20...30 %.

Из литературных данных известно, что хромовая кислота не насыщает поверхность оксида железа вплоть до $\text{pH} = 3$ [284]. Эта же величина получена при титровании водной суспензии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1 N раствором H_2CrO_4 [282]. По аналогии с [284] представляется, что при взаимодействии анионов хромовой кислоты с гидроксильными группами поверхности оксида железа протекают ионообменные реакции:



в результате которых анионы сорбируются на атомах железа, являющихся кислотными центрами. Вытесненные в раствор гидроксил-ионы нейтрализуются протонами кислоты. При $\text{pH} < 3$ гидроксильные группы поверхности полностью заменены на анионы хромовой кислоты, которая начинает растворять оксид железа.

Из данных анализа дисперсионной среды по разности концентраций хромовой кислоты до и после адсорбции с учётом процесса растворения оксида железа рассчитаны величины общей адсорбции хромат-ионов. Установлено, что количество адсорбированных анионов хромовой кислоты зависит от вида механической обработки суспензии, температуры и концентрации кислоты. В условиях простого механического перемешивания при температуре 50°C предельная величина адсорбции в расчёте на CrO_4^{2-} составляет $0,122 \text{ г CrO}_4^{2-}/\text{г Fe}_2\text{O}_3$; при той же температуре после обработки в гомогенизаторе — $0,20 \text{ г CrO}_4^{2-}/\text{г Fe}_2\text{O}_3$; ультразвуковом поле — $0,22 \text{ г CrO}_4^{2-}/\text{г Fe}_2\text{O}_3$; бисерной мельнице — $0,25 \text{ г CrO}_4^{2-}/\text{г Fe}_2\text{O}_3$. При температуре 90°C величины адсорбции составляют соответственно $0,1$; $0,18$; $0,20$; $0,22 \text{ г CrO}_4^{2-}/\text{г Fe}_2\text{O}_3$.

Таким образом, по величине адсорбции хромат-ионов диспергирующее оборудование можно расположить в следующем порядке: бисерная мельница > ультразвуковой диспергатор > гомогенизатор > мешалка.

Результаты исследований показывают, что причина увеличения сорбции анионов хромовой кислоты на поверхности оксида железа

Таблица 3.50

Величины адсорбции хромат-ионов на поверхности оксида железа в зависимости от вида обработки суспензии

Наименование оборудования	Величина адсорбции, A , г CrO_4^{2-} /г Fe_2O_3		Максимальный размер частиц, d_{max} , мкм	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, м ² /г
	50 °С	90 °С		
Мешалка	0,122	0,10	150	36
Гомогенизатор	0,200	0,18	15	55
Ультразвуковой диспергатор	0,220	0,20	30	50
Бисерная мельница	0,250	0,22	5	60

при диспергировании связана с дезагрегированием агломератов частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, увеличением удельной поверхности оксида и лучшим смачиванием его поверхности (табл. 3.50).

Сопоставление величин адсорбции с размером частиц после диспергирования и величиной их удельной поверхности приводит к выводу: чем выше дисперсность и удельная поверхность оксида железа, тем больше и величина адсорбции. Иными словами, количество адсорбированных хромат-ионов зависит от эффективности работы диспергирующего устройства.

Необходимо отметить, что эффективность диспергирования в ультразвуковом поле ниже, чем в гомогенизаторе, тем не менее, количество адсорбированных ионов CrO_4^{2-} на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при обработке в этом аппарате несколько выше. Такой результат, по нашему мнению, объясняется специфическим воздействием ультразвукового поля на обрабатываемую систему. Известно, что под действием ультразвука происходит многократное уменьшение вязкости дисперсионной среды [20, 38, 77, 156], в результате которого она приобретает способность проникать в мельчайшие поры частиц твёрдой фазы. Такой эффект могут вызвать возникающие при ультразвуковой обработке явления кавитации и ряд других процессов.

Обратимся к данным, полученным на ротационном вискозиметре. Хорошо видно, что с увеличением содержания твёрдой фазы наблюдается рост прочности коагуляционной структуры, а также увеличение константы консистенции (табл. 3.51). Необходимо отметить тот факт, что наибольшее увеличение этих параметров наблюдается при концентрации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ более 53 мас.%. Согласно данным рисунков 2.6 и 2.7 именно эта концентрация соответствует началу образования дальнего коагуляционного контакта в этой системе. Таким образом, стано-

Таблица 3.51

Реологические свойства суспензий на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

№ обр	Содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, С, мас.%	Полная мощность на течение, N , кВт/м ³	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , кВт/м ³	Константа консистенции, η_0 , Па·с	Индекс течения, n
Добавка карбоксиметилцеллюлозы					
1	45,2	14,4	4,8	2,6	0,277
2	50,0	24,7	7,8	2,9	0,328
3	53,9	51,7	17,3	10,9	0,237
4	57,1	90,8	29,4	16,0	0,256
Добавка поливиниловый спирт					
1	45,2	16,8	6,0	4,1	0,218
2	50,0	25,8	9,0	4,2	0,282
3	53,9	43,4	12,9	13,4	0,174
4	57,1	89,2	26,8	22,3	0,207

вится понятным наблюдаемый скачок в значениях реологических параметров в случае превышения этой концентрации.

Характер реологических кривых с ростом концентрации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также свидетельствует о качественном изменении коагуляционной структуры дисперсной системы (рис. 3.84). Так, при концентрации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ менее 53 мас. % с увеличением напряжения сдвига наблюдается монотонное уменьшение эффективной вязкости. То есть паста является неньютоновской жидкостью, но в то же время не проявляет свойств твёрдообразной вязкопластичной системы. Об этом свидетельствует отсутствие на реологических кривых участков II (см. рис. 1.6), соответствующих режиму течения с практически неразрушенной структурой. Это означает, что как таковая коагуляционная структура ещё не сформировалась, и характер течения близок к течению бингамовских жидкостей. С повышением концентрации оксида железа образующаяся коагуляционная структура коренным образом меняет характер реологических кривых. В частности, это проявляется в том, что появляются участки II, что свидетельствует о наличии в дисперсной системе достаточно прочного взаимодействия между частицами твёрдой фазы.

Для технологии экструдированных катализаторов большой интерес представляют системы с содержанием твёрдой фазы близкой к концентрации образования ближнего коагуляционного контакта между частицами, то есть при влажности, отвечающей оптимальной формовочной влажности. Для катализаторных масс на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ эта влажность составляет значение около 30 мас. % (см. рис. 2.6).

Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.85), повыше-

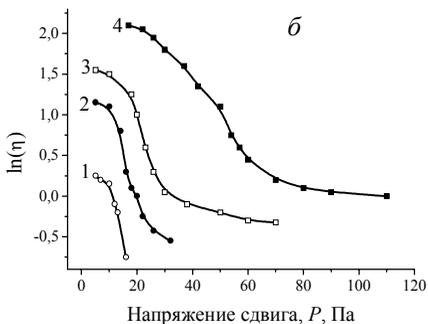
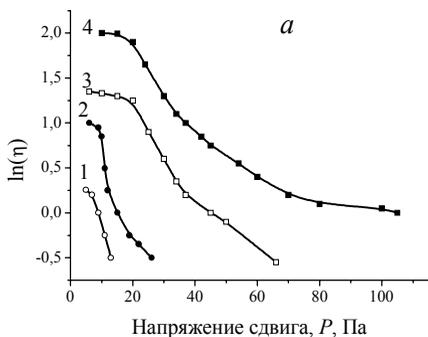


Рис. 3.84. Реологические кривые суспензий на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Добавки ПАВ: а — карбоксиметилцеллюлоза; б — поливиниловый спирт. Содержание твёрдой фазы, мас. %: 1 — 45,2; 2 — 50,0; 3 — 53,9; 4 — 57,1

ние формовочной влажности с 20...21 мас. % до значения близкого к оптимальному позволяет увеличить доли медленных эластических и пластических деформаций, что, как отмечено в разделе 2.2, улучшает экструзионные свойства системы. Наибольший эффект достигается в случае использования диспергирующих устройств на ранних стадиях приготовления формовочной массы. Так, если при перемешивании увеличение влажности даёт рост доли

пластических деформаций с 12,8 до 14,8 %, а доли медленных эластических деформаций с 9,1 до 19,8 %, то использование диспергатора позволяет увеличить долю пластических деформаций с 17,5 до 30,7 %, а медленных эластических — с 18,6 до 25,8 %.

Использование диспергирования твёрдой фазы на стадии приготовления формовочных масс позволяет также снизить значения предельного напряжения сдвига P_{k1} и наибольшей пластической вязкости η_1 (табл. 3.52), кроме того, значения этих констант снижаются с увеличением влажности систем. Причём наибольший эффект даёт опять же диспергирование исходных компонентов. Так, если при перемешивании с увеличением влажности формовочных масс значения P_{k1} практически не изменяются, а значения η_1 уменьшаются примерно в 1,5 раза, то в случае диспергирования увеличение влажности формовочных масс даёт 1,5-кратное снижение значений предельного напряжения сдвига и более чем 5-кратное уменьшение наибольшей пластической вязкости.

Увеличение значений P_{k1} и η_1 с ростом влажности формовочных масс объясняется процессами формирования адсорбционных слоёв на поверхности частиц твёрдой фазы, о чём подробно шла речь в разде-

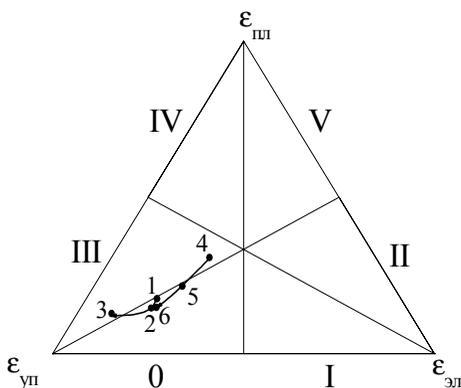


Рис. 3.85. Диаграмма развития деформаций в системе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Условия приготовления массы: 1-3 — при перемешивании; 4-6 — при диспергировании. Влажность массы, мас. %: 1 — 26,8; 2 — 24,9; 3 — 21,4; 4 — 26,3; 5 — 24,1; 6 — 20,2

ле 2.2. Характер изменения этих параметров в зависимости от способа приготовления формовочной массы (перемешивание или дис-

пергирование) объясняется прежде всего различным размером частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, его удельной поверхностью, а также величиной адсорбции хромовой кислоты на оксиде железа (табл. 3.50).

Описанные изменения структурно-механических констант в зависимости от влажности формовочных масс и способа их приготовления приводят к адекватным изменениям структурно-механических свойств этих систем (табл. 3.52). Так, пластичность формовочных масс с увеличением их влажности при перемешивании возрастает лишь на $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, в то время как при диспергировании — на $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, причём абсолютное значение Πc во втором случае более чем в 3 раза выше.

Необходимо также отметить, что способ приготовления формовочных масс весьма существенно сказывается и на изменении такого параметра как период релаксации Θ , который в разделе 2.2 был выделен как один из основных критериев пригодности массы к экструзионному формованию. В случае механического перемешивания на стадии приготовления формовочных масс значения периода релаксации уменьшаются весьма незначительно (табл. 3.52), причём его абсолютные значения далеки от оптимальных. Использование же диспергирования позволяет, во-первых, ощутимо варьировать этой величиной, изменяя влажность, во-вторых, существенно снизить абсолютное значение Θ до 2300 с, приблизив его таким образом к оптимальным для экструзии сложных геометрических форм.

Все обсуждённые выше данные были получены на пластометре с параллельно-смещающейся пластиной в условиях только сдвиговой деформации. Испытания на штампе постоянного сечения (деформация сдвиг + сжатие) также показывают, что увеличение влажности до приблизительно оптимальной величины позволяет улучшить формуемость масс на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Так, при использовании механического перемешивания на стадии приготовления формовочных масс увеличение

Таблица 3.52
Структурно-механические свойства систем α -Fe₂O₃ – H₂CrO₄ – H₂O (номера образцов соответствующих рис. 3.85)

№ образца	Условия приготовления	Влажность, Ф, мас. %	Структурно-механические константы		Структурно-механические характеристики			Коэффициент формности, R _Ф
			Предельное напряжение сдвига, R _{кл} , кПа	Наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-7}$, Па·с	Пластичность, $P_c \cdot 10^6$, с ⁻¹	Эластичность, λ	Период релаксации, Θ , с	
1	При	26,8	2,5	310	0,8	0,23	6000	0,46
2	перемешивании	24,9	2,4	321	0,7	0,21	6600	0,57
3		21,4	2,4	486	0,5	0,11	6800	0,79
4	При	26,3	1,4	54	2,6	0,37	2300	0,12
5	диспергировани	24,1	2,2	156	1,4	0,30	3600	0,20
6	и	20,2	2,1	278	0,8	0,23	4700	0,38

влажности позволяет перевести систему из разряда средней формуемости ($R_\phi = 0,79$) в разряд с хорошей формуемостью ($R_\phi = 0,46 < 0,5$) (см. табл. 2.3). Использование же диспергирования на ранних стадиях приготовления формовочных масс во всём исследованном диапазоне изменения влажности позволяет утверждать, что пасты относятся к категории с хорошей формуемостью, так как значения критерия формуемости во всех случаях меньше 0,5. Более того, как и первом случае приближение формовочной влажности к оптимальному значению даёт снижение коэффициента R_ϕ , что свидетельствует об улучшении экструзионных свойств.

Таким образом, использование диспергирования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ взамен обычного механического перемешивания на ранних стадиях приготовления катализаторной массы позволяет получить пасту, обладающую хорошими формовочными свойствами, и более того, изменение такого весьма важного параметра, как влажность, в меньшей мере сказывается на способности массы к экструзии.

Следует также отметить, что использование различных методов испытания формовочных масс (ротационная вискозиметрия, пластометр с параллельно-смещающейся пластиной, вдавливание штампа постоянного сечения) приводят к одним и тем же выводам относительно пригодности массы к экструзии. Тем не менее, результаты, полученные только одним методом, не позволяют дать однозначной оценки о пригодности системы к экструзии заданной формы катализатора.

3.5. Методы управления свойствами формовочных масс

В начале этой главы были кратко обозначены основные методы управления свойствами формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов. В разделах 3.1-3.5 был дан подробный анализ влияния различных факторов на процессы структурообразования и реологическое поведение паст различного состава, предназначенных для экструзионного формования. В данном разделе сделана попытка обобщить весь имеющийся фактологический материал и выработать практические рекомендации по целенаправленному регулированию свойств формовочных масс с целью получения оптимальных значений реологических параметров, которые обеспечили бы в конечном итоге получение качественного экструдата заданной геометрической формы.

Влияние размера частиц. Изменение размера частиц твёрдой фазы достигается применением измельчающих устройств самой разнообразной конструкции. Последнее определяет размер и форму частиц после диспергирования (см. рис. 3.2). Было отмечено, что в данном конкретном диспергаторе может быть достигнут определённый размер частиц, а также распределение по размерам (см. табл. 3.1). Более того, при продолжительной обработке в некоторых мельницах размер частиц сначала уменьшается, а затем в результате агрегирования начинает увеличиваться (см. рис. 3.1). Следовательно, выбор диспергирующего

устройства и время обработки в нём будут влиять на гранулометрический состав твёрдой фазы, что в свою очередь ведёт к изменению реологических характеристик формовочных масс.

Примером здесь может служить изменение структурно-механических свойств формовочных масс на основе глинозёма при использовании различных типов мельниц на стадии диспергирования Al_2O_3 . Так, применение шаровой и вибрационной ролико-кольцевой мельниц дают приблизительно одинаковый размер частиц оксида алюминия (см. табл. 3.1). Однако после диспергирования в вибрационной мельнице достигается значительно больший эффект в изменении свойств формовочных масс, чем при использовании шаровой мельницы (см. рис. 3.13 и 3.3).

Как показывают многочисленные экспериментальные данные, приведённые в предыдущих разделах этой главы, уменьшение размера частиц в процессе диспергирования даёт улучшение свойств формовочных масс в плане пригодности их к экструзии. Этот эффект был обнаружен для всех исследованных систем.

Улучшение формовочных свойств масс после диспергирования твёрдой фазы (уменьшения размера частиц) выражается в следующем.

Во-первых, это проявляется в увеличении доли пластических деформаций в общем балансе и приближении соотношения всех видов деформаций к оптимальному*. В качестве примера здесь можно привести формовочные массы на основе Al_2O_3 (см. рис. 3.3, 3.13, 3.16), CaO (см. рис. 3.42), TiO_2 (см. рис. 3.48) и других.

Во-вторых, диспергирование позволяет увеличить значения модулей упругости E_1 и эластичности E_2 , а также предельного напряжения сдвига $P_{\phi 1}$. Уменьшение размера частиц приводит также к снижению значений наибольшей пластической вязкости η_1 и константы консистенции η_0 . Эти процессы можно проиллюстрировать на примере формовочных масс на основе оксида алюминия, приготовленных различными способами (см. рис. 3.4, 3.17, табл. 3.6, 3.10).

В-третьих, как следствие из предыдущего, увеличивается пластичность систем Ps и снижается период релаксации Θ .

В-четвёртых, уменьшение размера частиц твёрдой фазы после диспергирования даёт увеличение прочности коагуляционной структуры формовочных масс ΔN , а также снижение индекса течения n , о чём свидетельствуют данные, полученные для систем на основе Al_2O_3 (табл. 3.6, 3.10), TiO_2 (табл. 3.31).

И, наконец, в-пятых, массы, приготовленные из предварительно измельчённого порошка, имеют меньшее значение критерия формуемости R_{ϕ} (см. табл. 3.5).

Однако излишнее уменьшение размера частиц твёрдой фазы ведёт к чрезмерному развитию пластических свойств формовочных масс и, как следствие, к ухудшению их формуемости. Эти отрицательные эффекты были отмечены для паст на основе гидрогеля алюминия (см. рис. 3.28) и паст на основе ZnO , полученного из основного карбоната

* Оптимальное соотношение деформаций было определено в разделе 2.2.

цинка (см. рис. 3.81). Введение в эти системы порошка с большим размером частиц* (гидраргиллита в первом случае и ZnO, полученного из гидроксида цинка, во втором) позволило существенным образом снизить долю пластических деформаций, что дало возможность получить систему с оптимальным соотношением всех видов деформаций и, тем самым, улучшить формуемость этих паст.

Влияние влажности формовочных масс. В разделе 2.2 было дано понятие оптимальной формовочной влажности. Там же было отмечено, что экструзионное формование катализаторов и сорбентов необходимо проводить именно при этой влажности. Превышение оптимального значения (излишнее содержание жидкой фазы) приводит к резкому снижению пластической прочности P_m и наибольшей пластической вязкости η_1 системы, другими словами, к «разжижению» пасты, что исключает возможность сохранения формы экструдата после его выхода из фильеры. Таким образом, значение влажности выше оптимального с точки зрения технологии неприемлемо.

Однако имеются случаи, когда для экструзии целесообразно использовать формовочные массы с влажностью меньше оптимального значения. В качестве примеров здесь можно привести системы на основе гидрогеля алюминия, оксида цинка, полученного из основного карбоната цинка. При оптимальном значении формовочной влажности эти массы обладают излишней пластичностью, что в итоге не позволяет сформовать качественные изделия. Уменьшение влажности снижает долю пластических деформаций в общем балансе в пользу быстрых эластических, что обеспечивает приблизительно равномерное развитие всех видов деформаций.

Уменьшение формовочной влажности приводит также к росту предельного напряжения сдвига P_{k1} (см. рис. 3.79, табл. 3.52), снижению наибольшей пластической вязкости η_1 (см. рис. 3.79, табл. 3.52). В свою очередь подобное изменение структурно-механических констант ведёт к снижению пластичности Ps и росту значения периода релаксации Θ (см. рис. 3.80, табл. 3.52).

Снижение влажности даёт возможность повысить прочность коагуляционной структуры ΔN (см. рис. 3.74, табл. 3.51), а также увеличить значения константы консистенции η_0 и уменьшить значения индекса течения n (см. рис. 3.75, табл. 3.51).

Таким образом, уменьшение влажности оказывает двоякий эффект на экструзионные свойства формовочных масс. С одной стороны, увеличивается прочность коагуляционной структуры (одной из причин которой является увеличение числа непосредственных контактов между частицами с высоким коэффициентом трения), уменьшается значение индекса течения, как было отмечено в главе 2, что являются положительными явлениями. С другой стороны, уменьшается доля пласти-

* Введение в систему порошка с большим размером частиц пусть даже того же химического состава можно также рассматривать как использование материалов с другими структурно-механическими свойствами. Кроме того, этот технологический приём можно квалифицировать как введение отощающей добавки.

ческих деформаций при росте быстрых эластических, а также возрастает период релаксации. Эти явления отрицательно сказываются на формуемости систем. Следовательно, варьирование влажности формовочных масс возможно лишь в исключительных случаях, а именно, когда система обладает избыточными пластическими свойствами.

Необходимо отметить следующий факт. Пределы варьирования формовочной влажности при прочих равных условиях во многом зависят от способа предварительной обработки твёрдой фазы. На примере формовочных масс на основе α -Fe₂O₃ и хромовой кислоты было показано, что более интенсивное механическое воздействие (а именно, диспергирование по отношению к перемешиванию) позволяют получить формовочные массы, где изменение влажности не столь существенно сказывается на её экструзионных свойствах (см. рис. 3.85, табл. 3.52), ухудшая последние.

Итак, изменение влажности позволяет регулировать свойства формовочных масс. Однако этот технологический приём возможен лишь в исключительных случаях, причём диапазон варьирования влажности весьма ограничен (± 2 мас.%), что не позволяет рассматривать этот способ управления свойствами формовочных масс как технологически целесообразный, поскольку даже незначительные изменения влагосодержания ведут к весьма резким изменениям всех реологических параметров и, как следствие, к невозможности экструзионного формования.

Влияние материалов с другими структурно-механическими свойствами. Этот способ управления свойствами формовочных масс известен уже не одно тысячелетие, с тех пор как появилась первая глиняная посуда. Издревле для придания необходимых свойств перемешивали различные глины, добавляли в них кварцевый песок и прочие ингредиенты. Количество добавок подбиралось эмпирически, то есть методом «проб и ошибок». Научные основы этого способа регулирования свойствами формовочных масс были заложены П.А. Ребиндером [29] и развиты в работах Н.Н. Круглицкого [22, 23, 25]. Суть этих исследований заключается в том, что, зная структурно-механические свойства суспензий, приготовленных из каждого отдельно взятого компонента, можно с определённой точностью предугадать свойства дисперсной системы, состоящей из смеси нескольких составляющих. Прогноз свойств дисперсной системы сложного состава основывается на аддитивности свойств каждого компонента.

Как показали все приведённые выше экспериментальные данные (разделы 3.1-3.5), предсказать свойства формовочной массы при смешении различных компонентов можно лишь в том случае, когда нет химического взаимодействия между ингредиентами. Если в традиционной технологии керамики такие случаи встречаются довольно часто, то применительно к катализаторам и сорбентам это является скорее исключением. И здесь на первый план выходит вопрос, каким образом вводимые добавки повлияют на свойства готового катализатора или сорбента. Другими словами, какая задача при разработке того или иного образца приоритетная. Можно получить формовочную мас-

су, из которой легко формируется блок сотовой структуры. Но эта система чаще всего содержит такие фазы (например, глину), которые имеют крайне малую удельную поверхность, что неприемлемо для катализаторов и сорбентов. Однако получение оптимальной геометрической формы обеспечивает наилучший газо- и гидродинамический режим работы слоя катализатора или сорбента. Следовательно, в ряде случаев введение материала с другими структурно-механическими свойствами, пусть даже и приводящее к снижению активности готового продукта, оправдано, поскольку получаемая экструзией оптимальная форма катализатора или сорбента за счёт улучшения газо- и гидродинамического режима компенсирует потери в физико-химических свойствах.

Так, в пользу улучшения реологических свойств для экструзии блоков сотовой структуры были пожертвованы каталитические свойства системы на основе TiO_2 (см. раздел 3.3). Введение алюмосиликатов (глин различного происхождения) позволило получить экструдат заданной формы. Другой пример использования добавок с иными структурно-механическими свойствами — введение в формовочную массу на основе цеолита NaA глины Малоступкинского месторождения (см. раздел 3.4). Хотя добавка глины уменьшает сорбционную способность, тем не менее она позволяет сформовать сорбент оптимальной формы, который обладает минимальным гидравлическим сопротивлением.

Другой добавкой, имеющей отличные структурно-механические свойства, может являться то же самое соединение, но полученное другим способом. В качестве примера здесь можно привести суспензии на основе оксида цинка, полученного из основного карбоната и из гидроксида (см. раздел 3.5), а также суспензии на основе гидрогеля алюминия и гидраргиллита (см. раздел 3.1). В обоих случаях введение добавки твёрдой фазы с большим размером частиц позволяет получить формовочную массу со свойствами, пригодными для экструзии.

Влияние добавок электролитов на структурно-механические свойства формовочных масс в данной работе наиболее подробно было изучено на примере систем Al_2O_3 – азотная кислота и Fe_2O_3 – хромовая кислота.

Увеличение концентрации азотной кислоты в формовочных массах на основе оксида алюминия даёт усиление медленной упругости в системах, что приводит к преимущественному развитию медленных эластических деформаций, а формовочная масса перемещается из 0-го структурно-механического типа в I-й (см. рис. 3.25). Также с увеличением концентрации HNO_3 наблюдается рост пластичности системы Pc и снижение значения периода релаксации Θ (см. табл. 3.15). Безусловно, что все эти изменения структурно-механических параметров положительно отражаются на формовочных свойствах масс.

Влияние электролита на реологическое поведение дисперсных систем проявляется прежде всего в том, что он взаимодействует с поверхностью твёрдой фазы, образуя новые химические соединения, тем самым кардинально меняя характер коагуляционных связей между частицами. Лишним подтверждением тому могут также служить и системы на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приготовленные с использованием хромовой

кислоты и различных способов получения формовочных масс (см. рис. 3.85, табл. 3.52). В данном случае отличные условия приготовления дают различную степень растворения оксида железа в хромовой кислоте и, как следствие, различные структурно-механические свойства формовочных масс.

Хотя введение электролитов является действенным способом управления структурно-механическими свойствами и позволяет существенным образом улучшить экструзионные свойства формовочных масс, однако зачастую не удаётся получить систему, пригодную для формования сложнопрофильных катализаторов и сорбентов, в частности, блоков сотовой структуры. Для решения этой проблемы, как было показано в предыдущих разделах, необходимо сочетание электролитов и различных добавок ПАВ. В совокупности эти два приёма позволяют в очень широких пределах варьировать свойствами формовочных масс и, в конечном итоге, получить систему с необходимыми реологическими параметрами.

Одним из серьёзных недостатков использования электролитов для получения формовочных масс является их высокая коррозионная активность, что приводит к быстрому износу технологического оборудования. В ряде случаев, как, например, использование азотной кислоты, на дальнейших операциях (сушка, прокаливание) ведёт к образованию оксидов азота, а это, в свою очередь, обуславливает необходимость установки систем очистки отходящих газов, что удорожает производство. Таким образом, использование электролитов оправдано лишь в тех случаях, когда применяемые вещества входят в состав катализатора (например, железохромовый катализатор конверсии монооксида углерода) или другие способы регулирования реологических свойств формовочных масс не дают желаемого эффекта (например, системы на основе Al_2O_3).

Влияние добавок ПАВ. Практически все системы, рассмотренные в разделах 3.1-3.5, были приготовлены с использованием ПАВ, а в ряде случаев их комбинаций. Применение ПАВ для приготовления формовочных масс диктуется тем, что исходные компоненты весьма слабо взаимодействуют с жидкой фазой (как правило, водой) ввиду своей низкой химической активности (например, Al_2O_3 -корунд, TiO_2 -рутил) и не способны к образованию коагуляционных связей с требуемыми свойствами. Когда твёрдая фаза достаточно химически активна, всё равно возникает необходимость в коррекции реологических свойств формовочных масс (чаще всего это повышение их химической активности). Существует и другая причина, обуславливающая введение ПАВ — это, как в случае с массами, содержащими таллом, необходимость замедления процессов гидравлического твердения на стадиях смешения и экструзии с целью сохранения формовочных свойств массы во времени.

Введение в формовочную массу ПАВ, служащих добавками-пластификаторами, целесообразно прежде всего в тех случаях, когда система обладает выраженными упруго-эластическими свойствами и относится, как правило, к 0-му или 1-му структурно-механическим типам.

Добавка ПАВ позволяет добиться повышения доли пластических деформаций, что, в конечном итоге, с увеличением количества ПАВ ведёт к выравниванию всех видов деформаций и попаданию формовочной массы в область оптимального соотношения деформаций (см. рис. 3.6, 3.14, 3.36).

С повышением содержания ПАВ в формовочных массах отмечается уменьшение значения наибольшей пластической вязкости η_1 (см. рис. 3.5, 3.15, 3.35, 3.37, 3.38, 3.76), что свидетельствует об увеличении подвижности коагуляционных связей между частицами твёрдой фазы. В совокупности с изменениями других структурно-механических констант это приводит к росту пластичности системы Pc и снижению периода релаксации Θ (см. табл. 3.3, 3.4, 3.8, 3.23, рис. 3.77). Кроме того, добавки ПАВ позволяют существенно повысить прочность коагуляционной структуры ΔN , а также уменьшить период релаксации (см. табл. 3.46, 3.51).

Отметим, что все указанные выше изменения в реологическом поведении систем весьма благоприятно сказываются на улучшении формовочных свойств масс, предназначенных для экструзии.

Естественно, что на изменение абсолютных величин реологических параметров будет оказывать влияние тип выбранного ПАВ, при сохранении тенденции в изменении этих параметров (см. рис. 3.81, табл. 3.47). Исключение составляет тот случай, когда используется комбинация ПАВ. Здесь возможны экстремальные зависимости в силу того, что каждое ПАВ различным способом взаимодействует с поверхностью частиц твёрдой фазы, что было проиллюстрировано на примере системы Al_2O_3 – поливиниловый спирт – стеариновая кислота – азотная кислота (см. рис. 3.19, 3.20, табл. 3.11).

Естественно, что существует оптимальное количество ПАВ, вводимого в формовочную массу. На основании изучения изотерм адсорбции ПАВ (см. рис. 3.7, 3.70) было показано, что оптимальное содержание ПАВ составляет 3...5 мас.% в пересчёте на сухое вещество. Это содержание отвечает максимальной степени адсорбции, то есть, когда полимером «покрыта» вся доступная поверхность твёрдой фазы. Именно при увеличении содержания ПАВ до указанной величины наблюдаются наиболее существенные изменения реологических свойств формовочных масс. Дальнейшее же повышение количества ПАВ уже незначительно сказывается на реологическом поведении суспензий, причём далеко не всегда в лучшую сторону.

На реологическое поведение формовочных масс оказывает влияние и способ введения ПАВ в систему. Пластифицирующую добавку можно вводить четырьмя способами: в виде раствора на стадии смешения; в виде раствора на стадии диспергирования; в виде порошка на стадии смешения; в виде порошка на стадии диспергирования. Как показали исследования, наиболее эффективным является введение ПАВ на стадии диспергирования, поскольку появляется возможность изменять свойства формовочных масс в более широких пределах и достигать оптимальных параметров при меньшем содержании добавки-пластификатора. Это было подробно обсуждено на примере систем Al_2O_3 –

ПАВ – дисперсионная среда. Причины здесь следующие. Во-первых, добавки ПАВ на стадии диспергирования позволяют получать твёрдую фазу с меньшим размером частиц. Во-вторых, в процессе диспергирования в присутствии ПАВ идёт механосорбция макромолекул на поверхности частиц. Естественно, что эти процессы будут существенно влиять на последующее структурообразование в дисперсной системе. Необходимо также отметить, что введение ПАВ на стадии диспергирования твёрдой фазы особенно эффективно при использовании водонерастворимых соединений таких, например, как парафин.

Как уже было отмечено выше, добавки ПАВ могут заметно влиять на протекание химических взаимодействий дисперсной и дисперсионной сред. В частности, это касается систем, где применяется высокоглинозёмистый цемент таллом. Подбор соответствующего типа ПАВ позволяет весьма существенно замедлить процессы гидравлического твердения (см. рис. 3.34), что связано с изменением схемы гидратации (см. табл. 3.22). Таким образом, оптимальные формовочные свойства масс сохраняются достаточно продолжительное время (см. рис. 3.35), необходимое для проведения стадий приготовления формовочной массы и собственно экструзии.

При подборе типа ПАВ следует учитывать такой важный фактор как адгезия формовочной массы к материалу экструдера, попросту говоря, налипание. В ряде случаев введение ПАВ хотя и улучшает реологические свойства масс, но в результате сильного налипания на шнек формовочной машины сводит на нет все достигаемые эффекты от его введения. В этих случаях следует либо подбирать другой тип ПАВ, либо плакировать детали экструдера материалом, к которому адгезия данной формовочной массы минимальна.

Влияние физико-химических свойств поверхности. Все предыдущие способы регулирования свойств коагуляционной структуры формовочных масс в той или иной степени изменяют физико-химические свойства поверхности твёрдых частиц, так как происходит их взаимодействие с дисперсионной средой. Также выше отмечалось, что нередко нельзя отнести какой-либо технологический приём только к одному способу управления свойствами структуры, кроме того, зачастую используется одновременно два и более. Таким образом, здесь остановимся только на тех способах, которые не были рассмотрены ранее.

Одним из таких способов является предварительная гидратация твёрдой фазы. И здесь следует выделить две группы: 1) системы, в которых гидратация происходит без образования кристаллизационных связей; 2) системы, в которых при гидратации образуются кристаллизационные связи (другими словами, гидравлическое твердение). К первой группе относятся практически все оксидные системы, ко второй — цементы, оксиды кальция и магния, карбонаты этих металлов и т.п., иными словами, вяжущие материалы.

Для систем, представляющих первую группу, с увеличением степени гидратации твёрдой фазы наблюдается рост доли пластических деформаций (см. рис. 3.10). Также предварительная гидротермальная

обработка ведёт к уменьшению значений всех структурно-механических констант (см. рис. 3.11). В свою очередь это позволяет существенно увеличить пластичность Pc и уменьшить период релаксации Θ (см табл. 3.4). Подобные изменения свойств формовочных масс весьма благоприятно сказываются на их пригодности к экструзии.

Для систем, входящих во вторую группу, увеличение степени гидратации на реологическое поведение формовочных масс влияет не столь однозначно. Так, увеличение степени гидратации сначала приводит к росту доли пластических деформаций, а затем она уменьшается, причём уменьшается в основном за счёт увеличения доли медленных эластических деформаций (см. рис. 3.39). Практически все структурно-механические константы E_1 , E_2 , η_1 в зависимости от степени гидратации имеют экстремальный характер (см. рис. 3.40). Исключение составляет предельное напряжение сдвига P_{k1} , которое до значения степени гидратации, отвечающего минимуму на зависимостях $(E_1, E_2, \eta_1) = f(\alpha)$, изменяется мало, а после превышения этого значения резко увеличивается.

Описанные поведения структурно-механических констант в зависимости от степени гидратации соответствующим образом сказываются на структурно-механических характеристиках: все они имеют экстремальный характер. Значения пластичности Pc и эластичности λ проходят через максимум, а значения периода релаксации — через минимум (см. табл. 3.24).

Таким образом, в системах, гидратация которых протекает с образованием кристаллизационных связей, имеется оптимальная степень гидратации, которая обеспечивает наилучшую формуемость масс.

Также в разделе 3.2 было установлено, что на формовочные свойства масс, включающих в свой состав указанные соединения, влияет не только степень гидратации, но и температура, при которой она осуществлялась. Так, при одной и той же степени гидратации увеличение температуры предварительной обработки позволяет повысить долю пластических деформаций (см. рис. 3.39). Также наблюдается уменьшение значений всех структурно-механических констант, рост пластичности и снижение периода релаксации (см. табл. 3.25). Все эти изменения структурно-механических свойств способствуют улучшению формуемости масс.

Одним из мощных способов регулирования свойств коагуляционной структуры является механохимическая активация твёрдой фазы. Как уже было отмечено, с увеличением времени диспергирования размер частиц не изменяется (см. рис. 3.1, табл. 3.6, 3.10). Однако реологические свойства формовочных масс продолжают изменяться и весьма существенно, что, собственно, объясняется изменением физико-химических свойств поверхности твёрдых частиц под действием внешней механической нагрузки за счёт накопления дефектов кристаллической решётки.

Предварительная механохимическая активация твёрдой фазы приводит к увеличению доли пластических деформаций в общем балансе (см. рис. 3.13, 3.16). Увеличение времени механохимической активации

приводит также к росту модулей упругости E_1 и эластичности E_2 , предельного напряжения сдвига P_{kl} , а также к снижению наибольшей пластической вязкости η_1 (см. рис. 3.17). Подобные изменения структурно-механических констант ведут к тому, что механохимическая активация позволяет увеличить пластичность Pc , эластичность λ , а также уменьшить значение периода релаксации Θ в формовочных массах (см. табл. 3.6, 3.9). Кроме того, предварительная активация твёрдой фазы приводит к повышению прочности коагуляционной структуры ΔN и снижению значения индекса течения n (см. табл. 3.6, 3.10).

Все описанные выше явления весьма благоприятно сказываются на улучшении экструзионных свойств формовочных масс. Более того, предварительная механохимическая активация в присутствии ПАВ позволяет ещё более усилить отмеченные эффекты, что в конечном итоге позволяет получить формовочную массу, из которой возможна экструзия любой заданной формы.

Влияние на реологическое поведение формовочных масс оказывает также и тип активирующего устройства, а точнее характер нагружения и энергонапряжённость мельницы. Увеличение мощности подводимого механического импульса на стадии активирования твёрдой фазы значительно усиливает эффект в изменении структурно-механических и реологических параметров формовочных масс (см. рис. 3.14, 3.15, табл. 3.8). Однако здесь также существует оптимум между подведённой при механохимической активации энергии и изменением в реологическом поведении паст. Для достижения максимального эффекта в изменении свойств формовочных масс при минимальных затратах энергии наиболее эффективны мельницы, имеющие ударно-сдвиговой характер нагружения со средним значением энергонапряжённости.

Другим способом изменения физико-химических свойств поверхности твёрдой фазы является проведение на стадии диспергирования исходного сырья механохимического синтеза. В этом случае в активирующее устройство загружаются компоненты, из которых в дальнейшем будет синтезирован конечный продукт. Совместная активация зачастую не позволяет получать требуемое соединение непосредственно в мельнице. Однако при интенсивном механическом нагружении происходит по крайней мере перемешивание компонентов на кластерном уровне, и, естественно, эти процессы в первую очередь затрагивают поверхностные слои частиц твёрдой фазы, которые собственно и отвечают за процессы структурообразования в формовочных массах. В данной работе подобные примеры представлены достаточно широко. Это системы $Al_2O_3 - TiO_2$, $Al_2O_3 - CaO$, $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO^*$. К сожалению, здесь каких-то обобщений, касающихся влияния механохимического синтеза на реологическое поведение формовочных масс, сделать невозможно. Во-первых, это связано с тем, что системы весьма разнородны по своему химическому и кристаллографическому составу. Во-вторых, для синтеза одного и того же конечного продукта может быть использовано различное сырьё (оксиды, гидроксиды, алю-

* Все системы приведены только в оксидной форме.

мосиликаты и т.п.), к тому же имеющее разную предысторию. Мало того, компоненты могут быть использованы и в различных сочетаниях (например, оксид I – оксид II, оксид I – гидроксид II, гидроксид I – оксид II, гидроксид I – гидроксид II и т.п.). Тем не менее, ещё раз отметим, что влияние совместного активирования пусть даже без образования новой фазы весьма существенно влияет на формовочные свойства масс для экструзии, о чём подробно изложено в соответствующих разделах.

Выше был дан анализ способов регулирования структурно-механическими и реологическими свойствами формовочных масс, точнее, к какому эффекту приводит тот или иной технологический приём. Причём причина изменения реологического поведения не обсуждалась, поскольку всё это подробно изложено в соответствующих разделах. С другой стороны, на практике стоит задача: имеется формовочная масса, принадлежащая тому или иному структурно-механическому типу, и каким образом можно получить систему с оптимальным соотношением деформаций.

Системы с преобладанием быстрых эластических деформаций.

Масса катализатора ИК-1-6, приготовленная в промышленных условиях с использованием 1 %-го раствора полиэтиленоксида [1, 3], на основании выполненных исследований относится к 0-му структурно-механическому типу с преобладанием быстрых эластических деформаций (67 %). Масса же катализатора, полученная с использованием диспергатора с импеллером, отличается равномерностью развития всех видов деформаций, более высокими значениями пластичности Pc и эластичности λ . Это вызвано уменьшением размера частиц при диспергировании, более высокой однородностью массы, а также лучшей адсорбцией ПАВ.

Система $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4$ (катализатор СТК-1-5), приготовленная по традиционной технологии [3], относится к 0-му структурно-механическому типу (см. рис. 3.85). Обработка же этой массы по двухстадийной технологии в диспергирующих устройствах (измельчение части $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в хромовой кислоте в последующим добавлением необходимого количества оксида железа) позволяет снизить величину быстрых эластических деформаций с 70 до 33 % (см. рис. 3.85). При этом медленные эластические и пластические деформации возрастают соответственно с 16 до 22 % и с 13 до 37 %. Основной причиной изменения структурно-механических свойств, наряду с измельчением частиц оксида железа, является возрастание степени химического взаимодействия компонентов.

Влияние добавок ПАВ рассмотрим на примере системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{вода} - \text{поливиниловый спирт}$. Макромолекулы поливинилового спирта, сорбируясь на поверхности частиц глинозёма, делают структуру массы более подвижной, о чём свидетельствует снижение наибольшей пластической вязкости η_1 (см. рис. 3.5). При этом пластичность Pc повышается почти на 2 порядка (см. табл. 3.3). Особый интерес представляет характер кривых на диаграмме развития деформаций (см. рис. 3.6). Следует отметить симбатный ход кривых на диаграмме при увеличении содержания добавки-пластификатора независимо от спо-

соба предварительной обработки твёрдой фазы. Причём при небольшом содержании поливинилового спирта (до 5 мас.%) не наблюдается прироста доли пластических деформаций, а происходит выравнивание соотношения между быстрыми и медленными эластическими деформациями. Увеличение же содержания ПАВ свыше 5 мас.% ведёт уже к существенному росту пластических деформаций в общем балансе.

Предварительная гидратационная обработка глинозёма позволяет повысить величину адсорбции поливинилового спирта более чем в 2 раза (см. рис. 3.7), тем самым сократить расход ПАВ. Варьируя степенью гидратации и количеством введённого пластификатора, удаётся достичь оптимальных для экструзионного формования структурно-механических свойств системы (см. рис. 3.10).

Кроме того, на свойства формовочных масс большое влияние оказывает способ введения ПАВ. Так, добавка поливинилового спирта в глинозём на стадии диспергирования позволяет получить равномерное развитие деформаций в формовочной массе при значительно меньшем времени механической обработки (см. рис. 3.13). Повышается также пластичность Lc и прочность коагуляционной структуры ΔN (см. табл. 3.13). Отметим также и такой важный момент, как тип измельчающего устройства. Более энергонапряжённые мельницы оказывают гораздо более заметное влияние на соотношение деформаций в формовочных массах (см. рис. 3.14). Однако это влияние не всегда желаемо в плане получения оптимальных формовочных свойств.

Влияние состава твёрдой фазы рассмотрим на примере формовочных масс на основе TiO_2 . Различная последовательность стадий прокаливания и измельчения твёрдой фазы дают различные конечные результаты (см. рис. 3.48, табл. 3.31). Тем не менее при любом сочетании упомянутых технологических операций наблюдается рост доли медленных эластических и пластических деформаций, что ведёт к выравниванию всех видов деформаций. Отметим, что на развитие деформационного процесса весьма существенное влияние оказывает тип используемого ПАВ.

Таким образом, регулирование реологических свойств систем 0-го или III-го структурно-механических типов может быть осуществлено следующими способами:

- диспергированием твёрдой фазы при использовании мельниц с различным характером нагружения и мощности подводимого механического импульса или введением тонкодисперсного порошка;
- регулированием процесса химического взаимодействия компонентов и фаз, то есть изменением состава твёрдой и жидкой фаз, степени их взаимодействия;
- варьированием количества, типа и способа введения полимера-пластификатора.

Системы с преобладанием медленных эластических деформаций. Управление реологическими свойствами массы с преобладанием медленных эластических деформаций рассмотрим на примере массы катализатора ГИАП-3, которую в промышленных условиях получают пептизацией глинозёма 20 %-ой азотной кислотой [3]. Указанная сус-

пензия относится к I-му структурно-механическому типу с преобладанием медленных эластических деформаций (78 %). Причём быстрые эластические и пластические деформации выражены весьма слабо — соответственно 13 и 17 % (см. рис. 3.25). Уменьшение концентрации азотной кислоты позволяет изменить реологические свойства системы. Так, например, уменьшение концентрации HNO_3 с 20 до 0,5...1,0 мас.% вызывает снижение доли медленных эластических деформаций до 23 % (см. рис. 3.25).

Добиться более равномерного развития деформаций в формовочной массе позволяет также корректировка фазового состава дисперсной системы. Так, введение небольшого количества гидроксида алюминия позволяет в пределах I-го структурно-механического типа увеличить долю быстрых эластических и пластических деформаций (см. рис. 3.22). Эффект изменения структурно-механических свойств достигается и в случае варьирования соотношения различных модификаций оксида алюминия. Так, использование вместо глинозёма, представляющего собой смесь α - и γ -модификаций Al_2O_3 , 100 %-го α - Al_2O_3 (крайний случай) переводит формовочную массу в IV-й структурно-механический тип с преобладанием пластических деформаций (см. рис. 3.22).

Другим способом управления свойствами масс, относящихся к I-му и II-му структурно-механическим типам является использование добавок-пластификаторов. Для системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HNO}_3$ в качестве таковой был рекомендован парафин [42, 132]. Его введение вызывает усиление пластических свойств системы (см. рис. 3.16). Наиболее сильный эффект достигается при добавлении до 5 мас.% парафина, и масса в этом случае перемещается из I-го в V-й структурно-механический тип с преимущественным развитием пластических деформаций. Дальнейшее увеличение добавки-пластификатора не даёт существенных изменений структурно-механических свойств формовочной массы. Отметим, что более эффективным способом введения пластификатора является совместное диспергирование глинозёма и парафина. В этом случае достигается не только значительный эффект изменения свойств формовочной массы, но и эти свойства отвечают оптимальным значениям.

Таким образом, регулирование свойств формовочных масс, относящихся к I-му или II-му структурно-механическим типам может осуществляться:

- изменением условий химического взаимодействия твёрдой и жидкой фаз, в частности, повышением или понижением их реакционной способности и изменением степени взаимодействия компонентов;
- применением добавок-пластификаторов, а также способом их введения в формовочную массу.

Системы с преобладанием пластических деформаций. Паста гидрогеля алюминия имеет ярко выраженные пластические свойства и относится к V-му структурно-механическому типу. Величина пластических деформаций в общем балансе составляет около 81 % (см. рис. 3.28). Однако сформованные из этой пасты гранулы имеют большое

количество дефектов. Добавка порошка $\text{Al}(\text{OH})_3$ даёт желательный эффект уменьшения пластических деформаций. Так, введение 30 мас. % гидроксида алюминия уменьшает долю пластических деформаций с 81 до 47 % и увеличивает долю медленных эластических деформаций с 11 до 17 %.

Так же как и в предыдущем случае, масса для формования цинкового поглотителя, где оксид цинка был получен прокаливанием основного карбоната цинка (ОКЦ), имеет резко выраженные пластические свойства. Величина пластических деформаций в общем балансе составляет 80 % (см. рис. 3.81). Преобладающее развитие пластических деформаций способствует пластическому разрушению, а полученные гранулы поглотителя содержат большое количество дефектов в виде различного рода нарушений сплошности. С целью уменьшения пластических свойств в формовочную массу предложено [39] вводить оксид цинка, полученный прокаливанием гидроксида цинка (ГЦ), который имеет больший размер частиц. Так, введение 30 мас. % $\text{ZnO}(\text{ГЦ})$ в пасты на основе оксида цинка (ОКЦ) позволяет в пределах IV-го структурно-механического типа уменьшить величину пластических деформаций с 80 до 56 % и увеличить долю быстрых эластических и медленных эластических соответственно с 13 до 28 % и с 8 до 16 % (см. рис. 3.81). В результате добавления в систему $\text{ZnO}(\text{ОКЦ}) - \text{H}_2\text{O}$ от 30 до 50 мас. % $\text{ZnO}(\text{ГЦ})$ масса приобретает достаточно хорошие деформационные свойства, которые обеспечивают экструзию качественных гранул.

При уменьшении влажности формовочной массы на основе $\text{ZnO}(\text{ГЦ})$ с 29 до 23 мас. % наблюдается двукратное увеличение доли быстрых эластических деформаций в общем балансе за счёт снижения доли пластических (см. рис. 3.78). Величина медленной эластической деформации при этом практически не меняется.

Таким образом, регулирование структурно-механических свойств систем, относящихся к IV-му и V-му структурно-механическим типам осуществляется следующим образом:

- применением добавок порошков, имеющих больший размер частиц;
- уменьшением формовочной влажности системы и молекулярной массы применяемого полимера.

Одним из универсальных способов управления свойствами формовочных масс является смешение систем с различными структурно-механическими свойствами (если, конечно, вводимые системы существенно не ухудшают свойств готового продукта). На примере целого ряда систем таких, как $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (см. раздел 3.2), систем на основе TiO_2 (см. раздел 3.3), цеолитов и кордиерита (см. раздел 3.4), было показано, что указанным способом можно добиться равномерного развития деформаций независимо от того, к какому структурно-механическому типу принадлежала исходная формовочная масса.

4. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Физико-химическая механика дисперсных систем охватывает весьма широкий спектр взаимодействия между частицами. Квинтэссенцией этого взаимодействия является образование того или иного типа связи. В разделе 1.1 было показано, что в дисперсной системе могут образовываться коагуляционные, кристаллизационные контакты между твёрдыми частицами, а также промежуточные типы связей. Технология экструдированных катализаторов и сорбентов [1, 3] предполагает на различных стадиях образование всех типов связей. Конечный продукт имеет кристаллизационные связи, которые образуются из коагуляционных. Процесс образования кристаллизационных связей в конечном итоге формирует пористую структуру. Более того, как было отмечено в разделе 1.1, прочность катализаторов и сорбентов (как пористых тел) определяется не прочностью кристаллов, а прочностью и количеством коагуляционных связей между частицами твёрдой фазы [294, 307]. Прочность и количество контактов во многом зависят от условий приготовления формовочной массы.

Отметим принципиальное различие в поведении кристаллизационных и коагуляционных контактов под действием внешней нагрузки. Коагуляционные контакты в случае превышения внешнего усилия значения их прочности разрушаются. Однако, если нагрузка невелика, то они достаточно быстро восстанавливаются, даже в случае поддержания этой внешней нагрузки достаточно продолжительное время. При этом развиваются пластические деформации (более подробно см. главу 1). Кристаллизационные же контакты при превышении внешней нагрузкой их предела прочности разрушаются необратимо. В этом случае говорят, что произошло хрупкое разрушение. Таким образом, если предел пластического течения меньше, чем предел разрушения, то эти тела принято считать жидкими либо твёрдообразными. В противном случае — твёрдыми. Важнейшим фактором здесь является то, при каких условиях определяются эти пределы. При одних условиях это может быть твёрдое тело, а при других, например, при повышении температуры, — жидкость.

Катализаторы и сорбенты, как правило, готовятся из оксидных материалов, для которых температура прокаливания в процессе их приготовления гораздо ниже температуры плавления. Таким образом, на стадиях, следующих за экструзией, мы имеем дело с твёрдофазными процессами, протекающими на поверхности частиц. Собственно протекание этих топохимических процессов и определяет формирование структуры гранул, а следовательно, её пористости и механической прочности.

В главе 3 на примере различных систем были изучены свойства формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов, которые

применяются для проведения весьма широкого круга процессов. Основное внимание было уделено пригодности формовочных масс к экструзии, а именно, способам достижения необходимых реологических свойств. Однако получение заданной формы катализатора или сорбента ещё не гарантирует его эффективность. Большое влияние на работу катализаторов и сорбентов оказывает их пористая структура. В предыдущих главах неоднократно указывалось на преимущества экструзионного формования перед таблетированием. Одно из главных преимуществ заключается в том, что экструдированные катализаторы и сорбенты имеют по крайней мере бипористую структуру, где присутствуют как широкие транспортные поры ($d > 1000 \text{ \AA}$), так и микропоры ($10 \dots 100 \text{ \AA}$), в отличие от таблетированных гранул, которые характеризуются наличием только тонкопористой структуры. Формирование пористой структуры экструдатов зависит от многих факторов: условий смешения исходных компонентов и их состава на стадии приготовления формовочной массы; условий экструзии (геометрические параметры фильеры, материал фильеры, скорость выхода экструдата из формующего устройства и т.д.); режима последующей термообработки сформованного изделия. Отметим, что последнее оказывает наиболее существенное влияние на процессы структурообразования катализаторов и сорбентов.

Особо следует остановиться на следующем аспекте. В формовочной массе образуются коагуляционные связи, которые имеют вполне определённые свойства. Эти связи отвечают за реологическое поведение формовочной массы на стадии экструзии, в частности, пригодна ли формовочная масса к экструзии заданной формы. После экструзионного формования изделие подвергается термической обработке (по крайней мере, сушке при температуре порядка $100 \text{ }^\circ\text{C}$). При этих условиях коагуляционные связи переходят в кристаллизационные. Естественно, что структурно-механические свойства коагуляционных и кристаллизационных связей будут существенно отличаться (в первую очередь это касается способности к восприятию деформаций). По этой причине проведение каких-либо зависимостей между реологическими характеристиками и показателями, характеризующими свойства готового катализатора или сорбента, является не совсем некорректным. Следовательно, установить прямую взаимосвязь между реологическими и каталитическими свойствами крайне затруднительно, поскольку на них влияет множество факторов. Основной фактор — это состав системы и условия её приготовления, которые определяют образование коагуляционных связей. Последующая термическая обработка (особенно при высоких температурах) во многом нивелирует различия, наблюдаемые в формовочных массах. Кроме того, при варьировании состава системы подчас коренным образом изменяются коагуляционные связи, что отражается и на реологических свойствах формовочных масс, и на структурно-механических свойствах готовых изделий. Но ещё раз подчеркнём, что получение катализатора или сорбента оптимальной геометрической формы обеспечивает в итоге высокую производительность реактора.

Г.К. Боресков [287] отмечает, что катализаторы и сорбенты должны обладать как высокой прочностью, так и высокой пористостью. Первое необходимо для сохранения исходной формы гранул в процессах транспортировки и работы контактов, второе — для обеспечения высокой активности, поскольку наличие развитой пористой структуры (а именно, открытых пор) обеспечивает необходимую поверхность, на которой собственно и протекает каталитическая реакция. Как уже неоднократно указывалось выше, получение и прочной, и пористой гранулы является противоречивой задачей, где требуется поиск определённого компромиссного решения. Так, М.А. Кипнисом [288, 289] на примере носителей катализаторов для паровой конверсии природного газа было показано, что увеличение пористости гранул ведёт к снижению механической прочности. То есть, эти величины, во многом определяющие свойства готового продукта, тесно взаимосвязаны. В подтверждение этому в работе [288] дана аналитическая зависимость прочности гранул алюмооксидных носителей от их пористости, которая в интегральном виде представлена как:

$$St = St_0 \exp(-\alpha \cdot \epsilon), \quad (4.1)$$

где St — механическая прочность гранул (размерность давления); ϵ — пористость (объёмные доли); St_0 и α — константы.

$$dSt/St = -\alpha \cdot d\epsilon. \quad (4.2)$$

В работах [288, 289] сделан также вывод, что введение в состав формовочных масс порообразователей эквивалентно снижению температуры прокаливанию.

Таким образом, с точки зрения физико-химической механики дисперсных систем, для решения указанных противоположных задач (высокие значения прочности и пористости одновременно) необходимо на всех стадиях приготовления катализаторов и сорбентов обеспечить выполнение следующих основных условий: 1) минимальное число контактов между частицами твёрдой фазы (высокая пористость); 2) максимальная прочность каждого индивидуального контакта (высокая прочность). Эти противоречивые задачи могут быть решены оптимизацией всех стадий приготовления катализаторов и сорбентов, начиная с выбора исходного сырья, а также, включая выбор оборудования [287].

На образование коагуляционных связей между твёрдыми частицами решающую роль оказывает сольватная оболочка вокруг частицы дисперсионной фазы, в частности, её толщина. На толщину сольватной оболочки, как указывалось в разделе 1.1, большое влияние оказывает тип и концентрация ПАВ, которые весьма широко используются для приготовления формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов. В работе [115] было отмечено, что с увеличением концентрации ПАВ в формовочной массе растёт толщина сорбционного слоя вокруг твёрдой частицы. Однако заметное увеличение толщины сольватного слоя наблюдается лишь при относительно невысоких концентрациях ПАВ до 3 мас.% (рис. 4.1). В этой же работе показано, что толщина сольватного слоя изменяется во времени (рис. 4.2). Макси-

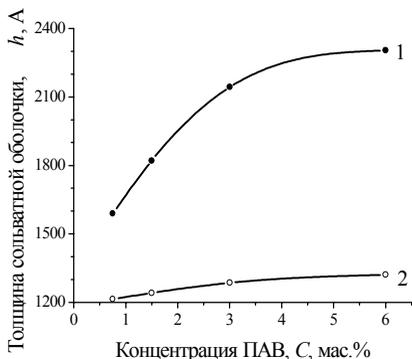


Рис. 4.1. Зависимость средней толщины сольватной оболочки от концентрации ПАВ в дисперсионной среде. Тип ПАВ: 1 — метилцеллюлоза; 2 — поливиниловый спирт

мально быстрое уменьшение концентрации ПАВ в сплошной фазе. Дальнейшее увеличение времени выдержки формовочной массы не оказывает существенного влияния на толщину сольватной оболочки и концентрацию ПАВ в дисперсионной среде, что позволяет утверждать о том, что процесс выходит в состояние термодинамического равновесия.

Влияние толщины сольватной оболочки на свойства гранул катализатора на основе оксида железа представлено в таблице 4.1. С увеличением толщины сольватной оболочки вокруг частицы твердой фазы наблюдается уменьшение как пластической прочности формовочной массы P_m , так и механической прочности сформованных гранул при раздавливании по торцу Pr . Пористость же гранул в этом случае возрастает, о чём свидетельствует рост общего объема пор. Эти эффекты

объясняются следующим. Рост толщины сольватных оболочек приводит к

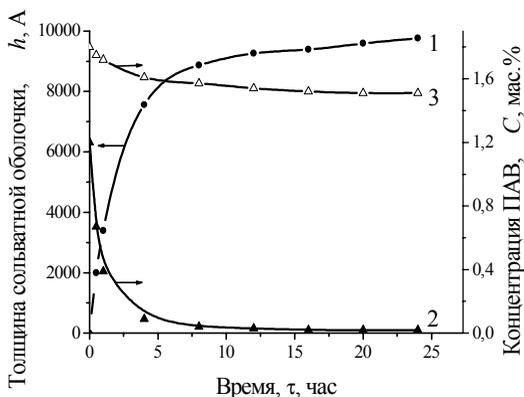


Рис. 4.2. Изменение средней толщины сольватной оболочки (1) и концентрации ПАВ в дисперсионной среде (2, 3) во времени. Тип ПАВ: 2 — метилцеллюлоза; 3 — поливиниловый спирт

Таблица 4.1

Свойства формовочных масс и гранул на основе α -Fe₂O₃

№ обр	Содержание ПАВ, г (мас.% в растворе)		Влажность, мас.%	Пластическая прочность формовочной массы, P_m , кПа	Толщина сольватной оболочки, h , ?		Механическая прочность гранул, P_p , МПа	Объём пор, ϵ , см ³ /г
	МЦ	ПВС			после 30 мин	после 24 час		
1	58 (3)	87 (10)	14,9	3658	2033	9991	1,55	0,5857
2	58 (3)	87 (10)	17,2	298	2059	10184	1,33	0,6215
3	58 (3)	87 (3)	15,6	1304	1955	9424	1,72	0,5921
4	58 (3)	87 (3)	17,9	82	1982	9615	0,72	0,6667
5	58 (0,3)	87 (10)	15,1	3536	1533	8982	1,28	0,5905
6	58 (0,3)	87 (10)	17,4	192	1536	9009	0,80	0,6330
7	58 (0,3)	87 (3)	15,8	318	1437	8409	1,11	0,5986
8	58 (0,3)	87 (3)	18,1	65	1439	8432	0,43	0,6450
9	72,5 (1,5)	72,5 (8)	15,8	1755	1792	9345	1,05	0,6037
10	72,5 (1,5)	72,5 (8)	16,6	1221	1798	9391	0,98	0,6037
11	36,25 (1,5)	108,75 (8)	16,4	875	1657	9260	1,08	0,6234
12	36,25 (1,5)	108,75 (8)	17,6	180	1661	9297	0,75	0,6450
13	108,75 (1,5)	36,25 (8)	16,4	742	1934	9452	0,95	0,6330
14	108,75 (1,5)	36,25 (8)	17,7	186	1947	9548	0,73	0,6600

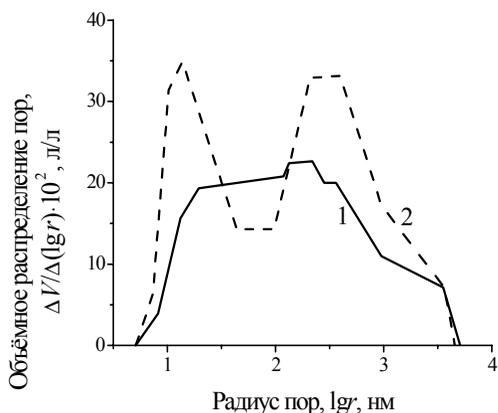


Рис. 4.3. Дифференциальное распределение пор по радиусам для образцов ванадиевого катализатора СВС. Время смешения (мин): 1 — 23; 2 — 14

ляционной, так и кристаллизационной структур закономерно снижаются. Уменьшение числа контактов между частицами даёт увеличение свободного объёма, то есть пористости.

В работе [290] указывается на то, что использование разных смесителей, обладающих различной интенсивностью нагружения, даёт гранулы с различной пористой структурой. Это объясняется прежде всего тем, что на стадии смешения под воздействием разного по интенсивности механического импульса происходит не только разрушение коагуляционной структуры, но и диспергирование твёрдой фазы, чему способствует наличие дисперсионной среды с добавками ПАВ. На пористую структуру гранул оказывает также и время смешения. Так, увеличение продолжительности перемешивания приводит к тому, что

уменьшается объём пор с радиусом порядка 100 нм (рис. 4.3). В итоге система становится бипористой, и в ней преобладают как микропоры с эффективным ра-

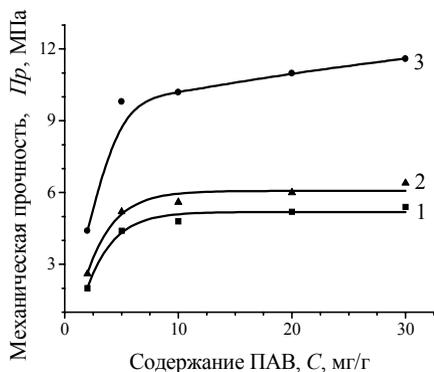


Рис. 4.4. Влияние содержания полимеров на механическую прочность гранул серопоглотителя на основе ZnO. Тип ПАВ: 1 — полиэтиленгликоза; 2 — карбоксиметилцеллолоза; 3 — поливиниловый спирт

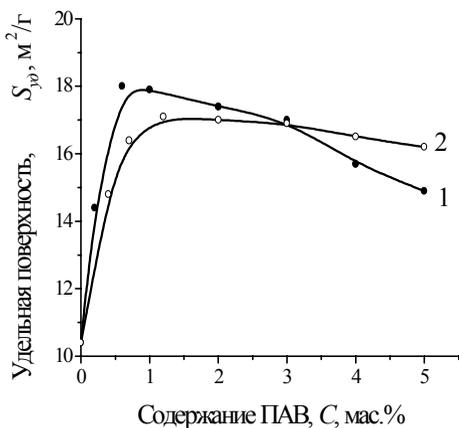


Рис. 4.5. Влияние содержания полимеров на удельную поверхность гранул серопоглотителя на основе ZnO. Тип ПАВ: 1 — карбоксиметилцеллюлоза; 2 — поливиниловый спирт

диусом 10...20 нм, так и широкие транспортные поры (эффективный радиус более 300 нм). Подходящая пористая структура весьма благоприятна для работы катализатора [287].

Наиболее сильное влияние как на реологические свойства формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов, так и на структурно-механические свойства готовых изделий оказывает состав системы. Это касается таких вопросов, как использование исходного сырья, обладающего тем или иным химическим и кристаллическим составом, условия предварительной обработки (тип измельчающего устройства, температура, время обработки и т.п.), использование ПАВ и способы их введения.

Концентрация и тип ПАВ, находящихся в дисперсионной среде, оказывают сильное влияние на механическую прочность и удельную поверхность экструдированных изделий. Так, в работе [40] на примере формовочных масс для получения поглотителей на основе ZnO показано, что изменение содержания полимера в дисперсионной среде до 15...20 мг/г вызывает рост прочности гранул (рис. 4.4). Причём максимальная прочность обеспечивается тогда, когда сплошная фаза представляет собой раствор ПАВ с концентрацией около 5 мас.%. Расчёты показывают, что при такой механической прочности сорбент содержит около 1,5...2,0 мас.% ПАВ. Сопоставляя эту величину с данными адсорбционных исследований (см. рис. 3.70), нетрудно заметить, что такое количество ПАВ близко к максимальной величине адсорбции. Следовательно, максимум механической прочности экструдата будет наблюдаться при полном покрытии частиц твёрдой фазы адсорбционным слоем полимера. Отметим, что большие количества полимерного адсорбата в экструдате (в данном случае поливинилового спирта) позволяют получить более высокую механическую прочность гранул.

Если дисперсионная среда представляет собой раствор карбоксиметилцеллюлозы или поливинилового спирта с концентрацией 0,5...0,2 мас.%, то наблюдается увеличение удельной

Таблица 4.2

Структурные характеристики образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками желатины, полученных в лабораторных условиях [162]

Доза желатины, мл/100 мл пульпы	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Эффективный радиус пор, r , А
0	290	30
2	440	20
7	444	20
15	447	20
21	477	25
24	448	20
35	449	20

поверхности формованного оксида цинка с 12 до 18 м²/г (рис. 4.5). При содержании ПАВ выше 2 мас.% удельная поверхность не превышает 13...14 м²/г. Это происходит вследствие образования пространственной структуры полимера в растворе, препятствующей диспергированию и смешению.

На влияние количества ПАВ на свойства гранул указывается также и в работе [162]. Для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с увеличением количества введенного ПАВ также наблюдается экстремальная зависимость удельной поверхности и величины эффективного радиуса пор (табл. 4.2). Кроме того, отмечается, что на свойства гранул влияет и оборудование, на котором они получены. В частности, это касается такой характеристики, как распределение пор по размерам (рис. 4.6). Видно, что образцы, полученные на лабораторной установке, имеют преобладающие поры меньшего радиуса, чем образцы, сформованные в промышленных условиях.

Особый интерес имеют данные, представленные в таблице 4.3, которые иллюстрируют влияние типа ПАВ на структурно-механические свойства гранул носителя катализатора на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Видно, что использование добавки парафина на стадии экструзии при прочих равных условиях позволяет получить гранулы, имеющие самую высокую механическую прочность и при этом самую высокую пористость (как открытую, так и закрытую). Добавка же поливинилового спирта, напротив, даёт минимальную прочность при минимальной пористости. Казалось бы, что эти данные противоречат результатам, полученным в работах [288, 289]. Здесь следует принять во внимание тот факт, что М.А. Кипнис для изменения пористости использовал порообразователь, который практически не взаимодействовал с частицами твёрдой фазы. Применение же ПАВ на стадии приготовления формовочной массы, как неоднократно отмечалось в предыдущих главах, весьма существенно меняет характер и свойства коагуляционных контактов между частицами дисперсной фазы, которые на последующих стадиях

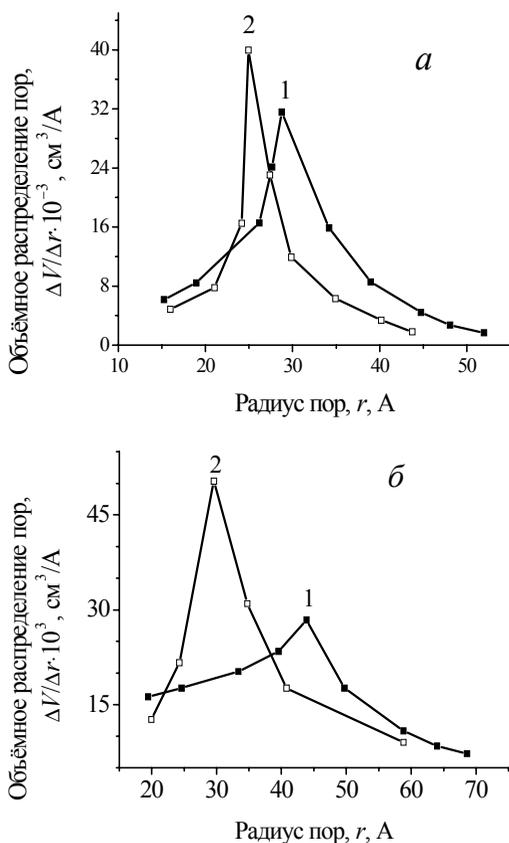


Рис. 4.6. Кривые распределения объёма пор по эффективным радиусам для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного в лаборатории (а) и на промышленной установке (б): 1 — без добавок; 2 — с добавкой желатин

обработки переходят в кристаллизационные. Причём как это следует из данных таблицы 4.3, эти изменения настолько существенны, что они проявляются даже после прокаливания при высокой температуре 1200 °С.

Для исследования свойств поглотителей на основе соединений алюминия были приготовлены образцы по

двум вариантам: кислотному с использованием растворов HNO_3 и бескислотному со связующим-пластификатором поливиниловым спиртом, который вводился в виде раствора [153, 154]. Установлено, что снижение концентраций азотной кислоты с 30 до 2 мас.% вызывает существенный рост механической прочности и удельной поверхности образцов поглотителя (табл. 4.4). Интересен и тот факт, что при малых (менее 10 мас.%) концентрациях кислоты крепость гранул как после сушки, так и после прокаливания остается практически постоянной. Это связано с тем, что при высоких концентрациях HNO_3 образуется большое количество основных нитратов алюминия, которые при прокаливании бурно разлагаются. Этот процесс совместно с дегидратацией гидрагиллита сопровождается значительной перестройкой кристаллической структуры и, как следствие, объемной усадкой. По

Таблица. 4.3

Свойства экструдированных гранул носителей на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после прокаливания при 1200 °С. (Формовочная масса готовилась пептизацией азотной кислотой глинозёма, активированного совместно с ПАВ)

Тип ПАВ на стадии экструзии	Механическая прочность, P_p , МПа	Кажущаяся плотность, $\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	Пористость, ϵ , об. %	Водопоглощение, W , мас. %
Парафин	50	0,9...1,1	45...50	23...25
Канифоль	48	0,9...1,1	42...46	21...23
Поливиниловый спирт	43	1,0...1,2	38...40	19...21
Стеариновая кислота	43	0,9...1,1	41...43	22...24
Дибутилсебацинат	47	0,9...1,1	43...47	22...24

этим причинам фазовые контакты между частицами твердой фазы, которые определяют прочность всей гранулы, не успевают образовываться в достаточном количестве, что и приводит к резкому разупрочнению прокаленных при 300 °С гранул.

В бескислотном способе приготовления формовочных масс варьировалась температура прокаливания активированного гидроксида алюминия [153, 154]. Установлено, что с повышением температуры предварительной обработки существенно возрастают прочностные характеристики гранул (табл. 4.4). Таким образом, уменьшение содержания гидроксида в результате его термической дегидратации с образованием активного оксида алюминия благоприятно сказывается на улучшении прочности гранул. Наиболее высокая удельная поверхность поглотителя в бескислотных способах достигается в том случае, когда гидраргиллит прокаливается при 300 °С. Однако значительное улучшение реологических свойств массы достигается при прокаливании активированного гидроксида алюминия при 550 °С, что позволяет отдать предпочтение именно этому режиму предварительной термической обработки.

Введение в формовочную массу на основе ZnO оксида магния приводит к тому, что на зависимости механической прочности от состава сорбента наблюдается ярко выраженный максимум (рис. 4.7). Появление максимума связано с тем, что при гидратации системы ZnO – MgO – H₂O образуется химическое соединение ZnO·nMgO·mH₂O, что и придаёт гранулам повышенную механическую прочность. Эти ре-

Таблица 4.4

Эксплуатационные характеристики образцов поглотителя на основе Al_2O_3

№ п/п	Связующее	Концентрация, $C, \text{ мас.}\%$	Температура прокалки, $t, ^\circ\text{C}$	Прочность, $Pr, \text{ МПа}$		Пористость, $\epsilon, \text{ об.}\%$		Удельная поверхность, $S_{yob}, \text{ м}^2/\text{г}$	
				после сушки $120 ^\circ\text{C}$	после прокалки $300 ^\circ\text{C}$	после сушки $120 ^\circ\text{C}$	после прокалки $300 ^\circ\text{C}$	после сушки $120 ^\circ\text{C}$	после прокалки $300 ^\circ\text{C}$
1	HNO_3	2	120	20	20	48	54	6	101
2	- "-	10	- "-	11	10	48	56	6	109
3	- "-	20	- "-	9	4	48	60	7	77
4	- "-	30	- "-	3	<1	48	60	7	46
5	ПВС	5	120	16	<1	49	53	6	107
6	- "-	- "-	300	11	4	50	58	286	229
7	- "-	- "-	550	26	12	59	68	212	187

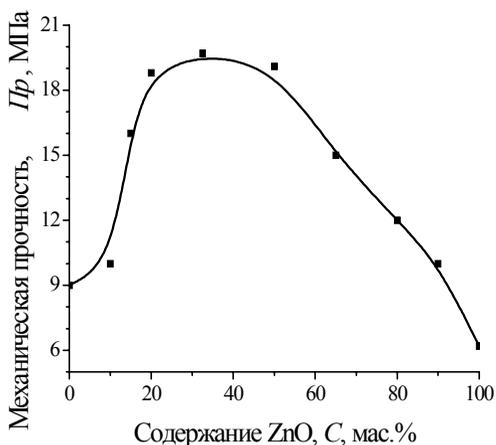


Рис. 4.7. Зависимость механической прочности системы MgO – ZnO от состава

зультаты согласуются с данными работы [279]. Результаты термогравиметрических исследований показывают, что степень гидратации оксида магния уменьшается с увеличением добавки оксида цинка. Для системы, содержащей

10 мас.% ZnO, степень гидратации составляет 84 %, а для системы, содержащей 50 мас.% ZnO — 70 %. Обнаружено появление в процессе гидратации соединения $ZnO \cdot 4MgO \cdot 2H_2O$. Кроме того, после механической обработки в вибромельнице смеси ZnO – MgO (массовое соотношение 1:1) с последующей гидратацией в воде на рентгенограммах присутствуют рефлексы, нехарактерные для индивидуальных оксидов [40]. Именно по этой причине зависимость механической прочности системы имеет экстремум в области содержания оксида цинка 20...50 мас. %.

Испытания физико-химических характеристик образцов, полученных различными способами, показали, что введение оксида магния в систему ZnO – раствор поливинилового спирта позволяет увеличить механическую прочность гранул с 10 до 14 МПа (табл. 4.5).

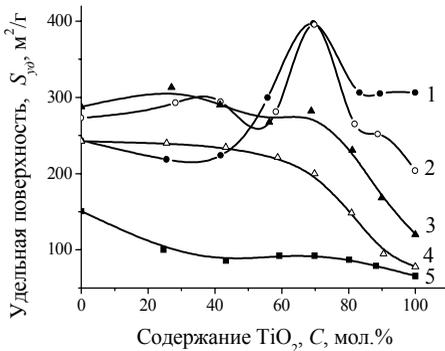
Особо следует остановиться на добавке оксида алюминия. Эта добавка незначительно (до 12 МПа) повышает механическую прочность гранул (табл. 4.5) и более чем в 2 раза (с 32 до 76 %) активность поглотителя, установленную по степени превращения этилмеркаптана в H_2S и углеводороды [7, 291-293]. Сравнение пористой структуры поглотителей, полученных в формованном виде, с таблетированным поглотителем ГИАП-10 показывает, что последний имеет монодисперсную пористую структуру с преимущественным радиусом пор 3...30 нм. Экструдированные образцы имеют полидисперсную структуру. Наряду с мелкими порами до 50 нм у них имеются крупные транспортные поры радиусом 150...500 нм. За счёт появления крупных пор общая пористость поглотителя возрастает на 20...25 %, что в свою очередь вызывает увеличение статической сероёмкости с 22 до 26...29 % [40, 294-296].

Таблица 4.5

Характеристика поглотителей сернистых соединений

Наименование	Состав, мас. %			Механическая прочность, $\sigma_{пр}$, МПа	Пористость, ϵ , об. %	Доля крупных пор более 100 нм, %
	ZnO	MgO	Al ₂ O ₃			
Таблетированный	100	—	—	16,0	35...38	—
Экструдированный	100	—	—	10,0	58	20
Экструдированный	95	5	—	14,0	59	22
Экструдированный	90	—	10	12,0	60	24

В работе [162] представлены данные по изменению удельной поверхности системы Al₂O₃ – TiO₂ в зависимости от температуры прокаливания и соотношения компонентов. Хорошо видно (рис. 4.8), что с увеличением температуры удельная поверхность образцов уменьшается, что легко объясняется процессами спекания. На всех зависимостях отмечается максимум значения удельной поверхности, который приходится на содержание TiO₂ порядка 70 мол.%, а также наблюдается минимум в интервале 40...60 мол.% диоксида титана. В этой системе роль защитного компонента принадлежит Al₂O₃, который тормозит кристаллизацию TiO₂. Если содержание диоксида титана не превышает 40...43 мол.%, то в формировании пористой структуры преобладающее влияние имеет оксид алюминия. При содержании в смеси TiO₂ более 60 мол.% характер пористости и сорбционных свойств определяется диоксидом титана.



Эффект взаимной защиты от кристаллизации наблюдается при содержании TiO₂ ≈ 70 мол.%, что и отвечает максимуму на всех кривых (рис. 4.8).

Рис. 4.8. Зависимость удельной поверхности образцов Al₂O₃ – TiO₂ от соотношения исходных компонентов. Температура прокаливания, °С: 1 — не прокаленный; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 800

Появление же минимума можно приписать образованию титаната алюминия*.

В таблице 4.6 представлено влияние Al_2O_3 и SiO_2 на структурно-механические свойства экструдированных гранул из малоступкинской глины. Из представленных данных видно, что использование оксида алюминия приводит к снижению механической прочности экструдатов, но позволяет увеличить их открытую пористость и, соответственно, удельную поверхность образцов. Введение же в состав системы оксида алюминия даёт противоположный результат: увеличение механической прочности при снижении значений водопоглощения и удельной поверхности. Эти явления можно объяснить следующим. При температуре прокаливания $700\text{ }^\circ\text{C}$ SiO_2 «размягчается» и становится более подвижным, в результате чего образуется стеклофаза, которая имеет крайне низкую удельную поверхность, но позволяет увеличить прочность гранул. Оксид алюминия при этих температурах спекаться не может** (что и объясняет понижение механической прочности), но продолжает сохранять достаточно высокую пористость. Таким образом, варьируя типом добавки можно довольно легко регулировать структурно-механические свойства изделий, основу которых составляют природные алюмосиликаты.

Большой практический интерес представляет сорбент на основе цеолитов и глин. Необходимость введения глин в состав цеолитных сорбентов подробно обсуждалась в разделе 3.4. Как показывают экспериментальные данные (табл. 4.7), при увеличении содержания цеолита NaA в экструдированном сорбенте наблюдается экстремальный харак-

Таблица 4.6

Свойства экструдированных гранул из малоступкинской глины с различными ингредиентами после прокаливания при $700\text{ }^\circ\text{C}$

Ингредиент	Механическая прочность, Pr , МПа	Водопоглощение, W , мас. %	Удельная поверхность, $S_{уд}$, m^2/g
—	21	5	5
Al_2O_3 , 20 мас. %	19	24	7
Al_2O_3 , 40 мас. %	18	28	8
Al_2O_3 , 60 мас. %	14	33	10
SiO_2 , 40 мас. %	21	15	5
SiO_2 , 20 мас. %	27	12	4
SiO_2 , 60 мас. %	28	8	4

* Система $Al_2O_3 - TiO_2$ в работе [162] получена совместным осаждением бемита и анатаза.

** Более подробно о процессах термообработки Al_2O_3 речь пойдёт ниже.

Таблица 4.7

Свойства сорбента на основе алюмосиликатов после прокаливании при 600 °С

Состав образца, мас. %		Механическая прочность, P_p , МПа	Водопоглощение, W , мас. %	Пористость, ϵ , об. %
малоступкинская глина	цеолит NaA			
100	—	3,9	8,6	27,7
70	30	18,6	13,2	30,7
50	50	33,4	15,9	35,8
30	70	11,5	21,6	39,7

тер зависимости механической прочности гранул. Максимум значения прочности приходится на состав сорбента с примерно одинаковым содержанием цеолита и глины. Вместе с тем, увеличение содержания цеолита NaA приводит к весьма существенному росту как общей, так и отрытой пористости сорбента. Следовательно, на процесс формирования кристаллизационных связей между частицами твёрдой фазы, определяющих общую механическую прочность изделия, оказывает влияние взаимодействие между каолинитом, оксидом кремния (основные компоненты глины) и цеолитом NaA. В то же время пористую структуру сорбента в основном определяет цеолит. Другими словами, глина здесь выступает в роли связующего агента.

Сорбенты на основе соединений кальция отличаются низкой прочностью, что создаёт дополнительные проблемы при их эксплуатации [154, 231, 232, 297]. Для повышения механической прочности кальциевых сорбентов предложено вводить в их состав гидраргиллит [129, 154, 232]. Повышение механической прочности при введении $Al(OH)_3$ обусловлено тем, что при совместном диспергировании соединений кальция и гидроксида алюминия происходит их механохимическое взаимодействие [233, 238], и вновь образующиеся соединения упрочняют каркас гранулы.

Однако здесь необходимо отметить следующий момент. Чем интенсивнее идёт химическое взаимодействие между соединениями кальция и алюминия (система $CaO - Al(OH)_3$), тем ниже механическая прочность, но выше пористость гранул (табл. 4.8). При минимальном химическом взаимодействии (система $Ca(OH)_2 - Al(OH)_3$), напротив, наблюдается максимальная прочность. Это объясняется тем, что образующиеся при механохимическом синтезе гидроалюминаты кальция, хотя и дают более прочные кристаллизационные связи между частицами, но вместе с тем «разрыхляют» структуру гранулы, уменьшая тем самым количество контактов частиц твёрдой фазы.

Как указывалось выше, соединения кальция обладают более высокой хемосорбционной способностью по сравнению с соединениями алюминия. Но гидроксид алюминия позволяет существенно улучшить

Таблица 4.8

Характеристики сорбентов на основе соединений кальция

Система	Механическая прочность, Pr , МПа	Пористость, ϵ , об.%
CaCO_3	3,7	45
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,8	44
$\text{CaO} - \text{Al}(\text{OH})_3$ (мольное соотношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$)	3,9	70
$\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}(\text{OH})_3$ (мольное соотношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$)	6,3	61
$\text{CaCO}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$ (мольное соотношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$)	10,0	64

как формовочные свойства системы (см. раздел 3.2), так и прочностные характеристики поглотителя. Поэтому в работах [129, 154, 298] была проведена оптимизация состава алюмокальцевого сорбента. Известь содержала ~ 70 мас.% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, остальное карбонат кальция и примеси; варьировалось содержание гидроксида алюминия. Как показывают экспериментальные данные (табл. 4.9), с увеличением содержания гидроксида алюминия выше 20 мас.% прочность и пористость сорбентов остаются примерно на одном уровне. В то же время существенно уменьшается индукционный период и степень насыщения (как индикатор активности). Таким образом, оптимальное содержание гидроксида алюминия составляет порядка 20 мас.%. В этом случае обеспечиваются как высокая прочность гранул, так и хорошая сорбционная способность. Кроме того, формовочные свойства массы позволяют экструдировать сорбент сложной геометрической формы (см. раздел 3.2).

Цементсодержащие носители катализаторов следует выделить особо. Это связано с тем, что структурно-механические свойства этих гранул зависят от очень многих факторов, определяющих характер гидратации цементной составляющей: время процесса, температура, гидратационная среда и т.д. [41, 55, 198-206, 221, 225, 227, 255].

Исследование механической прочности цементсодержащих носителей и катализаторов [40, 41] показало существенную зависимость от степени гидратации талюма, достигнутой в момент формирования гранул (рис. 4.9). Максимум прочности приходится на интервал значений a , составляющий 15...40 мас.% [299]. Причём данное положение справедливо как для нанесённых, так и для смешанных каталитических систем, полученных по аналогии с катализатором ГИАП-16. Причину подобной экстремальной зависимости мы видим в резком ухудшении формовочных свойств массы в случае выхода её из оптимального интервала степеней гидратации, который был определён в разделе 3.2, а также в необходимости сохранения вязущей силы цемента для допол-

Таблица 4.9

Характеристики алюмокальциевых сорбентов

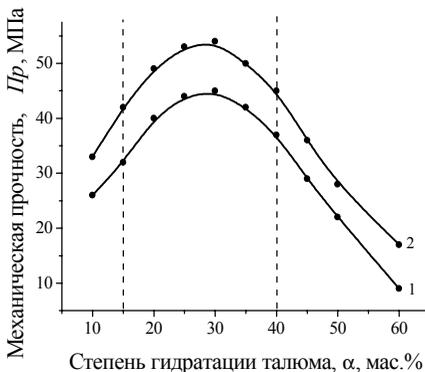
Содержание $Al(OH)_3$, C , мас. %	Индукционный период*, $\tau_{инд}$, мин	Механическая прочность, Pr , МПа	Пористость, ϵ , об. %	Степень насыщения**, α , %
—	>120	3,7	45	35
10	>120	8,3	52	28
20	35	12,9	54	25
30	25	10,1	60	23
50	5	11,1	56	19

* Индукционный период определялся как время начала образования кристаллизационных связей по зависимостям пластической прочности от времени вылеживания массы.

** Определялось как количество поглощенного SO_2 к теоретически возможному при следующих условиях: содержание SO_2 1 об. % (остальное воздух), температура $500^\circ C$, объёмная скорость 10 ч^{-1} .

нительного упрочения гранул на последующей за формовкой стадии гидротермального твердения.

В ходе исследований отмечена также и сильная зависимость прочности экструдированных цеменсодержащих гранул от температуры предварительной гидротермальной обработки [41]. Если прочность формованных высушенных гранул колеблется от 10 до 20...25 МПа при варьировании температуры предварительной гидратации от 10 до $50^\circ C$, то после проведения стадии гидротермального твердения предел колебания прочности существенно расширяется и составляет 22...55 МПа (рис. 4.10). Максимум прочности находится в интервале $40...60^\circ C$ и связан, на наш взгляд, с высокой формуемостью массы, а именно, с явным преобладанием в массе тиксотропно восстанавли-



ваемых коагуляционных контактов. Увеличение относительной доли кристаллизационных контактов в формовочной массе в случае продолжительной низкотемпературной

Рис. 4.9. Зависимости механической прочности экструдированных цеменсодержащих катализаторов от степени гидратации талюма на стадии формования: 1 — катализатор смешанного типа; 2 — нанесённый катализатор

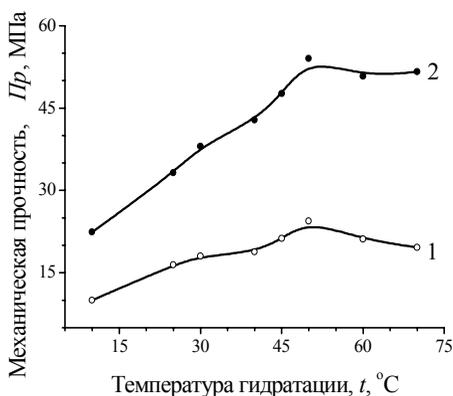


Рис. 4.10. Зависимость механической прочности экструдированного катализатора на основе Al_2O_3 и талюма от температуры предварительной гидратационной обработки. Степень гидратации талюма 25 мас.%. Технологические стадии: 1 — сушка при 120 °C; 2 — гидротермальная обработка

обработки соответствует падению механической прочности получаемых гранул. Об-

разование кристаллизационных контактов на ранних стадиях приготовления катализаторов ведёт к их хрупкому разрушению при проведении последующих технологических операций, в частности, экструзии.

Некоторое падение прочности при повышении температуры предварительной гидратации выше 60 °C обуславливается весьма быстрым ходом гидратационных процессов и связанной с этим трудностью вхождения в оптимальный интервал степеней гидратации.

На основании экспериментальных данных по кинетике гидратации цементной составляющей определена зависимость продолжительности гидратационной обработки от температуры ведения данной технологической операции [41, 225]. Температурный интервал 40...60 °C, обеспечивающий наибольшую прочность получаемых гранул, соответствует продолжительности гидратации 7...30 мин. Причём длительность обработки 20...30 мин была определена как величина предельно допустимого времени гидратации, превышение которого ведёт к ухудшению реологических свойств формовочных масс (см. раздел. 3.2).

Использование при производстве катализаторов конверсии углеводородов высокоглинозёмистого алюминатного цемента талюм предполагает проведение дополнительной технологической операции — гидротермального твердения гранул. Основная цель данной операции заключается в дополнительном упрочении сформованных цементсодержащих гранул за счёт увеличения полноты гидратации цемента (увеличение числа прочных кристаллизационных контактов между структурными элементами) и самозалечивание возникших во время экструзии дефектов.

Следует также отметить, что стадия гидротермального твердения довольно широко используется в технологии различных таблетированных цементсодержащих катализаторов [196, 212, 213, 215, 216, 218],

в частности, при приготовлении катализатора ГИАП-16 и его аналогов [3, 240]. Однако ввиду низкой пористости гранул (не выше 30...35 об.%) длительность этой стадии составляет не менее 4 часов.

Исследования стадии гидротермальной обработки (ГТО) экструдированных цементсодержащих носителей показало (рис. 4.11), что существенный прирост степени гидратации цементной связки приходится на первые 2 часа. Степень гидратации при этом увеличивается с 30 до 70 мас.%, а механическая прочность — с 15 до 50 МПа, то есть более чем в 3 раза. Увеличение длительности ГТО свыше 2 часов хоть и приводит к дальнейшему повышению степени гидратации талюма, но уже практически мало сказывается на прочности гранул. Таким образом, длительность стадии гидротермального твердения цементсодержащих носителей и катализаторов при переходе к экструзионному формованию последних может быть сокращена приблизительно в 2 раза.

Существенный прирост прочности цементсодержащих систем имеет место в случае проведения стадии ГТО не как традиционно принято в воде, а в водных растворах добавок-регуляторов фазового состава [41, 55]. Наибольший прирост прочности наблюдается при концентрации добавки порядка 10...15 мас.% (рис. 4.12). Механическая прочность гранул при этом повышается с 50 МПа в случае проведения ГТО в воде (при 50 %-м содержании связки) до 65, 70 и 80 МПа при обработке в водных растворах этанола, ацетона и изопропанола соответственно.

Причину столь заметного прироста прочности мы видим в замедлении перекристаллизации первичных гексагональных гидроалюминатов кальция во вторичный гидроалюминат C_3AH_6 . Примечательно

также и то, что использование 10...15 %-х растворов добавок-регуляторов фазового состава практически не сказывается на ско-

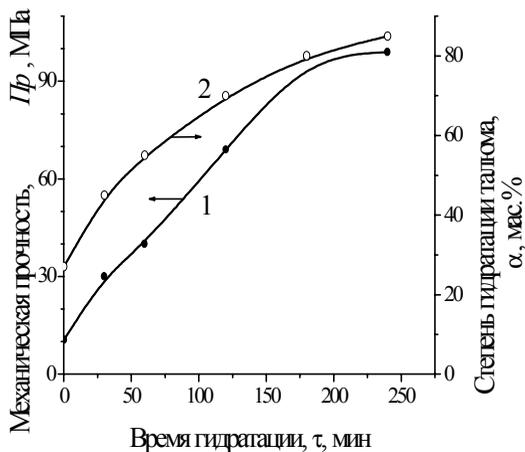


Рис. 4.11. Кинетика гидротермального твердения экструдированного цементсодержащего носителя. 1 — кривая гидратации талюма; 2 — кривая нарастания механической прочности

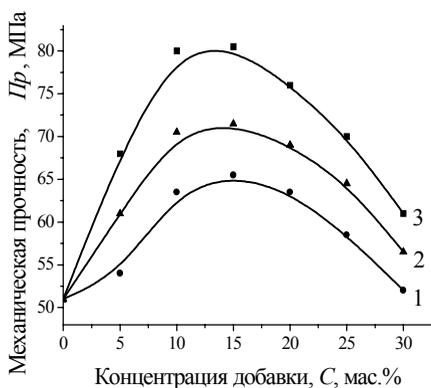


Рис. 4.12. Влияние состава гидратационной среды на стадии гидротермальной обработки на механическую прочность экструдированного цементсодержащего катализатора. Добавка: 1 — этанол; 2 — ацетон; 3 — изопропанол

рости гидратации алюминатного цемента, тем самым, позволяя и в данном случае существенно сократить длительность гидротермальной обработки в

сравнении с традиционной технологией ГИАП-16.

Механическая прочность и пористость экструдированных гранул при прочих равных условиях зависят от влажности формовочной массы или от содержания дисперсионной среды. Естественно, что чем больше влаги будет содержаться в формовочной массе, тем меньше будет объёмная концентрация твёрдых частиц. При сушке и прокаливании дисперсионная среда полностью удалится, на её месте останутся полости, иначе, поры. С другой стороны, снижение объёмного содержания дисперсионной фазы неизбежно приведёт к уменьшению числа контактов между твёрдыми частицами. Это, соответственно, даст падение прочности сформованного изделия. Таким образом, здесь необходим поиск компромиссного решения при выборе оптимального содержания сплошной фазы в формовочной массе.

В разделе 2.2 была показана однозначная взаимосвязь между влажностью формовочной массы φ и её пластической прочностью P_m . Отметим, что затраты времени на определение P_m гораздо меньше, чем на определение φ . В работе [40] были изучены зависимости механической прочности и общей пористости серопоглотителя от пластической прочности формовочной массы, подаваемой на экструзию. Экспериментальные данные показывают (рис. 4.13), что эти зависимости антибатны. Максимальное изменение механической прочности и общей пористости заканчивается при достижении массой величины P_m значения $(0,1 \dots 1,0) \cdot 10^4$ Па. Поэтому в данном случае указанный интервал значений пластической прочности является оптимальным для получения прочного и пористого серопоглотителя. Важной особенностью является и то, что этот интервал совпадает с точкой перегиба на зависимости $P_m = f(\varphi)$ (см. рис. 2.8), характеризующей критическую концентрацию структурообразования. В оптимальных условиях в массе отсутствует избыточная, иммобилизованная влага, и в то же время её достаточно для полного развития гидратных оболочек,

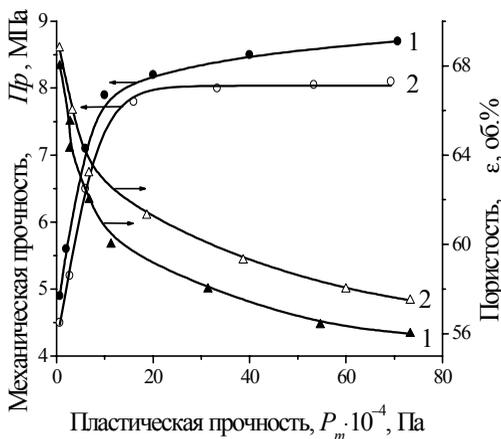


Рис. 4.13. Зависимости механической прочности и пористости серопоглотителя на основе ZnO от пластической прочности формовочной массы при экструзии. Добавки ПАВ в дисперсионную среду: 1 — карбоксиметилцеллюлоза; 2 — поливиниловый спирт

обеспечивающих хорошую формуемость. Именно благодаря этому прочность поглотителя, приго-

товленного из такой массы, составляет 8,0...8,5 МПа, а пористость 59...62 об.%. Как и следовало ожидать, поглотитель, полученный из массы с $P_m < 0,5 \cdot 10^4$ Па (то есть с избыточной влажностью), имеет пониженную механическую прочность (около 3 МПа) и высокую пористость (до 68 об.%). Напротив, увеличение пластической прочности массы сверх оптимального значения (то есть при недостатке дисперсионной среды) приводит к росту механической прочности при одновременном уменьшении пористости.

Аналогичные явления были обнаружены и для других систем, в частности, для формовочной массы катализатора СТК-1-5 [40].

В разделе 2.2 были представлены зависимости механической прочности ряда катализаторных масс от скорости экструзии (см. рис. 2.10). Как видно на этом рисунке, зависимость $Pr = f(v)$ имеет нелинейный и, более того, зачастую экстремальный характер. На рисунке 4.14 представлены изменения механической прочности и объёма пор сорбента на основе ZnO от критерия Вайсенберга We , который рассчитывался по уравнению (2.33)*. Представленные данные показывают, что значения механической прочности имеют максимум, а значения объёма пор — минимум. Причём все экстремумы приходятся на интервал значений We 200...300.

Антибатный характер рассматриваемых зависимостей вполне закономерен, о чём подробно говорилось выше. Более интересным представляется вопрос появления экстремумов. При расчёте We исполь-

* Использование критерия We позволяет объединить на одном графике данные, полученные как при разных скоростях экструзии, так и с различным диаметром фильеры. Кроме того, это число связывает условия экструзии и свойства формовочных масс.

зуется значение периода релаксации Θ , которое является отношением наибольшей пластической вязкости η_1 к предельному напряжению сдвига $P_{к1}$. То есть параметр Θ характеризует развитие пластических деформаций. При небольших значениях скорости экструзии, а соответственно, и критерия Вайсенберга (до 200) пластические деформации (которые, собственно, и определяют возможность течения как такового) успевают развиваться в полной мере, обеспечивая отсутствие разрывов сплошности. Более высокая скорость экструзии требует повышения напряжения формования (см. математические модели в разделе 2.1). Это естественным образом ведёт к уплотнению массы, что проявляется в уменьшении расстояния между частицами. Этот процесс и даёт увеличение механической прочности при снижении объёма пор сформованных гранул. При более высоких скоростях течения массы через фильеру процесс развития пластических деформаций не успевает завершиться, что в итоге и приводит к появлению дефектов, которые после выхода экструдата из канала фильеры (то есть при напряжении сдвига равном нулю) как бы «замораживаются». Результатом этого является падение механической прочности, но объём пор увеличивается. Таким образом, зная оптимальные значения критерия Вайсенберга We для данной формовочной массы, можно выбрать оптимальную скорость экструзии при заданной геометрии фильеры.

Ещё одной особенностью зависимостей объёма пор от критерия Вайсенберга является то, что скорость экструзии в гораздо большей степени влияет на изменение объёма открытых пор (рис. 4.14). Характер изменения объёма открытых пор во многом определяет изменение общей пористости. По всей вероятности, это связано с тем, что скорость течения формовочной массы в центре канала существенно выше, чем в пристеночном слое (см. раздел 2.2). Связывая это с процессом развития пластических деформаций, можно предположить, что дефектность структуры в центре гранулы, где скорость течения максимальная,

будет выше, чем на периферии. Пористость же периферийных участков определяет открытую пористость.

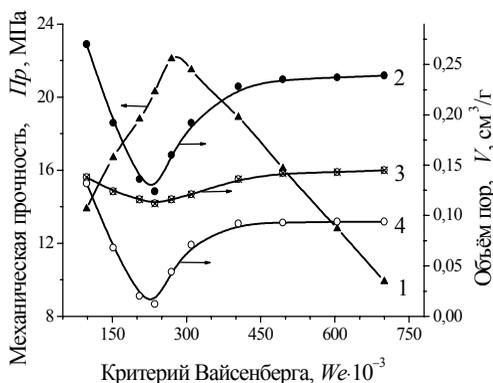


Рис. 4.14. Зависимости механической прочности и объёма пор от критерия Вайсенберга для образцов поглотителя на основе ZnO

В главе 1 был сделан вывод, что формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов могут быть классифицированы как твёрдообразные упруго-пластично-вязкие дисперсные системы. Так как процесс формования на промышленных экструдерах осуществляется в режиме близком к бингамовскому течению, то для получения бездефектных гранул формовочные массы должны обладать в том числе и высокими значениями динамической пластичности Pc_2 .

При повышении давления экструзии значения P_0 (см. рис. 1.6) степень разрушенности коагуляционной структуры достигает такого критического значения, что деформация сдвига распространяется по всему сечению массы, происходит срез и скольжение слоёв друг относительно друга. Данный режим формования ведёт к получению малопрочных гранул, содержащих внутренние дефекты. Наибольшее разупрочнение формованных гранул (порядка 36 отн.%) из образцов, представленных на рисунке 4.15, наблюдается при использовании массы, полученной по технологии ГИАП-3 (обр. 1). Разупрочнение контактных масс, полученных с использованием раствора поливинилового спирта или 10 %-й добавки гидроксида алюминия, составляет 13 и 6 отн.% соответственно [41]. Причинами столь сильной зависимости прочности получаемых гранул от давления экструзии и, соответственно, от сдвиговых напряжений формования для систем ГИАП-3 является, по нашему мнению, малая пластичность массы и недостаточное развитие тиксотропных свойств (табл. 4.10). Таким образом, особенностью приготовления катализаторов конверсии углеводородов по технологии ГИАП-3 является необходимость в тщательном контроле за процессом экструзии: превышение давления экструзии свыше 2...4 МПа может привести к получению малопрочных бракованных гранул. В отличие от этого, свойства образцов 2 и 3 (рис. 4.15 и табл. 4.10) позволяют проводить формовку в более широком интервале давлений вплоть до

Таблица 4.10

Свойства формовочных масс на основе глинозёма
(номера образцов соответствуют рис. 4.15)

№ обр	Дисперсионная среда	Количество $Al(OH)_3$, С, мас.%	Условный динамический предел текучести, P_{k2} , кПа	Динамическая пластичность, Pc_2 , $с^{-1}$
1	20 %-ая азотная кислота	—	230	1060
2	5 %-ый раствор ПВС	—	180	1570
3	3 %-ая азотная кислота	10	100	2950

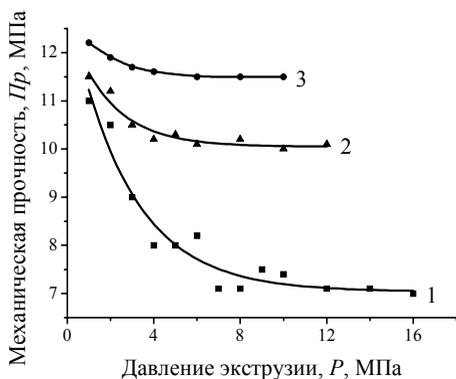


Рис. 4.15. Зависимость механической прочности сформованных гранул на основе Al_2O_3 от давления экструзии. Способы приготовления образцов: 1 — пептизирование 20 %-й азотной кислотой; 2 — использование 5 %-го раствора поливинилового спирта; 3 — использование 10 мас.% $Al(OH)_3$ и пептизация 3 %-й азотной кислотой

8...10 МПа и, при необходимости, варьировать производительность применяемых экструдеров.

Исследование цементсодержащих систем в области разрушенных структур на капиллярном вискозиметре (см. рис. 3.41, табл. 3.26) показало, что несмотря на относительно низкий условный динамический предел текучести P_{k2} (140...180 кПа) массы с цементной связкой, в сравнении с бесцементными глинозёмсодержащими системами, обладают повышенной пластической вязкостью η_2 (150...240 Па·с) и пониженной динамической пластичностью Ps_2 (730...900 с⁻¹) [41]. Именно этим объясняется сильная зависимость механической прочности сформованных гранул от давления экструзии (рис. 4.16). При превышении условного динамического предела

текучести разрушение получаемых

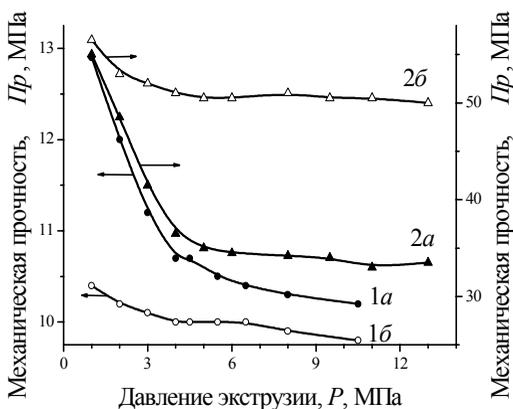


Рис. 4.16. Зависимость механической прочности формованных цементсодержащих гранул от давления экструзии. Содержание талюма, мас. %: 1а, б — 25; 2а, б — 50. Стадии технологической обработки: 1а, 2а — сушка при 120 °С; 2а, 2б — гидротермальное твердение

гранул достигает 20...30 отн.%. Однако после проведения стадии гидротермальной обработки механическая прочность выравнивается, и колебания последней уже не превышают 10 отн.%. Причина выравнивания прочности при гидротермальной обработке — в гидратационном залечивании структурных дефектов, обусловленных высокими напряжениями экструзионного формования.

Кроме собственно условий экструзии на свойства готового продукта влияет материал фильеры, а точнее его адгезионно-когезионное взаимодействие с формовочной массой [98]. Для оценки влияния этого фактора на производительность экструдера Q и давление формования $P_{пр}$, а также на эксплуатационные свойства готового изделия (каталитическую активность, механическую прочность, пористость и др.) использовали катализаторные массы ИК-1-6, СВБ и СВД влажностью 42, 36 и 30 мас.% соответственно.

Производительность экструдера (табл. 4.11) последовательно возрастает при замене фильер из композиционных материалов на основе полиэтилена фильерами из стали и композиционных материалов на основе полиметилметакрилата и фторопласта. Давление формования убывает практически в той же последовательности.

Увеличение давления формования, то есть развитие значительных механических напряжений в массе, находящейся в формирующем узле, при снижении производительности закономерно повышает плотность готовых гранул. Однако трещины, возникающие в объёме и в ряде случаев проявляющиеся на поверхности полуфабриката, отформованного с помощью фильер из композиционного материала на основе полиэтилена, видимо, являются основной причиной более низкой прочности гранул катализаторов, хотя усадка после термообработки и плотность гранул имеют по сравнению с гранулами, отформованными на фильерах из других материалов, наибольшие значения. Прочность гранул, отформованных с помощью других фильер, практически одинакова и на 10...20% выше, чем в случае композиционного материала на основе полиэтилена.

Высокая производительность и малое давление формования обеспечивают низкую плотность ($\rho = 1,07, 1,11$ и $1,23$ г/см³ у масс ИК-1-6, СВБ и СВД соответственно) и максимальную удельную поверхность при достаточно большой прочности гранул, отформованных с использованием фильеры на основе фторопласта.

Таким образом, замена материала фильеры позволяет в определённом интервале изменять производительность процесса формования и свойства ванадиевых серно-кислотных катализаторов. Для изготовления фильер целесообразно использовать материалы, имеющие малое адгезионное взаимодействие с дисперсионной средой формовочной массы. При подборе свойств массы и материала фильеры необходимо обеспечивать коэффициент внутреннего трения массы больше, чем коэффициент внешнего трения в паре масса – материал фильеры, то есть значение T должно быть близко к единице или больше его.

Для окончательного набора прочности в технологии катализаторов и сорбентов часто используется стадия прокаливания. На этой же ста-

Таблица 4.11
Влияние материала фильеры на условия экструзии и свойства серноокислотных катализаторов [98]

Масса	Основа композиционного материала	Отношение коэффициентов внутреннего и внешнего трения, T	Усилие формирования, $P_{пр}$, кН	Производительность экструдера, Q , кг/ч	Линейная усадка, $\Delta l/l$, %	Механическая прочность, P_p , кПа	Кажущаяся плотность, ρ , г/см ³	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г
ИК-1-6	Фторопласт	1,0	0,21	10,0	8,0	630	1,07	11,8
	Полиметилметакрилат	0,8	0,24	9,5	8,0	650	1,06	9,8
	Полиэтилен	0,6	0,27	8,8	8,1	610	1,08	10,2
	Сталь	0,6	0,25	9,5	8,1	680	1,06	9,4
СВБ	Фторопласт	1,2	0,75	11,5	4,7	550	1,11	9,6
	Полиметилметакрилат	0,8	0,83	9,5	4,9	590	1,15	7,9
	Полиэтилен	0,6	1,30	8,5	4,8	500	1,14	9,2
	Сталь	0,6	0,95	8,8	5,0	620	1,11	8,2
СВД	Фторопласт	1,0	0,85	9,0	4,0	1500	1,23	2,4
	Полиметилметакрилат	0,9	0,95	8,4	4,3	1500	1,23	2,1
	Полиэтилен	0,55	1,25	7,4	4,0	1380	1,22	2,1
	Сталь	0,55	1,10	8,0	4,0	1470	1,23	2,1

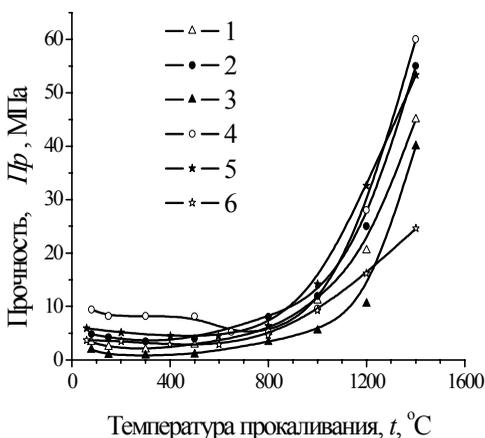


Рис. 4.17. Зависимость механической прочности гранул носителей от температуры прокаливании: 1 — глинозём, измельчённый совместно с сухим поливиниловым спиртом, и вода; 2 — глинозём, измельченный совместно с парафином, и азотная кислота; 3 — глинозём и раствор поливинилового спирта; 4 — природные глины, глинозём и вода; 5 — титанат алюминия и раствор поливинилового спирта; 6 — кордиерит и раствор диоксида

дии формируется окончательная пористая структура гранул. В работах [42, 92, 241] было исследовано влияние температуры прокаливании на механическую прочность носителей катализаторов для высокотемпературных процессов. Как видно из данных рисунка 4.17, с увеличением температуры механической обработки механическая прочность гранул в интервале до 800...900 °C уменьшается, а затем резко возрастает. Это связано с тем, что при относительно низких температурах прокаливании происходят процессы разрушения связей между частицами, которые образовались из коагуляционных контактов на стадии сушки, в результате протекания, например, дегидратации гидроксидного связующего. При дальнейшем повышении температуры начинаются процессы спекания, которые и обеспечивают высокую прочность.

На механическую прочность влияние оказывает также и фазовый состав исходного сырья. Анализ данных по прочности глинозёмсодержащего носителя (рис. 1.8, а) показывает значительную зависимость указанного параметра от фазового состава исходного глинозёма, так и от способа приготовления носителя [41]. В случае использования традиционной технологии ГИАП-3 при повышенном содержании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глинозёме (более 60 мас.%) имеет место резкое разупрочнение гранул, вызванное уменьшением количества образующейся при пептизации гидроксонитратной связки. Подобного недостатка лишены варианты технологии с использованием добавки гидраргиллита и поливинилового спирта, ввиду отдельного приготовления связующего. Примечателен, по нашему мнению, и тот факт, что в отличие от механической прочности линейная усадка экструдированных гранул мало зависит от варианта технологии приготовления образца, а определяется фа-

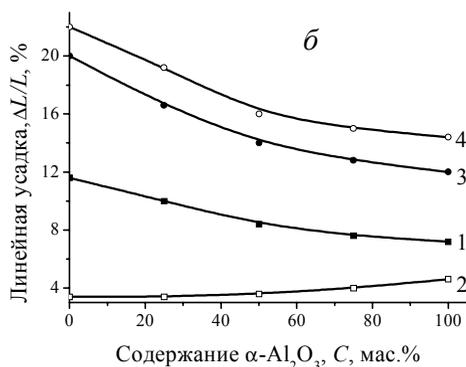
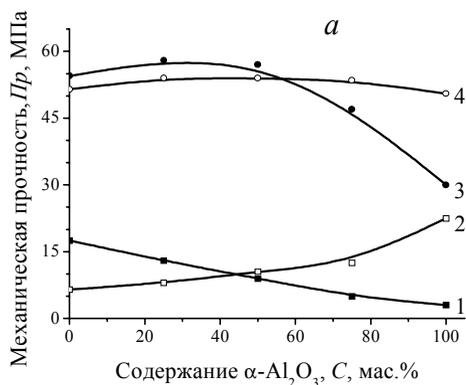


Рис. 4.18. Влияние содержания фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глинозёме на механическую прочность (а) и линейную усадку (б). Дисперсионная среда для приготовления формовочной массы: 1, 3 — азотная кислота; 2, 4 — раствор поливинилового спирта. 1, 2 — сушка при 120 °С; 3, 4 — прокаливание при 1475 °С

зовым составом сырья, увеличиваясь с повышением содержания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глинозёме (рис. 4.18, б).

В литературе можно встретить самые различные рассуждения о внешних проявлениях процесса спекания, о его сущности и закономерностях [162]. При спекании кристаллического пористого дисперсного тела происхо-

дит уменьшение его внешних размеров, уменьшение пористости и увеличение кажущейся плотности.

Сущность явления спекания [300] состоит в самопроизвольном заполнении веществом (в результате увеличения подвижности элементов решётки при достаточно высоких температурах) свободного пространства внутри зёрен и между ними. При этом происходит изменение полной и контактной площади поверхности зёрен, первая из них уменьшается, а вторая увеличивается. Рассматривая процесс спекания с общих позиций термодинамики, следует считать его движущей силой уменьшение термодинамического потенциала системы. Поскольку результирующая всех сил, действующая на любую поверхностную частицу, направлена внутрь тела, то она всегда имеет тенденцию к сокращению поверхности. Уменьшение суммарной поверхности зёрен в процессе спекания приводит к уменьшению поверхностной и, следовательно, полной энергии системы.

Движущая сила процесса спекания тем больше, чем больше поверхностная энергия дисперсного тела. Этим объясняется антибратность скорости спекания размеру частиц нагреваемого материала: мелкодисперсные порошки спекаются быстрее, чем крупнодисперсные. Так как внутренние поры кристалла образуют его внутреннюю поверхность, то процесс их зарастания также приводит к уменьшению термодинамического потенциала системы. Удельная поверхность поры обратно пропорциональна её радиусу, поэтому при наличии в теле пор разного размера движущая сила процесса зарастания мелких пор больше, чем крупных. В соответствии с этим мелкие поры зарастают с большей скоростью, чем крупные. При этом возможно уменьшение объёма мелких пор за счёт увеличения объёма крупных, поскольку это также приводит к уменьшению термодинамического потенциала системы. Последнее находится в соответствии с данными, приведёнными Г.К. Боресковым [287], отмечавшим, что прокаливание оксида алюминия выше 1000 °С вызывает наибольшее изменение в структуре тонкопористого образца.

При большой плотности пор процесс спекания, сопровождающийся уменьшением объёма пор, и процесс коалесценции (поверхность пор уменьшается при неизменном их объёме) оказываются энергетически целесообразными в равной степени [301]. Установлено [302], что на процесс спекания пористых тел оказывает влияние ряд факторов, в частности, наличие примесей. Очевидно, путём введения примесей можно добиться коалесцентного спекания, что представляет интерес для синтеза носителей катализаторов.

Рассмотрим, каким образом влияет температура прокаливания на пористость носителей катализаторов. На рисунке 4.19 представлены данные по изменению объёма пор для различных типов высокотемпературных носителей катализаторов. Для образца, приготовленного из природных глин с ростом температуры прокаливания наблюдается, как и следовало ожидать, уменьшение объёма пор (рис. 4.19, *а*). Причём снижение общей пористости происходит за счёт спекания открытых пор, в то время как объём закрытых пор остаётся приблизительно на одном уровне.

Иная картина наблюдается для образцов на основе кордиерита и титаната алюминия (рис. 4.19, *б*, *в*). Зависимости общего объёма пор и объёма открытых пор при повышении температуры прокаливания обнаруживают максимумы в интервале 400...600 °С. Для закрытых пор характерно достаточно резкое уменьшение их объёма при увеличении температуры обработки до тех же значений 400...600 °С. Характер изменения пористости при термической обработке гранул, полученных из глинозёма, ещё более интересен (рис. 4.19, *з*, *д*). Для открытых пор также обнаружен максимум в том же температурном интервале, а вот изменение объёма закрытых пор, в отличие от двух предыдущих образцов, имеет экстремальный характер с максимумом в области температур 200 °С. Всё это соответствующим образом отразилось и на общей пористости при повышении температуры прокаливания.

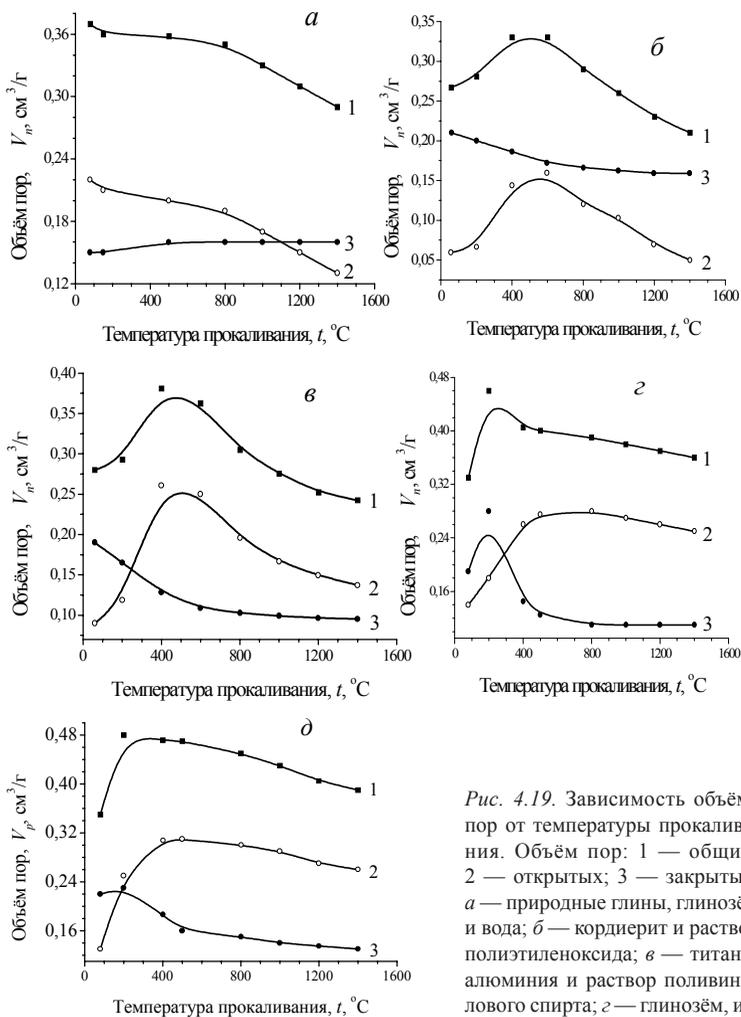


Рис. 4.19. Зависимость объёма пор от температуры прокалывания. Объём пор: 1 — общий; 2 — открытых; 3 — закрытых. а — природные глины, глинозём и вода; б — кордиерит и раствор полиэтиленоксида; в — титанат алюминия и раствор поливинилового спирта; г — глинозём, измельченный совместно с сухим поливиниловым спиртом, и вода; д — глинозём, измельченный совместно с парафином, и азотная кислота

Увеличение объёма открытых пор при снижении закрытой пористости в температурном интервале 400...600 °С связано, во-первых, с интенсивным разложением гидратных соединений, служивших коагуляционной связкой, во-вторых, с выгоранием органического связующего-пластификатора*, который использовался на стадии приготовления формовочных масс. В результате обоих процессов образуется газовая фаза, которая, удаляясь из закрытых пор, увеличивает открытую пористость. После завершения этих процессов спекание идёт уже по описанному выше механизму, направленному на снижение объёма пор. Появление максимума на зависимостях объёма закрытых пор от температуры для алюмооксидных образцов также связывается с процессами дегидратации гидроксида алюминия (см. рис. 3.27) и термолиза основных нитратов алюминия (см. рис. 3.21). На стадии приготовления формовочных масс на основе Al_2O_3 , как было отмечено в разделе 3.1, в зависимости от применяемой технологии образуются либо гидроксид алюминия, либо основные нитраты, интенсивное разложение которых происходит именно в указанном температурном интервале [303]. Однако температура ещё недостаточно высока, чтобы образовавшиеся при термолизе газы могли бы выйти на поверхность гранулы. Это и становится причиной увеличения объёма закрытых пор.

При анализе кинетики изменения удельной поверхности железохромового и алюмоцинкового катализаторов установлено [40], что увеличение удельной поверхности контактов вызвано не только диспергированием катализаторной массы, но и в значительной мере определяется топохимическими превращениями на стадии её термической обработки (рис. 4.20, *a*). Во время прокаливании образцов при температуре 400 °С в случае железохромового катализатора в первые 20 минут, а алюмоцинкового за 60 минут происходит увеличение удельной поверхности, вызванное в первом случае разложением хроматов железа, во втором — основных карбонатов и аммиачных комплексов цинка. Образовавшиеся в ходе топохимических реакций мелкокристаллические оксиды постепенно спекаются, вызывая уменьшение удельной поверхности и увеличение механической прочности [304, 305]. Процесс формирования катализаторов во времени можно разбить на 3 стадии: интенсивного развития удельной поверхности, стабильного состояния и стадию снижения удельной поверхности в результате спекания.

Указанные катализаторы обладают высокой термостабильностью поверхности (рис. 4.20, *b*). При нагревании до 600 °С удельная поверхность железохромового катализатора уменьшается незначительно, более заметно снижение удельной поверхности у бифункционального катализатора хемосорбента.

Вновь обратимся к цементсодержащим катализаторам. С целью

* При прокаливании, начиная с температур 200...300 °С, на поверхности гранул визуально наблюдалось образование свободного углерода, который при более высоких температурах в среде воздуха полностью выгорал.

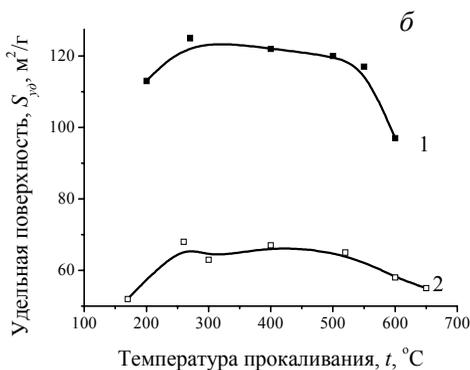
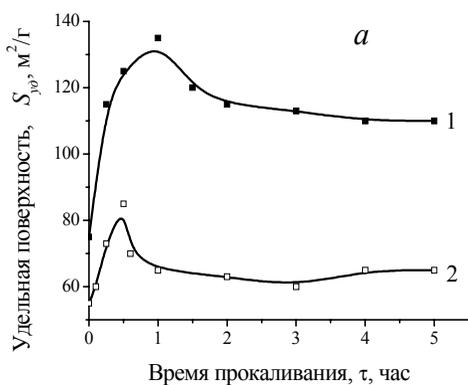


Рис. 4.20. Изменение удельной поверхности алюмоцинкового катализатора хемосорбента (1) и катализатора СТК-1-5 (2) в зависимости от времени прокаливания при 400 °C (а) и от температуры прокаливания (б)

окончательного набора прочности проводится стадия высокотемпературной прокали носителя при 1400...1500 °C до образования керамических связей между составляющими его частицами. На данной стадии в случае бесцементных глинозёмсодержащих носителей происходит замена коагуляционных контактов на высокопрочные фазовые, образующиеся при частичном спекании частиц оксида алюминия. В случае же цементсодержащих носителей имеет место замена кристаллизационных контактов, образовавшихся при гидратации цементной составляющей на фазовые «мостики» между частицами алюминатов кальция и оксида алюминия. В этом случае замена одного вида кристаллизационных связей на другой является необходимой в связи с тем, что температура работы контакта (не ниже 800 °C) значительно превышает допустимую температуру работы связки на основе алюминатных цементов (500...600 °C). Кроме того, необходимо подчеркнуть и тот факт, что проведение стадии высокотемпературной обработки недопустимо в случае катализаторов смешанного типа ввиду возможного образования в ходе прокалики малоактивной некегельалюминиевой шпинели.

Исследование стадии высокотемпературного прокаливания экс-

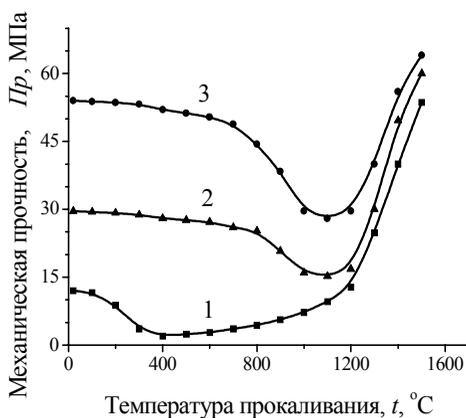
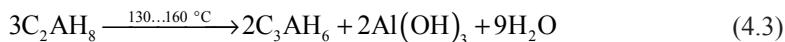
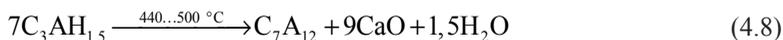
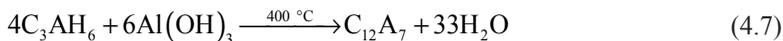
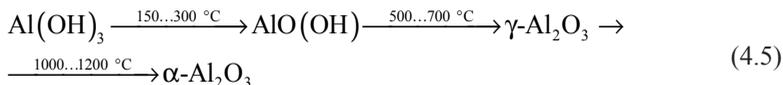
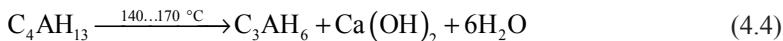


Рис. 4.21. Влияние температуры на механическую прочность экструдированного носителя на основе Al_2O_3 . Состав носителя: 1 — бесцементный; 2, 3 — цементосодержащий с 25 и 50 мас.% талюма соответственно

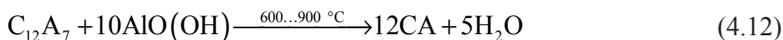
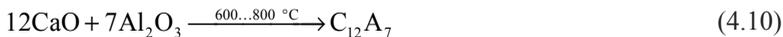
тудированных носителей показало, что в интервале температур выше $250 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$ наступает резкое разупрочение бесцементных гранул, связанное с разложением гидроксонитратной или комплексной гидратно-полимерной связи в зависимости от варианта технологии [41]. Минимум прочности приходится на температурный интервал $300 \dots 900 \text{ }^\circ\text{C}$ и, как правило, не превышает $1,5 \dots 2,0 \text{ МПа}$ (рис. 4.21). использование малопроизводительных туннельных печей в старых схемах производства катализаторов давало возможность получать гранулы как цилиндрической, так и более сложной формы. Такая возможность объяснялась в основном малой механической нагрузкой на гранулы в ходе их прокаливании. При переходе к высокопроизводительным шахтным печам в современных технологических схемах ввиду высокой механической нагрузки на гранулы носителя, обусловленной давлением вышележащих слоёв, реальной является возможность получения только лишь гранул цилиндрической формы, не говоря уже о носителях более сложной геометрической формы. Кольцевидные гранулы при прокалке в шахтных печах вследствие резкого разупрочения деформируются и разрушаются.

Введение в состав глинозёмсодержащего носителя цементной связки позволяет в значительной мере упрочить гранулы, открывая тем самым возможность получения не только кольцевидных, но и других сложнопрофильных катализаторов [40, 41]. Минимум прочности приходится уже на интервал $900 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ и более чем на порядок превосходит прочность бесцементных образцов (рис. 4.21). Эффект снижения прочности в данном случае связан с дегидратацией гидроалюминатов кальция и гиббсита:





Дальнейшее повышение прочности цементсодержащих гранул связано с реакциями образования алюминатов кальция, их взаимным превращением и начинающимися процессами спекания:



Основными конечными продуктами, составляющими цементсодержащий носитель после прокалики, являются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, моно- (CA) и диалюминаты (CA_2) кальция, а также двенадцатикальциевый семиалюминат C_{12}A_7 .

В зависимости от предъявляемых к катализатору требований возможно изменение количества вводимой цементной связки в пределах от 25...50 мас.% [41]. Повышение содержания талюма в носителе ведёт к упрочению гранул в ходе прокаливании, но вместе с тем и к удорожанию контакта, так как алюминатный цемент в 6...8 раз превосходит по стоимости глинозём марок Г-0 и Г-00. Следует отметить и то, что прочность формованных гранул носителя существенно зависит от количества введённого цемента только на стадии гидротермальной обработки и стадиях, предшествующих началу спекания частиц. После прокаливания при 1400 °С и выше прочность гранул составляет 60 МПа и мало зависит от содержания цемента, определяясь уже в основном образовавшимися при спекании фазовыми контактами между частицами оксида алюминия и алюминатов кальция (рис. 4.22).

Исследование пористой структуры бесцементных алюмооксидных носителей и носителей, содержащих талюм, проведённое различными методами [40, 41], показало (рис. 4.23, табл. 4.12), что катализаторы характеризуются тридисперсной пористой структурой. При-

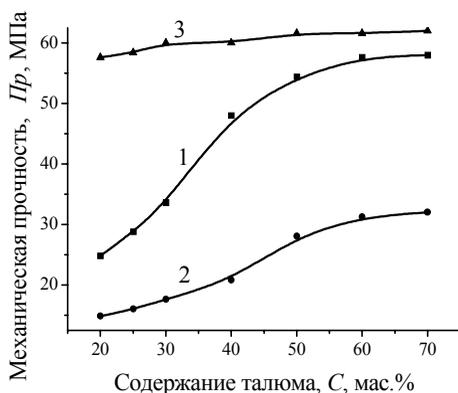


Рис. 4.22. Влияние содержания таллома на механическую прочность экструдированного носителя на различных технологических стадиях. 1 — гидротермальная обработка; 2 — прокаливание при 1000 °С; 3 — прокаливание при 1500 °С

чём структура пор по данным адсорбционно-структурного метода и метода ртутной порометрии у бесцементных глинозёмсодержащих катализаторов, полученных как по кислотному, так и бескислотному вариантам, практически одинакова. Преобладающими являются поры радиусом 7...12, 60...80, 180...520 нм для бесцементных и 9...13, 60...80, 190...280 нм для цементсодержащих контактов. Таким образом, в данных системах присутствуют в основном мезо- и макропоры. В отличие от экструдированных контактов промышленные таблетированные катализаторы (ГИАП-16, ГИАП-17) характеризуются структурой с преобладанием пор радиусами от 10 до 25 нм; у экструдированного катализатора ГИАП-3 бидисперсная структура: помимо пор с указанными размерами присутствуют поры радиусом 50...80 нм. Дополнительное наличие в предлагаемых катализаторах макропор радиусом порядка 180...520 нм, получающихся в результате терморазложения введённых связок и пластификаторов, кроме повышения доступной поверхности, на наш взгляд, должно положительно сказаться и на термостойкости гранул.

Пористая структура экструдированных контактов может включать поры трёх видов: поры между частицами скелета, поры исходного материала и поры, образованные высокодисперсной фазой, играющей роль связующего материала. В тех случаях, когда количество связующего невелико и не вносит заметного вклада в пористую структуру системы, объём и размер тонких пор определяются пористой структурой исходных частиц, а крупные поры — размером частиц скелета и плотностью их упаковки. Плотность упаковки частиц скелета определяется двумя факторами: влажностью пасты при формовании и механическим уплотнением массы в формирующем устройстве [306].

Исследование пористой структуры катализаторов и сорбентов на

Таблица 4.12
 Пористая структура экструдированных катализаторов конверсии углеводородов на основе глинозёма

№ обр	Варианты технологии	Пористость, ϵ , об. %	Водопоглощение, W , мас. %	Объём пор, V_n , см ³ /г	Распределение пор по размерам, %		
					> 15 нм	15...50 нм	50...100 нм
1	20 %-ая HNO ₃	46...48	14,5...15,0	0,22	2	9	16
2	Раствор ПВС	46...48	14,5...15,0	0,22	3	9	14
3	Талюм	48...50	15,0...16,0	0,28	10	12	13
					> 100 нм		> 73

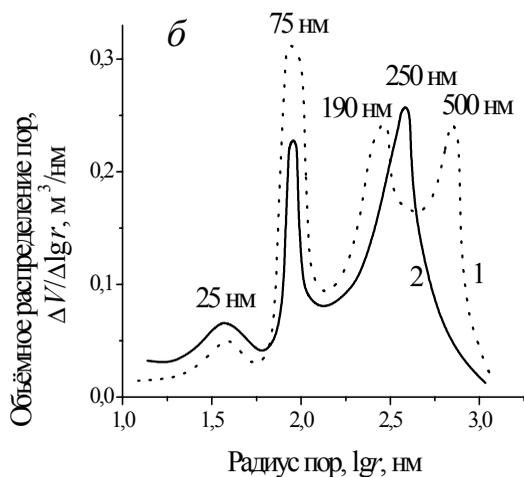
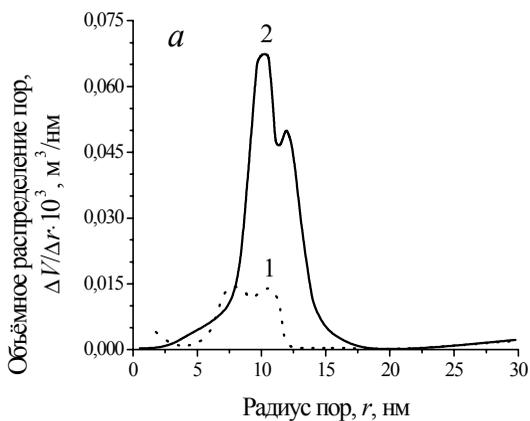


Рис. 4.23. Дифференциальные кривые распределения пор экструдированных катализаторов по данным адсорбционно-структурного метода (а) и ртутной порометрии (б). Варианты приготовления образцов: 1 — на основе Al_2O_3 ; 2 — на основе Al_2O_3 и талюма

порометре высокого давления показывает, что образцы обладают бидисперсной пористой структурой (4.24). Так, у экструдированного серопоглотителя ГИАП-10 наряду с мелкими порами появляются и крупные радиусом 100...400 нм. Формованный катализатор-хемосорбент также обладает бипористой структурой. В отличие от формованных таблетированный поглотитель ГИАП-10 и катализатор-хемосорбент ГИАП-943н имеют монодисперсную пористую структуру с преимущественным радиусом пор в интервале 3...30 нм.

Промышленный формованный катализатор СТК-1-5 имеет бипо-

ристую структуру. Он содержит наряду с порами 30...300 Å и транспортные поры радиусом до 3000...4000 Å. Железохромовый катализатор, для производства которого применена механо-химическая обработка, отличается от промышленного аналога лишь большим размером транспортных пор (до 8000 Å). Наличие таких транспортных пор у формованных контактов приводит к увеличению их общей пористости на 10...15 %.

Было замечено, что после механохимической обработки объём и радиус тонких пор катализаторов практически не изменяется. Увеличение радиуса крупных пор происходит вследствие повышения влажности пасты при формовании. Все экструдированные катализаторы и сорбенты имеют определённое количество пор промежуточных размеров (300...1000 Å). Причина этого заключается в полидисперсности скелета, вследствие которой внутрь макропор, составленных крупными агрегатами, внедряются более мелкие частицы. В итоге появляется некоторый объём промежуточных пор, обуславливающий расширение максимума на дифференциальной порограмме.

На основании изложенного выше следует сделать некоторые выводы о механизме формирования пористой структуры систем. В результате механохимической обработки поверхностные слои частиц оксидов металлов реагируют с растворами активных компонентов, образуя поверхностные соединения, которые могут переходить в раствор. По этой причине частицы твёрдой фазы приобретают хорошие когезионные свойства. Сравнительно грубодисперсные частицы оксидов металлов формируют каркас структуры, а в поровом пространстве концентрируется суспензия из частиц коллоидного и полукolloидного размеров. Связующий материал сосредотачивается вблизи точек контакта каркасных частиц, увеличивая прочность контакта. Под связующим материалом в данном случае следует понимать высокодисперсную фракцию, образовавшуюся в результате процессов диспергирования и кристаллизации из жидкой фазы при сушке. Между частицами формируются коагуляционные контакты. Во время термической обработки катализатора удаляется влага, происходит разложение соединений Zn, Al, Fe и между частицами возникают фазовые контакты.

Справедливость подобных модельных представлений попытаемся подтвердить расчётными данными. Прочность такого рода структуры можно оценить, исходя из следующих приближённых соображений: а) прочность структуры определяется не самими частицами, а прочностью контактов между ними; б) эти контакты можно считать «идеальными», то есть обладающими так называемой «теоретической» прочностью твёрдого тела P_p , равной около одной десятой модуля Юнга; в) площадь контакта можно считать примерно равной площади элементарной ячейки $S_k = b^2 = 10 \text{ Å}^2$ [307]. Прочность контакта составляет $P_1 = P_i \cdot 10$. Число контактов на 1 см^2 сечения равно:

$$N = \frac{1}{4r^2 n^2}, \quad (4.15)$$

где r — радиус частиц, Å; n — число частиц в одном звене.

Полагая $r = 100$ Å и $P_i = 10^{10}$ Па, имеем $P_1 = 10^{-11}$ Па. Определив по формуле (4.15) число контактов в 1 см^2 сечения, легко подсчитать, что механическая прочность катализатора составит около 20 МПа, если количество связующего материала равно 15 мас. %.

Таким образом, расчётная величина механической прочности формованных катализаторов довольно близка к практическим данным. Следовательно, предлагаемая модель структуры катализатора близка к реальной и имеет право на существование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объединить в одной монографии такие многогранные и зачастую противоречивые явления, сопровождающие процессы структурообразования и течения высококонцентрированных дисперсных систем, к которым относятся формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов, представляет весьма сложную задачу. И одной из основных проблем здесь является достаточно ограниченный набор экспериментальных методов исследования свойств систем, особенно в процессе течения. Подтверждением этому являются порой весьма противоречивые трактовки полученных данных различными авторами. Более того, зачастую прослеживается предпочтение какого-либо одного метода исследования реологических свойств и отсутствие комплексного анализа поведения системы. Поэтому, чтобы избежать односторонней оценки, в основу обсуждения мы положили фундаментальные основы физико-химической механики.

Обозначенный выше подход позволил в определенной степени систематизировать общие представления о макро- микрореологии высококонцентрированных суспензий. На основании этих представлений были обсуждены наиболее важные реологические параметры формовочных масс, а также их оптимальные значения. Более того, был сделан вывод, что для прогнозирования успешной экструзии катализаторов и сорбентов заданной формы необходимо иметь целый ряд параметров формовочной массы, в частности, соотношение деформации, значения периода релаксации, прочности коагуляционной структуры, индекса течения и т.д.

Опираясь на фундаментальные основы физико-химической механики и обобщив огромный фактологический материал, накопленный за последние 30 лет, разработаны научные подходы регулирования реологическими свойствами формовочных масс. Предложенные методы позволяют существенно сократить объем исследований для достижения желаемого результата. Таким образом, сделан очередной шаг в решении основной задачи реологии, сформулированной П.Ф. Овчинниковым, который заключается в переходе от технологической «кухни» (метод проб и ошибок) к научно-обоснованным методам приготовления масс для экструзии.

Другим весьма важным вопросом является формирование структуры катализаторов и сорбентов на последующих за экструзионным формированием стадиях приготовления. В данной монографии этот вопрос был затронут лишь частично. Но, безусловно, он заслуживает отдельного масштабного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дзисько В.А.* Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 260 с.
2. *Соколов Р.Б.* Теория формирования сплошных и неоднородных систем. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1978. 40 с.
3. *Технология катализаторов / Под ред. И.П. Мухлёнова.* Л.: Химия, 1989. 272 с.
4. *Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода / Пер. с англ.; Под ред. В.П. Семенова.* Л.: Химия, 1973. 248 с.
5. Катализаторы в азотной промышленности. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989. 32 с.
6. *Ильин А.П., Кириллов И.П., Широков Ю.Г.* Использование методов физико-химической механики в технологии катализаторов конверсии окиси углерода с водяным паром // Вопросы кинетики и катализа. Иваново: 1978. С. 110-114.
7. *Ильин А.П., Кириллов И.П., Широков Ю.Г.* Выбор оптимальных условий приготовления формованного катализатора-хемосорбента на основе оксидов цинка и алюминия // Изв. вузов, сер. Химия и хим. техн-гия. 1979. Т. 22, вып. 2. С. 246-248.
8. *Широков Ю.Г., Ильин А.П., Кириллов И.П. и др.* Влияние механохимической обработки высоконцентрированной суспензии окиси цинка на качество формованных серопоглотителей // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52, вып. 6. С. 1228-1233.
9. *Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
10. *Пьянков Ф.А., Фазлеев М.П., Шакиров Н.В., Добрынин Г.Ф.* Течение керамических масс при экструзионном формировании носителей и катализаторов сотовой структуры // В сб.: Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Материалы II Совещания. Новосибирск: ИК РАН, 1992. С. 23-29.
11. *Higginson G. W.* Making catalysts – an overview // Chem. Eng. 1974. V. 81, No 20. P. 98-104.
12. *Иконников В.Г., Тительман Л.И., Данциг Г.А. и др.* Опыт приготовления и промышленной эксплуатации окисно-цинковых формованных поглотителей сернистых соединений // Хим. пром. 1983. № 9. С. 537-540.
13. *Фадеева В.С.* Формуемость пластичных дисперсных масс. М.: Госстройиздат, 1961. 126 с.
14. *Фадеева В.С.* Формирование структуры пластичных паст строительных материалов при машинной переработке. М.: Госстройиздат, 1972. 224 с.
15. *Балкевич В.Л., Мосин Ю.М.* Реологические свойства керамических масс. М.: Моск. хим.-технол. ин-т им. Д.И. Менделеева, 1983. 68 с.

16. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г., Юрченко Э.Н. Выбор оптимальных свойств формовочных масс для экструзии блочных носителей и катализаторов сотовой структуры // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, вып. 4. С. 613-618.
17. Рейнер М. Деформация и течение. М.: Нефтегориздат, 1963. 381 с.
18. Круглицкий Н.Н., Пивинский Ю.Е. Основы реологии. Киев: Знание, 1973. 48 с.
19. Scott Blair G.W. Elementary rheology. L.: Pergamon Press, 1969. 158 p.
20. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
21. Овчинников П.Ф. Виброреология. Киев: Наукова думка, 1983. 271 с.
22. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых материалов. Киев: Наукова думка, 1968. 244 с.
23. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики: Ч. 1. Киев: Вища школа, 1975. 268 с.
24. Пивинский Ю.Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Термодинамический аспект технологии // Огнеупоры. 1995. № 1. С. 2-7.
25. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики: Ч. 2. Киев: Вища школа, 1976. 208 с.
26. Чемоданов Д.И., Круглицкий Н.Н., Саркисов Ю.С. Физико-химическая механика оксидных систем. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. 230 с.
27. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. Киев: Наукова думка, 1968. 76 с.
28. Пивинский Ю.Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 2. Дисперсные системы, методы исследования и оценки их реологических свойств // Огнеупоры. 1995. № 12. С. 11-19.
29. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука, 1978. 368 с.
30. Котельников Г.А., Патанов В.А. Формование катализаторов // В сб.: Научные основы производства катализаторов. Новосибирск: Наука, 1982. 37-60 с.
31. Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В. Дерягина, Ф.Д. Овчаренко, Н.В. Чураева. М.: Химия, 1986. 286 с.
32. Арипов Э.А., Глекель Ф.Л., Хомраев С.С. Управление структурообразованием минеральных дисперсий с применением водорастворимых полимеров поверхностноактивных веществ // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34, вып. 5. С. 219-225.
33. Дерягин Б.В., Чураева Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1987. 399 с.
34. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок.

- М.: Наука, 1986. 205 с.
35. *Davies J., Binner J. G. P.* The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions // *J. European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20, 10. P. 1539-1553.
 36. *Пивинский Ю.Е.* Огнеупорные бетоны нового поколения. Коллоидно-химический аспект технологии // *Огнеупоры*. 1994. № 1. С. 4-12.
 37. *Полак А.Ф.* Твердение мономинеральных вяжущих веществ. М.: Стройиздат, 1966. 208 с.
 38. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 319 с.
 39. *Ефремов И.Ф.* Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 190 с.
 40. *Ильин А.П.* Разработка научных основ и технологии формованных катализаторов и сорбентов: Дисс. ... докт. техн. наук: 05.17.01. Иваново, 1995. 356 с.
 41. *Трофимов А.Н.* Разработка механохимической технологии формованных носителей и катализаторов конверсии углеводородов: Дисс. ... канд. тех. наук: 05.17.01. Иваново, 1989. 187 с.
 42. *Прокофьев В.Ю.* Разработка технологии формованных и блочных катализаторов из глинозёма: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Иваново, 1994. 176 с.
 43. Поверхностные плёнки воды в дисперсных структурах / *Под ред. Е.Д. Щукина*. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1988. 279 с.
 44. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978. 186 с.
 45. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 207 с.
 46. *Злочевская Р.И.* Связанная вода в глинистых грунтах. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1969. 175 с.
 47. *Ильин А.П., Широков Ю.Г., Смирнов В.А.* Адсорбция карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта на оксидах металлов // *Изв. вузов, сер. Химия и хим. техн-гия*. 1982. Т. 25, вып. 4. С. 452-455.
 48. *Пилипенко В.И., Баранник Г.Б., Решетникова А.Н.* Применение реологических методов для разработки составов формовочных масс и получение блочных катализаторов денитрофикации дымовых газов // В сб.: *Блочные носители и катализаторы сотовой структуры*. Материалы II Совещания. Новосибирск: ИК РАН, 1992. С. 61-66.
 49. *Храмов Б.Л., Юрченко Э.Н., Усикова Т.В.* Исследование процесса формирования блочных оксидных титан-ванадиевых катализаторов из доступного промышленного сырья // *Журн. прикл. химии*. 1994. Т. 67, вып. 8. С. 1253-1257.
 50. *Шим В.В., Бакланова О.Н., Дуплякин В.К. и др.* Реологические свойства систем, применяемых для получения носителей и катализаторов сотовой структуры // В сб.: *Блочные носители и*

- катализаторы сотовой структуры. Новосибирск: ИК РАН, 1990. С. 27-35.
51. *Ильин А.П., Кириллов И.П., Широков Ю.Г., Тительман Л.И.* Роль поверхностно-активных веществ и диспергирования в процессе получения поглотителей для очистки природного газа от сернистых соединений // В сб.: Гетерогенные каталитические процессы во взвешенном и фильтрующем слое. Л.: 1978. С. 97-104.
 52. *Кочетков С.П.* Усовершенствование и интенсификация технологии смешанных низкотемпературных катализаторов конверсии окиси углерода. Дисс. ... канд. тех. наук. Иваново: 1975. 182 с.
 53. *Леванюк Т.А., Черная Г.А., Веселов В.В.* Получение глинозёмных носителей на бескислотном связующем // Хим. технология. 1987. № 3. С. 17-20.
 54. А.с. 1595556 СССР. Носитель для катализатора конверсии углеводородов и способ его получения / *Веселов В.В., Денбновецкая Е.Н., Леванюк Т.А. и др.* Заявл. 04.04.86; Опубл. 30.09.90, Бюл. № 36.
 55. А.с. № 1502073 СССР. Способ приготовления катализатора для паровой конверсии углеводородов / *Ильин А.П., Трофимов А.Н., Широков Ю.Г. и др.* Заявл. 06.07.87. Опубл. 23.08.89. Бюл. № 31.
 56. Pat. US 4816538. Nickel-containing Hydrochacking Catalyst / *Abdo Suheil F.* Field 04.08.87; Date of Patent 28.03.89.
 57. *Чарикова О.Г.* Технология экструзионного формования энергосберегающих ванадиевых серноокислотных катализаторов для насыпных слоев контактных аппаратов: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Москва, 1993. 165 с.
 58. *Юрченко Э.Н., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г.* Регулирование структурно-механических и реологических свойств формовочных масс на основе диоксида титана // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, вып. 4. С. 607-612.
 59. *Прокофьев В.Ю., Юрченко Э.Н., Ильин А.П., Широков Ю.Г.* Управление реологическими свойствами высококонцентрированных суспензий на основе диоксида титана // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, вып. 5. С. 781-784.
 60. *Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.* Структурообразование и управление свойствами формовочных масс для экструзии // Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. техн-гия. 2001. Т. 44, вып. 2. С. 72-77.
 61. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
 62. *Вуюцкий С.С.* Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых систем водными дисперсиями полимеров. Л.: Химия, 1969. 336 с.
 63. *Ничипоренко С.П., Шабашкевич Д.Б.* Метод исследования структурно-механических свойств керамических масс // Коллоидн. журн. 1960. Т. 21, № 6. С. 14-17.
 64. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.

65. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
66. *Лупатов Ю.С., Перышкина Н.Г., Сергеева Л.М., Василенко Я.П.* Исследование взаимодействия полимеров с наполнителями. IV. Адсорбция стекловолокном желатины, полиметакриловой кислоты и ее сополимеров из растворов // Высокомолекул. соедин. 1962. Т. 4, № 4. С. 596-600.
67. *Лупатов Ю.С., Сергеева Л.М.* О некоторых закономерностях адсорбции макромолекул из растворов // Колоидн. журн. 1965. Т. 27, № 2. С. 217-223.
68. *Silberberg A.* The adsorption of flexible macromolecules. I. The isolated macromolecules at a plane interface // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. No 10. P. 1872-1884.
69. *Silberberg A.* The adsorption of flexible macromolecules. IV. Effect of solvent-solute interactions, solute interactions, solute concentration and molecular weight // J. Phys. Chem. 1968. V. 68. No 12. P. 2835-2851.
70. *Ильин А.П., Широков Ю.Г., Тительман Л.И.* Изучение структурно-механических свойств и формуемости серопоглощающих масс на основе оксидов цинка. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн. 1984. Т. 27, вып. 1. С. 78-80.
71. *Kipling J.J., Wrigte E.M.* The Adsorption of Stiaric Acid from Solution by Oxide Adsorbents // J. Chem. Soc. 1964. № 4. P. 3535-3540.
72. *Абрамзон А.А., Гаевой Г.М.* Система применения и оценки эффективности поверхностно-активных веществ // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49, вып. 8. С. 1746-1750.
73. *Балкевич В.Л., Мосин Ю.М.* Органические добавки в производстве керамики и огнеупоров // Стекло и керамика. 1980. № 5. С. 4-6.
74. *Поляков А.А.* Эффективность использования ПАВ при изготовлении керамики // Стекло и керамика. 1980. № 10. С. 7-19.
75. *Балкевич В.Л.* Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
76. *Davies J., Binner J. G. P.* Coagulation of electrosterically dispersed concentrated alumina suspensions for paste production // J. European Ceramic Society. 2000. Vol. 20, 10. P. 1555-1567.
77. *Briscoe B.J., Khan A.U., Luckham P. F.* Stabilizing Zirconia Aqueous Suspensions using Commercial Polyvalent Electrolyte Solutions // J. European Ceramic Society. 1998. 18. P. 2169-2173.
78. *Пивинский Ю.Е.* Реология в технологии керамики и огнеупоров. Основные положения и реологические модели // Огнеупоры. 1994. № 3. С. 7-15.
79. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1982. 348 с.
80. *Ничипоренко С.П.* Основные вопросы теории обработки и формования керамических масс. Киев.: Изд-во УССР, 1960. 184 с.
81. *Ильин А.П., Широков Ю.Г., Тительман Л.И.* Определение оптимальной влажности катализаторных масс на стадии

- формования // В сб.: Вопросы кинетики и катализа (Закономерности формирования гетерогенных катализаторов). Иваново, 1983. С. 51-54.
82. *Ванчурин В.И., Бесков В.С.* Формование блочного катализатора сотовой структуры из активной шихты для окисления аммиака // Хим. пром. 2000. № 3. С. 21-26.
 83. *Мошев В.В., Иванов В.А.* Реологическое поведение концентрированных неньютоновских суспензий. М.: Наука, 1990. 89 с.
 84. *Зябицкий А.* Теоретические основы формования волокон. М.: Химия, 1979. 504 с.
 85. *Литвинов В.Г.* Движение нелинейно-вязкой жидкости. М.: Наука, 1982. 376 с.
 86. *Пивинский Ю.Е.* Реология в технологии керамики и огнеупоров. 4. Тиксотропные системы и факторы, определяющие их свойства. // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 10. С. 9-17.
 87. *Урьев Н.Б.* Сверхтекучесть высококонцентрированных дисперсных систем и методы ее достижения // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 24, № 2. С. 54-61.
 88. *Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г. и др.* Влияние релаксационных эффектов на процесс экструзии носителей и катализаторов // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 10. С. 1685-1690.
 89. *Белкин И.М., Виноградов Г.В., Леонов А.И.* Ротационные приборы. М.: Машиностроение, 1968. 272 с.
 90. *Круглицкий Н.Н.* Основы физико-химической механики. Ч. 3 (практикум и задачи). Киев: Вища школа, 1977. 136 с.
 91. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / *Под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского.* М.: Стройиздат, 1972. 352 с.
 92. *Кунин А.В.* Разработка основ механохимической технологии приготовления блочных носителей с использованием термостойких материалов: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.201. Иваново, 1999. 164 с.
 93. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Гос. научн.-техн. изд-ние, 1960. 830 с.
 94. *Дейли Дж., Харлеман Д.* Механика жидкости. М.: Энергия, 1971. 480 с.
 95. *Петропавловский И.А., Костюченко В.В., Филиппин В.А. и др.* Особенности экструзионной технологии с применением алюмооксидных катализаторов с фигурной формой зерна // Хим. пром-сть. 1997. № 10. С. 681-685.
 96. *Chapman S. J., Fitt A. D., Please C. P.* Extrusion of power-law shear-thinning fluids with small exponent // Inter. J. Non-Linear Mech. 1997. Vol. 32, 1. P. 187-199.
 97. *Carneiro O. S., Nobrega J. M., Pinho F. T., Oliveira P. J.* Computer aided rheological design of extrusion dies for profiles // J. Materials Processing Tech. 2001. Vol. 114, 1. P. 75-86.
 98. *Чарикова О.Г., Мосин Ю.М., Костюченко В.В., Михайличенко А.И.* Влияние конструкционного материала фильера на свойства

- ванадиевых серноокислотных катализаторов // Стекло и керамика. 1999. № 5-6. С. 30-33.
99. Старостина Н.Г., Беспалов А.Г., Равичев Л.В., Логинов В.Я. Физико-механические свойства алюмооксидной катализаторной массы (внутренне трение) // Хим. пром-сть. 2001. № 7. С. 33-37.
 100. Роуч П. Вычислительная гидродинамика. М.: Мир, 1980. 616 с.
 101. Бортников В.Г. Основы технологии переработки пластических масс. Л.: Химия, 1983. 304 с.
 102. Benbow J.J., Jazayeri S.H., Bridgwater J. The flow of pastes through dies of complicated geometry // Powder Technology. 1991. 65. P. 393-401.
 103. Benbow J.J., Lawsow T.A., Oxley E.W., Bridgwater J. Prediction of paste extrusion pressure // Ceramic Bull. 1989. Vol. 68, No 10. P. 1821-1824.
 104. Benbow J.J., Oxley E.W., Bridgwater J. The extrusion mechanics of pastes – the influence of paste formulation on extrusion parameters // Chem. Eng. Sci. 1987. V. 42. P. 2151-2162.
 105. Nath Das R., Madhusoodana C. D., Okada K. Rheological studies on cordierite honeycomb extrusion // J. European Ceramic Society. 2002. Vol. 22, 16. P. 2893-2900.
 106. Bates A. J. D., Bridgwater J. The radial flow of pastes and gels // Chem. Engineering Sci. 2000. Vol. 55, 15. P. 3003-3012.
 107. Burbidge A. S., Bridgwater J. The single screw extrusion of pastes // Chem. Engineering Sci. 1995. Vol. 50, 16. P. 2531-2543.
 108. Domanti A. T. J., Horrobin D. J., Bridgwater J. An investigation of fracture criteria for predicting surface fracture in paste extrusion // Intern. J. Mechanical Sci. 2002. Vol. 44, 7. P. 1381-1410.
 109. Chou S., Sydow K., Martin P. J. at al. Stress relaxation in the extrusion of pastes // J. European Ceramic Society. 2003. Vol. 23, 5. P. 637-646.
 110. Zhang G., Wang Y., Ma J. Bingham plastic fluid flow model for ceramic tape casting // Materials Science and Engineering. 2002. Vol. 337, 1-2. P. 274-280.
 111. Kwan C.-T., Hsu Y.-C. An analysis of pseudo equal-cross-section lateral extrusion through a curved channel // J. Materials Processing Tech. 2002. Vol. 122, 2-3. P. 260-265.
 112. Aydin I., Biglari F. R., Briscoe B. J. at al. Physical and numerical modelling of ram extrusion of paste materials: conical die entry case // Computational Materials Sci. 2000. Vol. 18, 2. P. 141-155.
 113. Ozkan N., Oysu C., Briscoe B. J., Aydin I. Rheological analysis of ceramic pastes // J. European Ceramic Society. 1999. Vol. 19, 16. P. 2883-2891.
 114. Briscoe B. J., Ozkan N. Characterization of Ceramic Pastes by an Indentation Hardness Test // J. European Ceramic Society. 1997. Vol. 17, 14. P. 1675-1683.
 115. Женса А.В. Математическое моделирование и оптимизация экструзионного формирования воднооксидных паст: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.08. Москва, 2001. 150 с.
 116. Barnes H.A., Roberts G.P. A simple empirical model describing the

- steady-state shear and extensional viscosities of polymer melts // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1992. 44. P. 113-124.
117. *Zatloukal M., Tzoganakis C., Saha P.* Improvement in techniques for the determination of extensional rheological data from entrance flows: computational and experimental analysis // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2002. Vol. 107, 1-3. P. 13-37.
 118. *Doraiswamy D., Tsao I.K., Danforth S.C. et al.* Analysis of the Rheological Behavior of Concentrated Ceramic Suspensions // Ceram. Mater. and Compon. Engines. 1989. P. 380-398.
 119. *Danforth S.C., Taso I.K., Kwark S. et al.* Rheological Behaviour of Injection Molding Ceramic-ceramic Composite Formulations // CIM Bull. 1989. D2, № 926 P. 88.
 120. *Pilitsis S., Beris A.N.* Calculations of Steady-state Viscoelastic Flow in an Undulating Tube // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1989. 31(3). P. 231-287.
 121. *Edwards B.S., Beris A.N.* Remarks Concerning Compressible Viscoelastic Fluid Models // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1990. 36. P. 411-417.
 122. *Kulikov O. L., Hornung K.* Wall detachment and high rate surface defects during extrusion of clay // J. Non-Newtonian Fluid Mec. 2002. Vol. 107, 1-3. P. 133-144.
 123. *Chen Z., Ikeda K., Murakami T., Takeda T.* Extrusion behavior of metal-ceramic composite pipes in multi-billet extrusion process // J. Materials Processing Techn. 2001. Vol. 114, 2. P. 154-160.
 124. *Kaya C., Butler E. G., Lewis M. H.* Co-extrusion of Al_2O_3/ZrO_2 bi-phase high temperature ceramics with fine scale aligned microstructures // J. European Ceramic Society. 2003. Vol. 23, 6. P. 935-942.
 125. *Chevalier L., Hammond E., Poitou A.* Extrusion of TiO_2 ceramic powder paste // J. Materials Processing Tech. 1997. Vol. 72, 2. P. 243-248.
 126. *Segal V. M.* Slip line solutions, deformation mode and loading history during equal channel angular extrusion // Materials Science and Engineering. 2003. Vol. 345, 1-2. P. 36-46.
 127. *Liu F.-J., Chou K.-S.* Determining critical ceramic powder volume concentration from viscosity measurements // Ceramics International. 2000. Vol. 26, 2. P. 159-164.
 128. *Балкевич В.Л., Мосин Ю.М., Фирсова М.Н.* Определение пластической прочности для оценки формовочных свойств керамических масс // Стекло и керамика. 1980. № 4. С. 16-17.
 129. *Сазанова Т.В.* Разработка сорбентов для очистки отходящих газов промышленных производств от соединений фтора: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Иваново, 2000. 138 с.
 130. *Шим В.В., Пилипенко В.И., Решетникова А.Н., Дулякин В.К.* Блочные носители сотовой структуры на основе технического углерода // В сб.: Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Новосибирск: ИК РАН, 1992. С. 16-22.
 131. *Trofimov A.N., Pyin A.P., Shirokov Yu.G.* Mechanochemical Synthesis of Binders in Technology of Alumina Products for High-Temperature

- Process // Сиб. хим. журн. 1991. № 5. Р 150-155.
132. *Ильин А.П., Прокофьев В.Ю.* Управление структурно-механическими свойствами формовочных масс при получении экструдированных носителей и катализаторов // Катализ в промышленности. 2002. № 6. С. 45-51.
133. *Потанин А.А., Урьев Н.Б.* Микрореологический анализ устойчивости некоторых технологических процессов течения суспензий и паст // Тр. Всес. семин. по коллоид. химии и физ.-хим. мех. пищ. и биоактив. дисперс. систем (1989-90) / АН СССР. Научн. сов. по коллоид. химии и физ.-хим. мех. М., 1991. С. 207-236.
134. *White J.F., Clavel A.L.* Extrusion Properties of Non-clay Oxides // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1963. Vol. 42, № 11. Р. 698-702.
135. *Khan A. U., Briscoe B. J., Luckham P. F.* Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes // J. European Ceramic Society. 2001. Vol. 21, 4. Р. 483-491.
136. *Широков Ю.Г., Юрченко Э.Н., Ильин А.П., Прокофьев В.Ю.* Характеристики и регулирование свойств формовочных масс, используемых для экструзии носителей и катализаторов блочно-сотовой структуры // «Блочные носители и катализаторы сотовой структуры». Тез. докладов Международного семинара. Ч. 1. СПб, 1995. С. 79-81.
137. А.с. № 223063 СССР. Способ приготовления катализатора – никель на окиси алюминия для конверсии природного газа / *Веселов В.В., Галенко Н.П., Леванюк Т.А. и др.* Заявл. 17.12.65. Оpubл. 2.08.68. Бюл. № 24.
138. *Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Кунин А.В. и др.* Исследование ранних стадий приготовления блочных носителей катализаторов на основе TiO_2 , модифицированных оксидом алюминия // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 7. С. 1118-1123.
139. *Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г.* Оптимизация структурно-механических свойств формовочных масс для экструзии // II Междунар. научно-техн. конф. «Актуальные проблемы химии и химической технологии ХИМИЯ-99». Тез. докл. Иваново, 11-13 мая 1999. С. 151.
140. *Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.* Требования к формовочным массам для экструзии блоков сотовой структуры // II Междунар. научно-техн. конф. «Актуальные проблемы химии и химической технологии ХИМИЯ-99». Тез. докл. Иваново, 11-13 мая 1999. С. 152.
141. *Прокофьев В.Ю., Кунин А.В., Ильин А.П.* Исследование стадии экструзии при получении блочных носителей из титаната алюминия // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, вып. 7. С. 1120-1124.
142. *Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.* Оптимизация свойств формовочных масс для экструзии носителей катализаторов и сорбентов // Всероссийск. научн.-техн. конф. по технологии неорганических веществ. Тез. докл. Казань. 19-22 июня 2001. С. 59-60.

143. Дроздов Н.Е. Механическое оборудование для керамических предприятий. М.: Машиностроение, 1975. 248 с.
144. Августиник А.И. Керамика. М.: Стройиздат, 1975. 591 с.
145. Tadaaki Sugita, Joseph A. Pask Creep of Doped Polycrystalline Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc. 1970. Vol. 53, No 11. P. 609-613.
146. Prabhakaran K., Ananthakumar S., Pavithran C. Preparation of extrudable alumina paste by coagulation of electrosterically stabilized aqueous slurries // J. European Ceramic Society. 2002. Vol. 22, 2. P. 153-158.
147. Forzatti P., Ballardini D., Sighicelli L. Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts // Catalysis Today. 1998. Vol. 41, 1-3. P. 87-94.
148. Vandeneede V., Moortgat G., Cambier F. Characterisation of Alumina Pastes for Plastic Moulding // J. European Ceramic Society. 1997. Vol. 17, 2-3. P. 225-231.
149. Cheng D.C.H., Kruszewski A.P., Sinior J.R., Roberts T.A. The Effect of Partical Size Distribution on the Rheology of an Industrial Suspension // J. Mater. Sci. 1990. Vol. 25, No 1A. P. 353-373.
150. Kaya C., Butler E. G. Plastic forming and microstructural development of α -alumina ceramics from highly compacted green bodies using extrusion // J. European Ceramic Society. 2002. Vol. 22, 12. P. 1917-1926.
151. Справочник азотчика. / Под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия, 1986. 512 с.
152. Справочник азотчика / Под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия. 1987. 464 с.
153. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Сазанова Т.В., Кочетков С.П. Изучение поглотителя соединений фтора на основе активированного гидраргиллита // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, вып. 1. С. 100-104.
154. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Кочетков С.П. Сорбенты на основе соединений алюминия и кальция для очистки фторсодержащих газов в производстве экстракционной фосфорной кислоты // Хим. технология. 2002. № 11. С. 4-8.
155. Хеегн Х. Изменение свойств твердых тел при механической активации и тонком измельчении // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. 1988. № 2, вып. 1. С. 3-9.
156. Kiratzisy N. E., Luckham P. F. The Rheology of Aqueous Alumina Suspensions in the Presence of Hydroxyethylcellulose as Binder // J. European Ceramic Society. 1999. 19. P. 2605-2612.
157. Kiratzis N., Faers M., Luckham P. F. Depletion flocculation of particulate systems induced by hydroxyethylcellulose // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. 151. P. 461-471.
158. Шварц А., Перри Дж., Берч Дж. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 556 с.
159. Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества. М.: Знание, 1961. 44 с.

160. Khan A. U., Briscoe B. J., Luckham P. F. Interaction of binders with dispersant stabilised alumina suspensions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2000. – Vol. 161, 2. – P. 243-257.
161. Briscoe B.J., Khan A.U., Luckham P. F. Optimization the Dispersion on an Alumina Suspension Using Commercial Polyvalet Electrolyte Dispersants // *J. European Ceramic Society*. 1998. 18. P. 2141-2147.
162. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры оксидных адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1971. 288 с.
163. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / *Под ред. Б.Г. Линсена*. М.: Мир, 1973. 653 с.
164. Каргин В.А., Платэ Н.А., Литвинов И.А. Процессы полимеризации и прививка на свежееобразованной поверхности неорганических веществ // *Высокомолекул. соедин-ния*. 1961. Т. 3, № 7. С. 1091-1099.
165. Каган А.А., Штрубович В.А. Модификация полимеров и полимерных материалов. Киев: Наукова думка, 1965. 17 с.
166. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г. Механохимические явления при диспергировании глинозёма в присутствии добавок поверхностно-активных веществ // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн-гия*. 1993. Т. 36, вып. 4. С. 68-72.
167. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Новиков Е.Н. Механохимические явления при диспергировании глинозёма. // В сб.: *Материалы комплекса научных и научно-технических мероприятий стран СНГ*, Одесса, сентябрь 1993. С. 304.
168. Ильин А.П., Широков Ю.Г., Прокофьев В.Ю. Механохимическое активирование глинозёма // *Неорганические материалы*. 1995. Т. 31, № 7. С. 933-936.
169. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г. Влияние механохимической активации на реологические характеристики формовочных масс на основе глинозёма / *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. 1994. Т. 37, вып. 7-9. С. 119-123.
170. Ходаков Г.С., Редькина Н.И. Механосорбционная активация твердофазного синтеза неорганических веществ // *Механохим. синтез: Докл. Всес. науч.-техн. конф., Владивосток, авг. 1990 Владивосток*, 1990. С. 27-30.
171. Першин В.Ф. Расчёт относительной плотности и координационного числа полидисперсного материала. I. Плоская задача. // *Порошк. металлургия*. 1990. № 3. С. 9-14.
172. Першин В.Ф. Расчёт относительной плотности и координационного числа полидисперсного материала. II. Пространственная задача. // *Порошк. металлургия*. 1990. № 5. С. 14-18.
173. Мошкина Т.И., Нахмансон М.С. Система программ исследования тонкой структуры монокристаллов методом гармонического анализа. Л.: 1984. 55 с. Деп. в ВИНТИ 09.02.84, № 1092-84 Деп.
174. Нахмансон М.С., Мошкина Т.И. Теоретические аспекты

- определения параметров субструктуры материалов. Л.: 1986. 80 с. Деп. ВИНТИ 09.03.86, № 2603-B86 Деп.
175. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
 176. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Электронно-микроскопический и рентгенографический анализ. М.: Металлургия, 1972. С. 360-372.
 177. Колосов А.С. Некоторые вопросы моделирования и оценки энергетической эффективности процессов измельчения твёрдых тел // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. № 5, вып. 2. С. 26-38.
 178. Davies J., P. Binner J. G. Plastic forming of alumina from coagulated suspensions // J. European Ceramic Society. 2000. Vol. 20, 10. P. 1569-1577.
 179. Shirokow Ju. G., Prokofiew W. Ju., Smirnow N. N., Wieczorek-Ciurowa K. Mechaniczno-chemiczna aktywacja w technologii katalizatorów // Czasopismo techniczne 3 Ch/1998 (ROK 95) Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej. С. 184-217.
 180. Горшков В.С., Тимаиёв В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высш. шк., 1981. 335 с.
 181. Высокглинозёмистые керамические и огнеупорные материалы / Под ред. Д.Н. Полубояринова. М.: Госстройиздат, 1960. 232 с.
 182. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов / Под ред. П.П. Будникова. М.: Металлургия, 1957. 246 с.
 183. Краткий справочник по химии / Под ред. А.Г. Пилипенко. Киев: Наукова думка, 1987. 830 с.
 184. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.
 185. Мальцева Н.В., Белоцерковский Г.М., Фёдоров Н.Ф., Яшакина И.А. Влияние кислотной обработки механохимически активированного гиббсита на свойства и пористую структуру получаемого из него активного оксида алюминия // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58, № 11. С. 2422-2426.
 186. Сычёв М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1986. 152 с.
 187. Ananthakumar S., Menon A. R. R., Prabhakaran K., Warriar K. G. K. Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder // Ceramics International. 2001. Vol. 27, 2. P. 231-237.
 188. Mansoutre S., Colombet P., Van Damme H. Water retention and granular rheological behavior of fresh C₃S paste as a function of concentration // Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 29, 9. P. 1441-1453.
 189. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г. Активирование гидроксида алюминия в промышленных мельницах // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн-гия. 1995. Т. 38, вып. 5. С. 24-27.
 190. Золотовский Б.П., Криворучко О.П., Кригер Т.А., Буянов Р.А. Влияние размеров областей когерентного рассеяния гидрагил-

- лита на его термическое разложение и фазовый состав образующихся оксидов алюминия (III) // Изв. СО АН СССР. 1987. Т. 17, вып. 6. С. 33-35.
191. *Золотовский Б.П., Шкармин А.В., Криворучко О.П., Буянов Р.А.* Закономерности механохимической активации тригидроксидов алюминия и их водных суспензий // Изв. СО АН СССР. 1987. Т. 17, вып. 5. С. 80-87.
 192. *Ильин А.П., Трофимов А.Н., Иконников В.Г.* Термические превращения механически активированного гидраргиллита // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1987. С. 14-17.
 193. *Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Власова Е.А.* Диспергирование оксида алюминия в активных жидких средах // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1986. С. 105-107.
 194. *Ильин А.П., Широков Ю.Г.* Изучение кинетики растворения оксида алюминия при диспергировании // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1984. С. 95-98.
 195. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520 с.
 196. *Якерсон В.И., Голосман Е.З.* Катализаторы и цементы. М.: Химия, 1992. 256 с.
 197. *Barkes P.* Structure and performance of cement. London: Applied Science, 1983. P. 237-353.
 198. *Кузнецова Т.В., Талабер Й.* Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. 267 с.
 199. *Lea F.M.* The chemistry of cement and concrete. Glasgow: Edward Arnold, 1970. P. 177-250, 490-557.
 200. *Кузнецова Т.В.* Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1986. 209 с.
 201. *Midgley H.G.* The use of thermal analysis methods in assessing the quality of high alumina cement concrete // J. Thermal. Anal. 1978. V. 13. P. 515-524.
 202. *Румянцев П.Ф., Хотимченко В.С., Никущенко В.М.* Гидратация алюминатов кальция. Л.: Химия, 1967. 224 с.
 203. *Рояк С.М., Рояк Г.С.* Специальные цементы. М.: Стройиздат, 1983. 279 с.
 204. *Волженский А.В.* Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986. 464 с.
 205. *Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высш. шк., 1981. 335 с.
 206. *Химия и технология специальных цементов / Под ред. И.В. Кравченко.* М.: Стройиздат, 1979. 208 с.
 207. *McHugh A. J., Walberer J. A.* Rheology and structuring in organoceramic composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2001. Vol. 32, 8. P. 1085-1093.
 208. *Ananthakumar S., Warrior K. G. K.* Extrusion characteristics of alumina-aluminium titanate composite using boehmite as a reactive binder // J. European Ceramic Society. 2001. Vol. 21, 1. P. 71-78.

209. *Афанасьев Н.Ф., Целуйко М.К.* Добавки в бетоны и растворы. Киев: Будивэльник, 1989. 128 с.
210. *Добавки в бетон: Справочное пособие / Под ред. В.С. Рамачандрана.* М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
211. А.с. № 383347. Способ приготовления катализатора на основе никеля для конверсии углеводородов с водяным паром / *Ягодкин В.И., Казаков Е.В., Шполянский М.А. и др.* Заявл. 16.11.70. Обубл. 25.02.79. Бюл. № 7.
212. *Греченко А.Н., Голосман Е.З., Тертичник З.А. и др.* Гинезис фазового состава и текстура алюмокальциевого носителя // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25, вып. 5. С. 1233-1238.
213. *Якерсон В.И., Голосман Е.З.* Механизм формирования катализаторов на основе алюминатов кальция // Теор. и эксперим. химия. 1975. Т. 11, вып. 2. С. 188-192.
214. *Голосман Е.З., Якерсон В.И., Мамаева И.А., Боевская Е.А.* Получение и свойства адсорбента и носителя на основе моноалюмината кальция // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17, вып. 2. С. 392-398.
215. *Голосман Е.З.* Цементсодержащие катализаторы и носители для органического и неорганического катализа // Хим. пром-ть. 1986. № 7. С. 387-392.
216. А.с. № 483126 СССР. Способ приготовления катализатора для конверсии метана и диссоциации аммиака / *Крейндель А.И., Голосман Е.В., Груздева А.Г. и др.* Заявл. 21.02.74. Опубл. 05.09.75. Бюл. № 33.
217. *Греченко А.Н., Рудницкий Л.А., Демина Г.Н. и др.* Исследование формирования смешенного никельалюмокальциевого катализатора методами комплексного термоанализа // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63, № 3. С. 630-636.
218. *Мамаева И.А., Боевская Е.А., Голосман Е.З., Якерсон В.И.* Получение и свойства алюмокальциевых компонентов катализаторов на основе цемента // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, вып. 3. С. 749-755.
219. *Ефремов В.Н., Данюшевский В.Я., Греченко А.Н. и др.* Формирование никелевого катализатора с различным соотношением окиси алюминия и алюмината кальция // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, вып. 5. С. 1315-1323.
220. *Боевская Е.А., Якерсон В.И., Голосман Е.З. и др.* Рентгенографическое исследование никелевых катализаторов на основе алюминатов кальция // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14, вып. 2. С. 491-497.
221. *Греченко А.Н., Нечуговский А.И., Кузнецова Т.В., Голосман Е.З.* Влияние отношения SA/CA_2 и степени помола тальюма на формирование состава и дисперсность активного компонента никелевого катализатора гидрирования // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 56, вып. 3. С. 576-582.
222. *Греченко А.Н., Ефремов В.Н., Боевская Е.А. и др.* Исследование носителя на основе окиси алюминия и алюминатов кальция //

- Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, вып. 5. С. 1290-1297.
223. А.с. № 681637 СССР. Способ приготовления катализатора для конверсии углеводородов / *Ягодкин В.И., Шумилина З.Ф., Федюкин Ю.Г. и др.* Заявл. 21.02.76.
224. А.с. № 1109193 СССР. Способ получения катализатора для конверсии углеводородов/ *Казаков Е.В., Семёнов В.П., Ягодкин В.И. и др.* Заявл. 10.01.83. Оpubл. 23.08.84. Бюл. № 31.
225. *Ильин А.П., Трофимов А.Н., Широков Ю.Г., Ягодкин В.И.* Химические превращения и структурообразование в процессе приготовления формованного алюмокальциевого носителя // В сб.: Вопросы кинетики и катализа, 1988. С. 56-60.
226. *Трофимов А.Н., Чураева И.А.* Термическое разложение продуктов гидратации активированного алюминатного цемента талюм // В сб.: Вопросы кинетики и катализа. – Иваново, 1987. – С. 58-62.
227. *Прокофьев В.Ю., А.Н. Трофимов, А.П. Ильин и др.* Управление процессом структурообразования при гидратации талюма // В сб.: Проблемы формирования структуры, эксплуатационной надежности и долговечности строительных материалов. Иваново, 1996. С. 167-171.
228. *Черкинский Ю.С.* Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Л.: Химия, 1967. 224 с.
229. *Урьев Н.Б., Дубинин И.С.* Коллоидные цементные растворы. Л.: Стройиздат, 1980. 192 с.
230. *Рашинов В.Б., Розенберг Т.И.* Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 188 с.
231. *Галкин Н.П., Зайцев В.А.* Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М.: Атомиздат, 1975. 240 с.
232. *Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Сазанова Т.В., Кочетков С.П.* Разработка поглотителей для адсорбционной очистки технологических газов от соединений фтора // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72, вып. 9. С. 1489-1492.
233. *Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Сазанова Т.В.* Совместная механическая активация гидраргиллита и соединений кальция // Неорганические материалы. 2000. Т. 36, № 9. С. 1076-1081.
234. *Авакумов Е.Г., Косова Н.В., Чайкина М.В.* Закономерности и перспективы «мягкого» механохимического синтеза. // Сб. докладов Международного научного семинара «Механохимия и механическая активация». СПб., 1995. С. 82-83.
235. *Квитковский А.К., Косова Н.В., Авакумов Е.Г. и др.* Механохимический синтез гидроалюминатов кальция и их использование для получения вяжущих из шлаков переплава алюминия // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 651-655.
236. *Авакумов Е.Г., Пушнякова В.А.* Механохимический синтез сложных оксидов // Хим. технология. 2002. № 5. С. 6-17.
237. *Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф.* Рентгенодифрактометрический анализ распределения по размерам ультрадисперсных частиц оксидов никеля и магния // Порошк. металлургия. 1992. № 12. С.

238. Прокофьев В.Ю., Сазанова Т.В., Ильин А.П. Рентгенографическое исследование процессов совместного диспергирования гидраргиллита и соединений кальция // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн.-гия. 2001. Т. 44, вып. 3. С. 115-119.
239. Баранник Г.Б. Блочные композиционные монолиты сотовой структуры // Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Тез. докл. междунар. симинара. Ч. II. СПб., 1995. С. 134-138.
240. Семёнова Т.А., Егубаев С.Х., Кузнецов Л.Д., Фурмер Ю.В. Новое поколение катализаторов в производстве аммиака // Журн. Всес. хим. об-ва. им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36, № 2 С. 60-64.
241. Прокофьев В.Ю., Кунин А.В., Ильин А.П., Ефремов В.Н. Исследование блочного катализатора на основе титаната алюминия для конверсии природного газа // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, вып. 12. С. 1956-1959.
242. Кунин А.В., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П. Синтез титаната алюминия с использованием стабилизирующих добавок // Стекло и керамика. 1999. № 4. С. 20-23.
243. Тонкая техническая керамика. / Под. ред. Х. Янагида. М.: Металлургия, 1986. 279 с.
244. Цикоза Л.Т., Куликовская Н.А., Жуланов Н.К. и др. Влияние способа получения TiO_2 на свойства блочных оксидных V-W-Ti-O-катализаторов селективного восстановления оксидов азота аммиаком // Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Тез. докл. междунар. семинара. Ч. II. СПб., 1995. С. 165-166.
245. Бельский Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.
246. Храмов Б.Л., Юрченко Э.Н. Об использовании полиэтиленоксида в качестве пластификатора при изготовлении блочно-сотовых катализаторов процесса селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 8. С. 1337-1340.
247. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991. 240 с.
248. А.с. 1595558 СССР. Способ приготовления носителя для катализатора сотовой структуры / Ханов А.М., Фазлеев М.П., Замараев К.В. и др. Заявл. 04.08.88; Опубл. 30.09.90, Бюл. № 36.
249. Фазлеев М.П., Кетов А.А., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б. Получение блочных ячеистых высокопроницаемых катализаторов гомогенным осаждением активного компонента на керамический носитель // В сб.: Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Новосибирск: ИК РАН, 1990. С. 10-17.
250. Сазонов В.А., Исмагилов З.Р. Катализаторы новых геометрических форм для процессов газоочистки // В сб.: Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Материалы II Совещания. Новосибирск: ИК РАН, 1992. С. 30.
251. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Керженцев М.А. и др. Приготовление и исследование нового блочного катализатора для

- очистки газовых выбросов от монооксида углерода и органических соединений // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 665-669.
252. Цикоза Л.Т., Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А. и др. Метод получения нанесённых блочных катализаторов для селективного восстановления оксидов азота аммиаком // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 661-664.
253. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Арендарский Д.А., Шикина Н.В. Приготовление и исследование блочных катализаторов со вторичным термостабильным покрытием для очистки отходящих газов от органических соединений // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 653-656.
254. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Рабо Дж. М.: Мир, 1980, Т.1, 506 с., Т.2. 422 с.
255. Рязанцев А.А., Дашибалова Л.Т. Ионный обмен на природных цеолитах из многокомпонентных растворов // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71, вып. 7. С. 1098-1101.
256. Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г., Князева Е.Е., Волошинец В.Г. Особенности сорбции цеолитами двухзарядных жёстких и мягких катионов кислот // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71, вып. 1. С. 60-63
257. Ребров Е.В., Симаков А.В., Сазонова Н.Н. и др. Кинетика реакции селективного каталитического восстановления NO пропаном на блочном катализаторе CuZSM-5 // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 716-721.
258. Кетов А.А. Основы создания каталитических покрытий на непористых сорбционно инертных блочных носителях: Автореф. ... докт. техн. наук. 05.17.01. Пермь, 1998. 40 с.
259. Прокофьев В.Ю., Кунин А.В., Ильин А.П. и др. Использование методов механохимии для синтеза кордиеритовых носителей катализаторов // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, вып. 10. С. 1655-1659.
260. Аввакумов Е.Г., Девяткина Е.Т., Косова Н.В. и др. Новый механохимический метод приготовления кордиерита и носителя на его основе // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 722-725.
261. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит — перспективный керамический материал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 166 с.
262. Heitnes K., Lindberg S., Rokstad O.A., Holmen A. Monolithic reactors for the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas // Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Тез. докл. междунар. симинара. Ч. II. СПб., 1995. С. 184-185.
263. Montierth M.R. Design parameters of the substate for catalytic converters // Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Тез. докл. междунар. симинара. Ч. I. СПб., 1995. С. 30.8
264. Фаррауто Р.Дж., Хек Р.М. Блочные катализаторы: настоящее и будущее поколения // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 646-652.

265. Сивирилова Л.И., Коваль Л.М., Восмериков А.В. Влияние механической активации на адсорбционные и каталитические свойства СВК-цеолитов // Журн. физ. химии. 1989. Т. LXIII, № 11. 2973-2977.
266. Девяткина Е.Т., Аввакумов Е.Г., Косова Н.В., Ляхова Н.З. Механохимическая активация при синтезе кордиерита // Неорг. материалы. 1994. Т. 30, № 2. С. 237-240.
267. Бессонов А.Ф., Бессонова Е.В. Кинетика и механизм образования фаз при нагревании смеси MgO , Al_2O_3 и SiO_2 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20, № 1. С. 92-96.
268. Бережной А.С., Карякин Л.И. Образование кордиерита при реакциях в твёрдой фазе // ДАН СССР. 1950. Т. 75, вып. 3. С. 423-426.
269. Морозкова В.Е., Карагедов Г.Р., Бергер А.С. Влияние механической активации на синтез и спекание кордиерита // Сиб. хим. журн. 1993. Вып. 1. С. 115-118.
270. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Кунин А.В. Механохимический синтез кордиерита из природного и синтетического сырья // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. № 6. С. 137-140.
271. Аввакумов Е.Г. Механохимические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 306 с.
272. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П. Синтез цеолита NaA с использованием методов механохимии // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, вып. 4. С. 685-686.
273. Патент РФ 2146222. Способ получения синтетического цеолита типа A / Глухов В.А. Заявл. 02.11.99; Оpubл. 30.10.00, МПК № 7.
274. Ганз С.Н. Очистка промышленных газов. Днепропетровск: Промінь, 1977. 118 с.
275. Семёнова Т.А., Лейтес И.П., Аксельрод Ю.В. и др. Очистка технологических газов. М.: Химия, 1968. 392 с.
276. Uzugi K., Tamia H. Pore structure of zinc oxide prepared from the basic zinc carbonate // J. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 86, No 7. P. 699-704.
277. Бруй О.Н., Фурмер Ю.В., Сергеев С.П. и др. Исследование распределения сернистых соединений в зерне поглотителя радиоизотопным методом // Труды ГИАП. 1977. Вып. 43. С. 3-10.
278. Иконников В.Г., Тительман Л.И., Широков Ю.Г., Кириллов И.П. Управление механической прочностью гранулированных поглотителей сернистых соединений // В сб.: Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. С. 130-131.
279. Смирнов Н.Н. Разработка бессточной технологии медьсодержащих катализаторов. Дисс. ... канд. техн. наук. Иваново: 1988. 174 с.

280. *Маркина М.И., Боресков Г.К., Ивановский Ф.П.* Исследование каталитической активности железохромовых катализаторов в процессе взаимодействия окиси углерода с водяным паром // Кинетика и катализ. 1961. Т. 11, вып. 6. С. 867-871.
281. *Domka F., Lancecki M.* The role of Cr_2O_3 in catalyst for water-gas shift reaction // J. Inorg. And Allg. 1977. V. 435, No 8. P. 273-283.
282. *Ильин А.П., Широков Ю.Г., Мецгеряков В.В.* Влияние диспергирования на взаимодействие между $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и хромовой кислотой // В сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1978. С. 105-110.
283. *Печерская Ю.И., Казанский В.В.* Координация шестивалентного хрома и активность оксихромовых катализаторов в реакции полимеризации этилена // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8, № 2. С. 401-409.
284. *Жаброва Г.М., Егоров Е.В.* Закономерности сорбции и ионного обмена на амфотерных окислах и гидроокисях // Успехи химии. 1961. Т. 30, № 6. С. 405-421.
285. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
286. *Ходаков Г.С.* Сорбционная механохимия твердых неорганических материалов. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56, № 1. С. 113-128.
287. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 304 с.
288. *Кипнис М.А.* Взаимосвязь прочность - пористость алюмооксидных носителей катализаторов // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 1. С. 232-234.
289. *Кипнис М.А.* Прочность и пористость носителей катализаторов паровой конверсии: поиск закономерностей // III конф. РФ и стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Тез. докл. Ярославль, 27-31 мая 1996. С. 123-124.
290. *Беспалов А.В., Федосеев А.П., Демин В.В., Бесков В.С.* Приготовление пастообразных ванадиевых катализаторных масс (стадия смешения) // Хим. пром-сть. 2000. № 8. С. 420-423.
291. А.с. № 1235522 СССР. Способ приготовления катализатора для гидрирования сероорганических соединений в газах / *Широков Ю.Г., Ильин А.П., Румянцев Е.М. и др.* 1986. Бюл. №21.
292. *Ильин А.П., Широков Ю.Г., Смирнов Н.Н.* Механизм формирования оксидного катализатора очистки газов от сернистых соединений // В. сб.: Каталитическая очистка газов. Тбилиси: 1989. С. 181-184.
293. *Данцинг Г.А.* Каталитическая и хемосорбционная очистка углеводородных газов от сернистых соединений. М.: НИИТЭХИМ, 1979. 66 с.
294. *Конторович С.И., Маликова Ж.Г., Шабанова Е.А., Шукин Е.Д.* Влияние дисперсности и твердости частиц на прочность пористых структур, получаемых прессованием // Физика и химия обработки материалов. 1968. № 6. С. 105-110.

295. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
296. Комаров В.С., Дубницкая И.Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1981. 336 с.
297. Nazhestkina E.N., Sivkov S.P., Matyokhina O.N. Synthesis of surfactant-modified $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -based highly active adsorbent. // Intern. Conf. on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics, Abstracts. Moscow, 4-8 Oct. 1998. P. 185.
298. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г. и др. Разработка поглотителей выхлопных кислых газов на основе соединений кальция // III конф. РФ и стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Тез. докл. Ярославль, 27-31 мая 1996. С. 168-169.
299. А.с. № 1253661 СССР. Способ получения катализатора для паровой конверсии углеводородов / Ильин А.П., Широков Ю.Г., Саушкина Л.А. и др. Бюл. № 32.
300. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971. 488 с.
301. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 170 с.
302. Леванюк Т.А., Черная Г.А. Влияние спекающих добавок на свойства глиноземного носителя // Хим. технология. 1979. № 5. С. 34-36.
303. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.
304. Кочетков С.П., Широков Ю.Г. Изучение процесса термической обработки катализаторов, полученных с применением механохимического диспергирования // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49, № 4. С. 2432-2435.
305. Данциг Г.А., Мосолова З.М., Данциг М.Л. и др. Получение и свойства активной окиси цинка для процессов очистки от сернистых соединений // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49, вып. 5. С. 965-969.
306. Урьев Н.Б. Физико-химическая механика в технологии дисперсных систем. М.: Знание, 1975. 64 с.
307. Ребиндер П.А., Шукин Е.Д., Марголис Л.Я. О повышении механической прочности тел — сорбентов и катализаторов // В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск, 1964. С. 21-27.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСНОВЫ РЕОЛОГИИ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС	8
1.1. Структурообразование в формовочных массах.	9
Коллоидно-химический аспект	9
1.2. Формовочные массы для экструзии.	24
Реологический аспект	24
1.3. Основы реометрии	41
2. ЭКСТРУЗИОННОЕ ФОРМОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ	50
2.1. Некоторые модельные представления об экструзии формовочных масс	51
2.2. Требования к формовочным массам для экструзии	63
3. УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС ДЛЯ ЭКСТРУЗИИ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ	89
3.1. Формовочные массы на основе оксида алюминия	90
3.2. Формовочные массы, содержащие соединения кальция	145
3.3. Формовочные массы, содержащие соединения титана	170
3.4. Формовочные массы на основе алюмосиликатов	200
3.5. Формовочные массы на основе оксида цинка	218
3.5. Формовочные массы на основе оксида железа	231
3.5. Методы управления свойствами формовочных масс	241
4. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ	255
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	294
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	295

Ильин Александр Павлович
Прокофьев Валерий Юрьевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА
В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ
И СОРБЕНТОВ

Научное издание

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 24.12.04 Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л.18,37.Уч.-изд..л.20,38. Тираж 100 экз. Заказ

ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический
университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики
и финансов ГОУВПО «ИГХТУ»

153460, Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7