

На правах рукописи

Прокофьев Валерий Юрьевич

**МЕХАНОХИМИЯ И ЭКСТРУЗИОННОЕ ФОРМОВАНИЕ
В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ**

Специальность 05.17.01

Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Иваново 2012

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор *Ильин Александр Павлович*

Официальные оппоненты:

Ксандров Николай Владимирович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ Дзержинского политехнического института Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

Голосман Евгений Зиновьевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (г. Новомосковск); профессор кафедры технологии неорганических веществ Новомосковского института Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Савостьянов Александр Петрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология высокомолекулярных соединений, органическая, физическая и коллоидная химия» Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасский политехнический институт)

Ведущая организация: *Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь*

Защита состоится «14» мая 2012 г. в «_____» часов в аудитории Г-205 на заседании Совета по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Д 212.063.02 на базе Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. Диссертационный Совет Д 212.063.02
Факс: (4932) 32-54-33. E-mail: dissovet@isuct.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2012 г.

Ученый секретарь Совета

Гришина Елена Павловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время показатели активности единицы поверхности катализаторов и сорбентов у всех ведущих производителей находятся практически на одном уровне. В крупнотоннажных производствах, а также процессах с участием жидкой фазы дальнейшее увеличение производительности лимитируется возможностями тепло- и массообмена. И здесь на первый план выходят вопросы оптимизации формы и размеров применяемых контактов.

Наиболее эффективным способом формования катализаторов и сорбентов сложной геометрической формы (в т.ч. блоков сотовой структуры) является экструзия. Хотя экструзия, как метод формования, известен около трёхсот лет, тем не менее, до пор не выработано единого мнения, какие параметры формовочной массы определяют возможность получения требуемой формы.

Известно, что далеко не все системы, предназначенные для приготовления катализаторов и сорбентов, пригодны к экструзии. Регулирование формовочных свойств масс по-прежнему ведётся эмпирическим путём методом «проб и ошибок». В этой связи разработка методологии изучения свойств формовочных и научно обоснованного целенаправленного подхода к управлению этими свойствами представляется весьма актуальной задачей.

В последние десятилетия мощное развитие получила такая отрасль знаний, как механохимия. Используя методы механохимии применительно к технологии катализаторов и сорбентов, можно решить такие вопросы, как синтез компонентов в более мягких условиях, придание требуемых свойств продуктам и полупродуктам и др. В частности, механохимическая активация может рассматриваться как эффективный способ регулирования формовочных свойств масс для экструзии. В этом плане применение механохимических методов весьма перспективно, поскольку не требуется дополнительных ингредиентов, которые в ряде случаев могут привести к снижению качества готовых катализаторов и сорбентов. Привлекательность механохимии заключается также в простоте её реализации. Однако, механохимические процессы потребляют большое количество энергии. Следовательно, требуется разумный подход к использованию этих методов в технологии катализаторов и сорбентов, что также является актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках научного направления ИГХТУ «Гетерогенные и гетерогенно-каталитические процессы на основе дисперсных металлооксидных систем», ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (гос. контракт № 16.513.11.3023), а также тематическим планом НИР, выполняемым по заданию Министерства образования РФ № 1.1.00.

Цель работы – разработка научных основ приготовления экструдированных катализаторов и сорбентов сложной геометрической формы (включая блоки сотовой структуры) с использованием методов механохимии.

Задачи, решаемые для достижения поставленных целей:

- ✓ анализ накопленного теоретического и экспериментального материала по технологии экструдированных катализаторов и сорбентов;
- ✓ установление физико-химических закономерностей механохимической активации (МХА) и механохимического синтеза (МХС) оксидных материалов, предназначенных для приготовления катализаторов и сорбентов, в мельницах-

- активаторах с различной интенсивностью нагружения, в том числе, исследование влияния ПАВ и типа исходного сырья на указанные процессы;
- ✓ разработка методологии исследования формовочных масс на основе критического анализа реологических моделей и методов измерения свойств;
 - ✓ выявление параметров, дающих наиболее полную и объективную информацию о пригодности формовочных масс к экструзии и определение их оптимальных значений для получения требуемой формы катализаторов и сорбентов;
 - ✓ разработка научно обоснованных способов управления свойствами формовочных масс для экструзии;
 - ✓ установление взаимосвязи между условиями приготовления экструдированных катализаторов и сорбентов с использованием методов механохимии и их эксплуатационными свойствами;
 - ✓ разработка научных основ технологии экструдированных катализаторов и сорбентов сложной геометрической формы (в т.ч. блочносотовых) с использованием методов механохимии.

Объектами исследования являлись никелевые катализаторы на основе оксида алюминия, промотированного калием и кальцием, и на основе титаната алюминия для конверсии природного газа; катализаторы на основе диоксида титана и кордиерита для денирификации оксидов азота; алюмокальциевые сорбенты для извлечения галогенводородов из технологических газов; сорбенты на основе природных алюмосиликатов для очистки растительных масел; сорбенты на основе низкомодульных цеолитов для очистки стоков от катионов тяжёлых металлов.

Методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, дифференциальный термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия, электронная растровая и атомно-силовая микроскопия, рК-спектроскопия, лазерный дисперсионный анализ, атомно-адсорбционная спектроскопия, газовая и жидкостная хроматография, низкотемпературная адсорбция азота (БЭТ), ротационная вискозиметрия и другие химические и физико-химические методы анализа.

Научная новизна.

- Установлены физико-химические закономерности МХА оксидных материалов, предназначенных для приготовления катализаторов и сорбентов, в мельницах-активаторах с различной интенсивностью нагружения. Показано, что оптимальное время МХА может быть определено как максимум на зависимости энергетической эффективности процесса от времени, где энергетическая эффективность рассчитывается как отношение запасённой энергии к подведённой. Подведённую энергию предложено определять по изменению теплового эффекта растворения твёрдой фазы в кислоте или теплового эффекта термолиза.
- Методом гармонического анализа формы рентгеновской линии установлено, что в процессе МХА в присутствии сухих ПАВ деформационный процесс распространяется вглубь частицы твёрдой фазы, увеличивая протяжённость внешнего сильно разупорядоченного слоя.
- Показано, что использование гидратированного сырья в процессах МХС алюминатов кальция и калия, титаната алюминия, кордиерита, низкомодульных цеолитов позволяет увеличить скорость реакции и выхода продукта. Для описания кинетики МХС предложена комбинация уравнения кинетики диспергирования и уравнений кинетики топохимических реакций.

- Впервые разработана методология комплексного анализа формовочных свойств масс различного состава для экструзии катализаторов и сорбентов. Она включает определение оптимальной формовочной влажности, измерение структурно-механических свойств при напряжениях сдвига, близких к пределу текучести, и измерения реологических свойств в диапазоне напряжений сдвига вплоть до полного разрушения коагуляционной структуры.
- На основе обобщения экспериментальных данных выявлен минимальный набор параметров для характеристики пригодности формовочных масс для экструзии – это соотношение деформаций, период релаксации, мощность на разрушение коагуляционной структуры, индекс течения. Определены их оптимальные значения для экструзии как простых, так и сложных геометрических форм.
- На основе систематизации экспериментальных данных по экструзии катализаторов и сорбентов, а также других керамических материалов, установлены закономерности влияния различных способов регулирования свойств формовочных масс на характер изменения структурно-механических и реологических параметров систем. Показано, что использование МХА твёрдой фазы даёт возможность изменять параметры систем в широком диапазоне значений, что позволяет получать массы с оптимальными формовочными свойствами.
- Показано влияние МХА на формирование структуры активного компонента катализаторов конверсии природного газа вследствие изменения кислотно-основных свойств поверхности носителя, а также влияние МХА на поверхностные свойства алюмокальциевых сорбентов и сорбентов на основе композиций каолиновой глины и доломита.

Практическая значимость.

- Для проведения процессов МХА и МХС в технологии экструдированных катализаторов и сорбентов рекомендовано использовать мельницы с ударно-сдвиговым характером нагружения и средним (3...10 кВт/кг) значением энергонапряжённости, а процесс вести в присутствии сухих ПАВ. В этих условиях достигается необходимая степень МХА материала при приемлемых значениях времени обработки и энергетической эффективности.
- Разработаны практические рекомендации для комплексного исследования свойств формовочных масс в лаборатории, а также для экспресс-тестов в условиях цеха.
- Для оптимизации процесса экструзии предложено использовать безразмерный симплекс $Sym = P\Theta/(\rho vL)$, который связывает развитие деформационного процесса в релаксирующей жидкости и кинетическую энергию потока. Оптимальное значение Sym составляет 0,1...1.
- Показано, что использование методов механохимии в производстве экструдированных катализаторов и сорбентов позволяет снизить температуру термической обработки, что обеспечивает получение катализаторов и сорбентов с высокой механической прочностью и одновременно с хорошо развитой пористой структурой и активностью.
- Разработаны способы приготовления никелевых катализаторов конверсии природного газа: 1) блочного сотовой структуры на основе оксида алюминия (Пат. РФ 2432991), 2) блочного сотовой структуры на основе титаната алюминия; 3) на основе оксида алюминия, промотированного кальцием и калием (Пат. РФ 2432993),

которые отличаются высокой каталитической активностью при низких температурах процессах. Рассчитаны материальные и тепловые балансы производства.

- Разработаны способы приготовления алюмокальциевых сорбентов для поглощения соединений фтора из технологических газов в производстве ЭФК. Рассчитаны материальные и тепловые балансы производства сорбентов.
- Разработаны способы приготовления сорбентов для очистки растительных масел на основе природных алюмосиликатов (Пат. РФ 2317322 и 2391387).
- Разработаны способы приготовления сорбентов на основе синтетических низкомодульных цеолитов (Пат. РФ 2317945). Подобрано и рассчитано основное и вспомогательное оборудование.

Автор защищает:

- положения о комплексном подходе к исследованию процессов МХА оксидных материалов, который заключается в изучении кинетических и энергетических закономерностей процесса, в определении оптимальных условий диспергирования и МХА применительно к технологии экструдированных катализаторов и сорбентов;
- закономерности МХС сложных оксидных материалов, являющихся компонентами катализаторов и сорбентов;
- методологию комплексного анализа свойств формовочных масс для экструзии, включающую исследование структурно-механических свойств при напряжениях сдвига, близких к пределу текучести, и исследование реологических свойств в широком интервале напряжений сдвига, на основании которых выявляются параметры, характеризующие пригодность массы к экструзии заданной формы изделия, и определяются их оптимальные значения;
- положения об управлении свойствами формовочных масс для экструзии, в частности, о методах механохимической активации твёрдой фазы как способе регулирования структурно-механических и реологических свойств;
- положения о влиянии МХА на физико-химические свойства экструдированных катализаторов и сорбентов (механическую прочность, пористую структуру, каталитическую и сорбционную активность и т.п.);
- принципы организации производства экструдированных катализаторов и сорбентов по механохимической технологии.

Реализация результатов работы. Передана техническая информация, наработана и испытана опытная партия никелевого катализатора на основе оксида алюминия на АООТ «Минудобрения» / ЗАО «Катализатор» (г.Дорогобуж). Передана техническая информация, наработана опытная партия алюмокальциевого сорбента, которая испытана на ОАО «Воскресенском филиале НИУИФ» на установке по производству экстракционной фосфорной кислоты для очистки выхлопных газов от соединений фтора. Передана техническая информация, наработана и прошла апробацию опытная партия сорбента на основе низкомодульных цеолитов и испытана на АО «Красная Талка» (г. Иваново) для очистки сточных вод предприятия от катионов металлов, в частности, меди. Предложен к внедрению сорбент на основе природных алюмосиликатов для очистки растительных масел на ООО «БМ» (г. Иваново).

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на международных конференциях «Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ» (Одесса, 1993, 1997), «Механохимия и механическая ак-

тивация» (С-Петербург, 1995), «Блочные носители и катализаторы сотовой структуры» (С-Петербург, 1995), Calorimetry Experimental Thermodynamics and Thermal Analysis Conference СЕТТА'97 (Zakopane, 1997), «Актуальные проблемы химии и химической технологии (Химия-97)» (Иваново, 1997), «Mechanochemistry and Mechanical Activation. INCOME-2». (Novosibirsk, 1997), «Monolith Honeycomb Supports and Catalysts» (Novosibirsk, 1997), «Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics» (Moscow, 1998), «Актуальные проблемы химии и химической технологии ХИМИЯ-99» (Иваново, 1999), «Теоретические и экспериментальные основы создания новых высокоэффективных химико-технологических процессов и оборудования» (Иваново, 2001), «Современные научные проблемы химической технологии неорганических веществ» (Одесса, 2001), «Mechanochemistry and Mechanical Alloying. 4-th INCOME» (Braunschweig, 2003), «Механохимический синтез и спекание» (Новосибирск, 2004), «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 2009), «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности» (Минск, 2009), «Наукоемкие химические технологии – 2010» (Суздаль, 2010), Всероссийских конференциях и семинарах «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Ярославль, 1996), Конференция по технологии неорганических веществ (Казань, 2001), «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2007), «Новые технологии в азотной промышленности» (Ставрополь, 2007), «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». (Новосибирск, 2008), конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИВХИ-90» (Москва, 2008), «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2009), «Регионы в условиях неустойчивого развития» (Кострома, 2010), «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». (Звенигород, 2011), Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011) и др.

Личный вклад автора состоит в научно-теоретическом обосновании и постановке задач исследования, а также в анализе и обобщении экспериментальных данных, полученных автором лично или при его непосредственном руководстве.

Достоверность результатов исследования и обоснованность выводов базируется на использовании стандартизованных и современных физико-химических методов исследования, воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности измерений, не противоречащих научным представлениям о механохимических процессах и физико-химической механике.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 140 работ, в т.ч. 2 монографии, 2 главы монографии, 51 статья в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, 5 патентов, 80 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников информации и приложений, изложена на 428 страницах, содержит 123 рисунка, 53 таблицы, 688 библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагается общая характеристика работы, включающая обоснование актуальности темы исследования, цель работы и задачи для её достижения. Сформулирована научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В *первой главе* проведён анализ литературных данных, посвящённых современному состоянию и путям усовершенствования катализаторов и сорбентов. Дается обзор катализаторов конверсии природного газа, денирификации NO_x , сорбентов для поглощения соединений фтора из газовой фазы, сорбентов для очистки растительных масел, способов синтеза цеолитов. Сделан вывод, что повышение эффективности существующих катализаторов и сорбентов может быть достигнуто использованием промотирующих добавок или модифицированием поверхности контактов.

Показаны несомненные преимущества использования катализаторов и сорбентов сложной геометрической формы. Особое внимание уделено блочным катализаторам сотовой структуры, а также способам их приготовления.

Вторая глава посвящена процессам механохимической активации (МХА) и механохимического синтеза (МХС) компонентов катализаторов и сорбентов. Анализ современного состояния механохимии показал, что при исследовании механохимических процессов необходим комплексный подход, который включает изучение кинетических закономерностей активирования и энергетический анализ.

Предварительные исследования процесса диспергирования с использованием растровой микроскопии показали, что в мельницах с ударо-сдвиговым характером нагружения гранулометрический состав измельчённого материала близок к монодисперсному, а частицы твёрдой фазы имеют шарообразную форму. Это важно для успешного проведения последующих стадий, поэтому в технологии экструдированных катализаторов и сорбентов предпочтение следует отдать указанным типам мельниц.

Исследования процессов механической обработки глинозёма в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 показали, что можно выделить две основные стадии процесса: 1) диспергирование, 2) МХА. На первой стадии наблюдается уменьшение размера области когерентного рассеяния (ОКР), сопровождающееся увеличением удельной поверхности, при этом величина микродеформаций (МД) изменяется незначительно. Вторая стадия характеризуется скачкообразным ростом величины МД, в то время как размер ОКР и удельная поверхность практически не изменяются.

Использование сухих ПАВ (ПВС или парафина) позволяет существенно интенсифицировать процессы диспергирования и МХА. Так, в присутствии ПАВ удельная поверхность увеличивается с 19 до $\sim 60 \text{ м}^2/\text{г}$, достигаемый размер ОКР уменьшается с 47,5 до 39...42 нм, а максимальная величина МД возрастает с 0,82 до $>0,95 \%$ (табл. 1). Роль ПАВ на стадии диспергирования заключается в том, что механосорбированные молекулы ПАВ, способствуя развитию микротрещин, приводят к расколу кристаллитов. Адсорбированные ПАВ позволяют снизить избыточную энергию МД, что предотвращает их релаксацию, а процесс деформирования кристаллита распространяется вглубь частицы. Гармонический анализ формы рентгеновской линии (ГАФРЛ) показал, что протяжённость внешнего сильнодеформированного слоя увеличивается с 20...25 % от диаметра кристаллита (МХА без ПАВ) до 40...45 % (МХА в присутствии ПАВ) (рис. 1). Также было показано, что тип используемого ПАВ не оказывает существенного влияния на диспергирование и МХА глинозёма.

Энергетическая эффективность ($\mathcal{E}_{эф}$) процесса МХА глинозёма оценивалась по отношению запасённой энергии к подведённой. Запасённая энергия определялась по увеличению удельного теплового эффекта растворения в серной кислоте. Подведённая энергия рассчитывалась по известным уравнениям, где учитывается

Таблица 1. Сравнительная характеристика мельниц и способов механохимической активации глинозёма

Тип мельницы	Энергонапря- женность, кВт/кг	Добавки ПАВ (5 мас.%)	Предельно достигаемые параметры				Опти- мальное время МХА, мин	Энерге- тическая эффек- тивность, $\Delta\epsilon_{эф}, \%$
			удельная поверх- ность, $S_m, м^2/г$	размер ОКР, $D_m, нм$	величина микро- деформа- ций, $\epsilon_m, \%$	степень гидрата- ции, $\alpha_{гидр},$ мас.%	степень растворе- ния, $\alpha_{рост},$ мас.%	
Барабанная шаровая	0,02	—	16	74,0	0,37	5,2	9,2	32
		ПВС	46	45,0	0,65	5,8	—	50
		парафин	45	42,0	0,69	—	10,0	—
		—	19	47,5	0,82	6,1	10,4	12
Вибрацион- ная ролик- окольцевая	5,4	ПВС	61	42,0	0,95	8,8	—	34
		парафин	59	39,5	0,99	—	15,7	—
		—	16	46,0	0,84	6,4	10,8	0,1
Планетарная	68	ПВС	57	31,5	0,94	9,2	—	0,3
		парафин	54	31,0	1,02	—	16,1	—

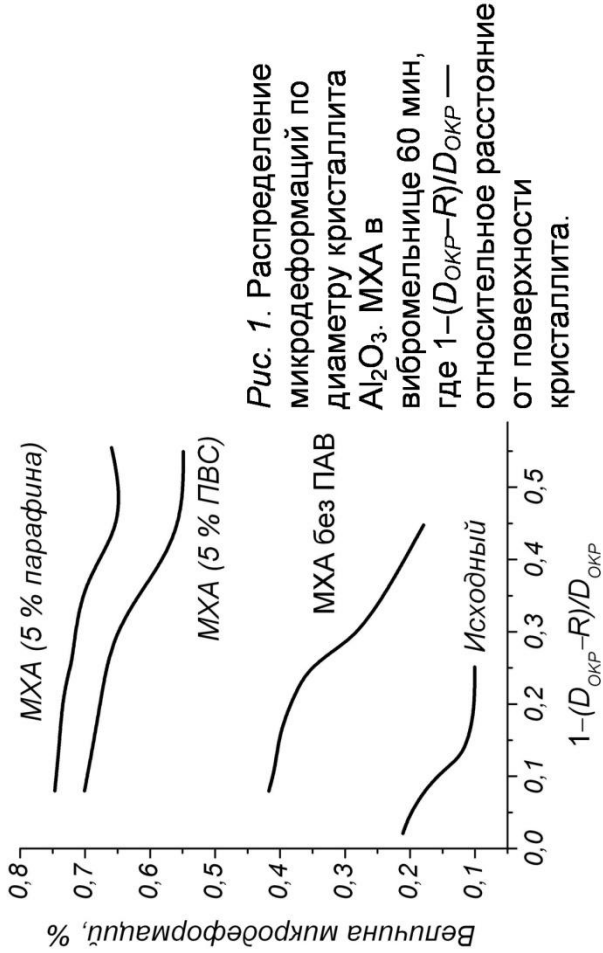


Рис. 1. Распределение микродеформаций по диаметру кристаллита Al_2O_3 . МХА в вибромельнице 60 мин, где $1-(D_{окр}-R)/D_{окр}$ — относительное расстояние от поверхности кристаллита.

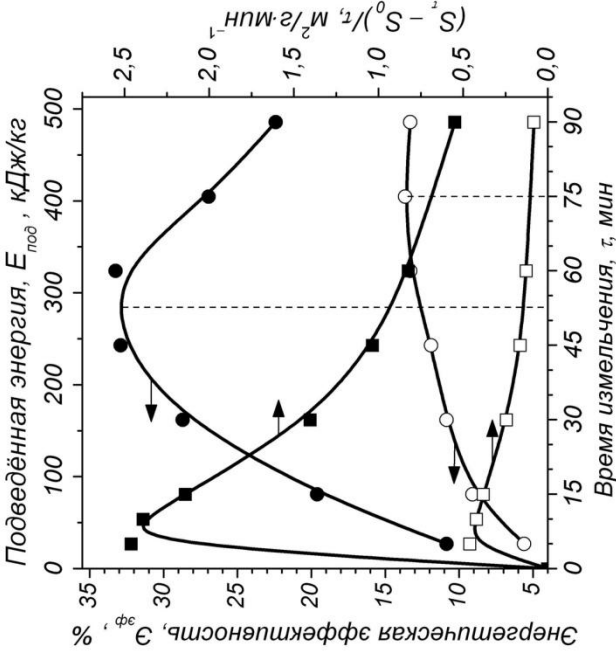


Рис. 2. Зависимости энергетической эффективности и изменения удельной поверхности глинозёма от времени обработки в вибромельнице в вибромельнице $\bigcirc, \square$ — без ПАВ; $\bullet, \blacksquare$ — в присутствии 5 мас.% ПВС

только энергия, подводимая мелющими телами непосредственно в мелющей камере, и исключаются затраты энергии на потери в передаточных механизмах и т.п. Указанные затраты энергии определяются конструктивным совершенством мельницы, а не физической картиной воздействия на материал. Этот подход позволяет более корректно оценить энергетику МХА.

Экспериментальные данные показывают, что изменение $\mathcal{E}_{эф}$ от времени измельчения имеет максимум, который отвечает оптимальному времени МХА (рис. 2). Оптимальное же время диспергирования определяется положением максимума на зависимости скорости изменения величины удельной поверхности от времени измельчения (рис. 2).

Сравнение мельниц с ударно-сдвиговым характером нагружения, но различной энергонапряжённости показывает (табл. 1), что увеличивать мощность подводимого механического импульса целесообразно до определённого значения. Так, использование более энергонапряжённой планетарной мельницы не приводит к существенному росту степени МХА по сравнению с вибрационной, а $\mathcal{E}_{эф}$ уменьшается более чем в 100 раз.

Аналогичные явления были обнаружены для МХА гидроксида алюминия. В этом случае запасённая энергия оценивалась по изменению удельного теплового эффекта термоллиза.

Таким образом, МХА сырья в технологии катализаторов и сорбентов рекомендуются мельницы со средним (3...10 кВт/кг) значением энергонапряжённости (например, вибрационные). В этих мельницах достигаются достаточно высокие величины удельной поверхности и степени МХА, а время процесса и $\mathcal{E}_{эф}$ имеют приемлемые значения.

Были исследованы процессы МХА каолиновой глины (Веселовское месторождение) и доломита (Владимирская обл.). Установлено, что при отдельном измельчении компонентов преобладающей является фракция 5...15 мкм. Совместная же обработка глины и доломита даёт частицы размером 15...30 мкм. Однако совместная МХА смеси приводит к практически полной аморфизации каолинита. Наблюдается также более чем 10-кратный рост плотности дислокаций доломита и кварца (входит в состав глины). Следовательно, совместная МХА компонентов с различной твёрдостью приводит к аморфизации мягких и существенному росту дефектности твёрдых ингредиентов. Мягкий компонент, в данном случае каолинит, выполняет роль ПАВ, снижая избыточную энергию МД, но, в то же время, способствует агрегации частиц.

Титансодержащее сырьё, предназначенное для приготовления катализаторов, содержит анатаз (~26 мас.%), метатитановую кислоту (~60 мас.%) гидросульфат титана. После МХА наблюдается дегидратация $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что приводит к практически 2-кратному увеличению содержания анатаза. Кроме того, отмечено уменьшение относительного теплового эффекта разложения $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ примерно в 3 раза от исходного уровня. Показано, что, изменяя последовательность МХА и прокаливания при 500°C, получаем анатаз с различными параметрами субструктуры.

Далее в работе рассмотрены основные положения МХС. Отмечено, термодинамическая возможность протекания твёрдофазных реакций определяется изменением энтропии системы, которая возрастает вследствие деформирования кристаллической решётки компонентов.

Исследование механохимических процессов при активировании бикомпонентных смесей соединений кальция и алюминия показало, что при использовании оксида и гидроксида кальция в системе обнаружены гидроалюминаты кальция. Отмечена также карбонизация исходных компонентов. Использование карбоната не приводит к химическому взаимодействию. Анализ параметров $\text{Al}(\text{OH})_3$ показывает (рис. 3, 4), что в смеси с CaCO_3 он имеет большую плотность дислокаций и меньший размер ОКР. Использование CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ даёт значительное увеличение межслоевого расстояния гидраргиллита в плоскости с индексами Миллера $\{002\}$, что говорит о процессе интеркаляции. Следовательно, по химической активности соединения кальция можно расположить в ряд $\text{CaO} \gg \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaCO}_3$, коррелирующий с их основностью, а по степени влияния на МХА гидроксида алюминия — $\text{CaCO}_3 > \text{Ca}(\text{OH})_2 \approx \text{CaO}$, что коррелирует с твёрдостью кристаллов.

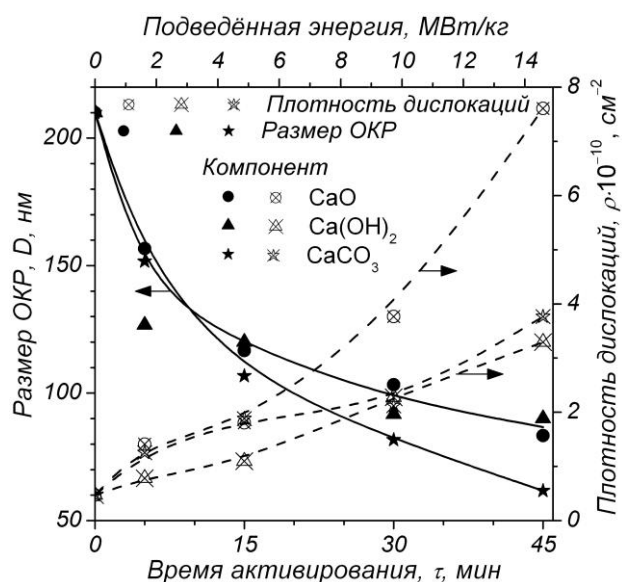


Рис. 3. Зависимости размера ОКР и плотности дислокаций гидраргиллита от времени МХА в вибромельнице

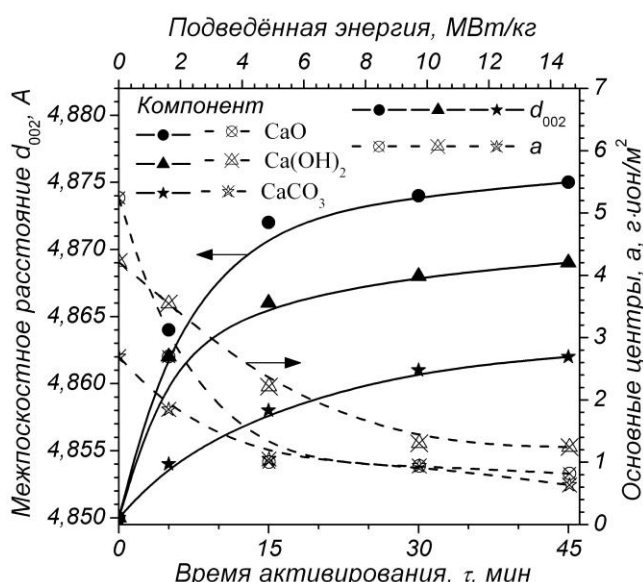


Рис. 4. Зависимости межплоскостного расстояния плоскости $\{002\}$ гидраргиллита и поверхностной концентрации основных центров от времени МХА в вибромельнице (Системы «гидраргиллит–соединения кальция», молярное отношение $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}=1:1$)

Исследования МХС в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ показали, что здесь происходит образование $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, уменьшение размера ОКР Al_2O_3 при сохранении уровня МД примерно на одном уровне. В совокупности это позволяет предположить следующую физическую модель МХС. На начальных стадиях наблюдается диспергирование Al_2O_3 и аморфизация поверхностного слоя частиц. Одновременно на частицы Al_2O_3 намалывается более мягкий $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Перемешивание на кластерном уровне ускоряет образование гидроалюмината кальция. Далее аморфизируются следующие слои частиц Al_2O_3 , и протекает твёрдофазный синтез. Если частицы оксида алюминия достаточно крупные, намолотый $\text{Ca}(\text{OH})_2$ благоприятствует их расколу. На свежееобразованную поверхность намалывается гидроксид кальция, и процесс продолжается.

МХС можно рассматривать как совокупность диспергирования и твёрдофазной реакции. Для математического описания МХС предлагается использовать комбинацию уравнений кинетики диспергирования и кинетики топохимической реакции

$$d\alpha/d\tau = K \cdot [1 - \exp(-k_2\tau)] \cdot f(\alpha),$$

где k_2 – константа скорости диспергирования; K – эффективная константа скорости топохимической реакции, $f(\alpha)$ – уравнение кинетики топохимической реакции. Для МХС алюминатов кальция в качестве $f(\alpha)$ было использовано уравнение Гистлинга–Браунштейна. Тогда уравнение кинетики МХС принимает вид:

$$d\alpha/d\tau = K \cdot [1 - \exp(-k_2\tau)] \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1} (1 - \alpha)^{2/3}.$$

Исследование процессов МХС алюминатов калия показали, что использование различного сырья приводит к образованию различных фаз. Так, в системе $\text{Al}(\text{OH})_3$ – KOH после МХС и прокаливания при 1250°C преобладающей является фаза $\text{K}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{28}$, а в системе Al_2O_3 – KOH — $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$. Отметим, что после обработки в вибромельнице в обеих системах присутствует $\text{KAlO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Для синтеза титаната алюминия было использовано два типа сырья: гидратированное ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – метатитановая кислота, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гидраргиллит) и безводное (TiO_2 – анатаз, Al_2O_3). После МХА смеси в вибромельнице на рентгенограммах образования новых кристаллических фаз не обнаружено. Последующее прокаливание при 1400°C приводит к образованию $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, причём совместная МХА позволяет в 5...6 раз увеличить выход титаната алюминия и в 2...3 раза сократить время полупревращения. Сравнение различного типа сырья показало преимущество использования гидратированных соединений. Так, в эквимольной смеси $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{Al}(\text{OH})_3$ выход $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ составляет практически 100 %, в то время как в смеси TiO_2 – Al_2O_3 — около 20 %. Отмечено также уменьшение индукционного периода.

Таким образом, совместная МХА приводит к образованию соединений-прекурсоров, которые увеличивают скорость последующего термического синтеза. В процессе МХА гидратированных соединений выделяющаяся вода способствует ускорению диффузионных процессов в твёрдой фазе на стадии механической обработки, что в итоге приводит к увеличению выхода продукта после высокотемпературного прокаливания.

Аналогичные явления были обнаружены в случае МХС кордиерита. Здесь в качестве сырья были использованы природные соединения (тальк, каолин), гидратированные (гидроксиды магния и алюминия, гидрокремнегель) и безводные оксиды. Максимальный выход при минимальном времени прокаливания достигается в смесях из природных компонентов.

Предпосылкой для проведения МХС цеолитов послужило сравнение ковалентного и нековалентного синтезов. Анализ показал, что в процессе синтеза цеолитов (в отличие от ковалентного синтеза) образующиеся связи кинетически обратимы, а величины ΔH и ΔS сравнимы. Следовательно, успех синтеза цеолитов не имеет энергетических ограничений, а определяется кинетическими факторами. Для синтеза цеолита со структурой А была использована эквимольная смесь $12\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{Al}(\text{OH})_3 + 12\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В процессе МХА смеси отмечено образование содалитовых структур, из которых при последующей термической обработке формируется структура цеолита.

Третья глава посвящена методологическим вопросам оценки и оптимизации параметров формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов, а также систематизации экспериментальных данных и разработке способов целенаправленного управления формуемостью.

Формовочные массы для экструзии представляют собой высококонцентрированные дисперсные системы, которые классифицируются как твёрдообразные вязкопластичные тела, т.е. в зависимости от внешних условий нагружения могут проявлять свойства как жидкости, так и твёрдого тела. Формовочные массы, обладающие пространственной структурой, которая образована коагуляционными связями, характеризуется таким явлением, как релаксация. Сущность этого явления заключается в том, что при постоянстве нагрузки упругая энергия рассеивается, и обратимые деформации трансформируются в деформации формоизменения. Увеличение напряжения сдвига приводит сначала к частичному, а затем и полному разрушению коагуляционной структуры, что фиксируется по изменению эффективной вязкости. Подобный набор свойств предъявляет определённые требования к методам изучения свойств. Они должны измерять

- ✓ параметры, характеризующие твёрдое тело,
- ✓ параметры, характеризующие пластичность,
- ✓ параметры, характеризующие поведение системы в большом интервале напряжений и скоростей сдвига.

Для описания реологического поведения структурированных дисперсных систем необходимы модели, в которые входят параметры, имеющие чёткий физический смысл и возможность их измерения в эксперименте. В качестве таковой широкое применение получила модель Максвелла–Шведова и Кельвина, описывающая развитие относительной деформации ε' при постоянной нагрузке P в течение времени τ :

$$\varepsilon' = P/E_1 + P/E_2 [1 - \exp(E_2\tau/\eta_2)] + (P - P_{k1})\tau/\eta_1,$$

где E_1 , E_2 — модули упругости и эластичности соответственно (Па); η_1 — наибольшая пластическая вязкость (Па·с); η_2 — наименьшая (бингамовская) вязкость (Па·с); P_{k1} — предельное напряжение сдвига (Па).

По соотношению этих констант можно рассчитать структурно-механические свойства:

$P_c = P_{k1}/\eta_1$ — пластичность (скорость развития пластической деформации),

$\lambda = E_2/(E_1 + E_2)$ — эластичность (доля медленной упругости),

$\theta = \eta_1/E$ — период релаксации (время, за которое обратимые деформации уменьшаются в e раз, переходя в пластические).

Для времени 900 с и нагрузки $2 \cdot 10^4$ Па рассчитывают приведённые относительные деформации (упругую, эластическую и пластическую).

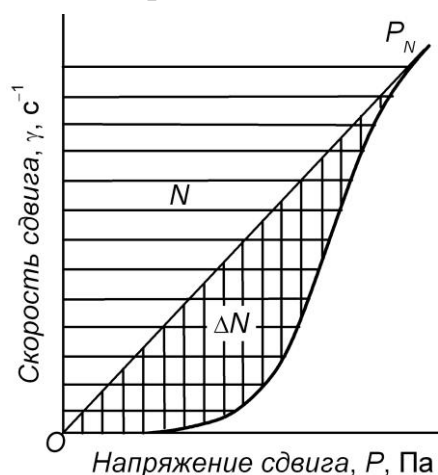


Рис. 5. К определению мощности на течение

Поведение системы в широком интервале скоростей сдвига с достаточной точностью может быть описано уравнением Оствальда–Де Вале:

$$P = \eta_0 \gamma^n \quad \text{или} \quad \eta = \eta_0 \gamma^{n-1},$$

где P и γ — напряжение (Па) и скорость (с^{-1}) сдвига соответственно, n — индекс течения, η_0 — константа консистенции ($\text{Па} \cdot \text{с}^n$).

Индекс течения имеет следующий физический смысл: при $n = 1$ — ньютоновская жидкость, при $n < 1$ — тиксотропная жидкость, при $n > 1$ — дилатантная жидкость.

Используя полную реологическую кривую, можно рассчитать мощность, необходимую для поддержания течения. На рис. 5 приведена типичная для формовочных масс кривая течения. Точка P_N — переход режима течения в ньютоновский. Площадь фигуры N (горизонтальная штриховка) отвечает полной мощности на течение. Часть этой мощности ΔN (вертикальная штриховка) расходуется на разрушение коагуляционной структуры.

Среди существующих методов определения реологических свойств для формовочных масс могут быть использованы

- пенетрометрические методы основаны на проникновении рабочего органа (конуса, иглы, штампа и т.п.) в исследуемую систему;
- приборы с плоскопараллельным зазором, принцип действия которых заключается в измерении развития тангенциального смещения во времени;
- ротационная вискозиметрия базируется на фиксации параметров вращения рабочего органа прибора, соприкасающегося с испытуемой системой;
- капиллярная вискозиметрия, в основу которой положено измерение времени истечения материала через капилляр известного сечения.

Указанные методы можно классифицировать по следующим признакам:

- 1) измерение упруго-эластических и пластических свойств при напряжениях сдвига близких к пределу текучести (пластометры) — структурно-механические свойства;
- 2) измерение свойств в режиме развитого течения вплоть до полного разрушения коагуляционной структуры (вискозиметры) — реологические свойства.

Весьма важным является вопрос выбора способа испытания формовочных масс. Безусловно, для исследовательских работ желательно использовать все методы. Отметим, что обязательным является комплекс исследований, включающий измерения как структурно-механических свойств (например, пластометр с параллельно смещающейся пластиной), так и реологических (ротационный или капиллярный вискозиметры). Однако эти методы требуют достаточно много времени. В условиях производства, когда технологический режим отработан и требуется лишь экспресс-контроль свойств, можно рекомендовать, например, конический пластометр.

К формовочным массам, предназначенным для экструзии, предъявляются следующие требования:

- 1) в формовочной пасте должны в необходимой степени развиваться пластические деформации, другими словами, масса должна в процессе продавливания через фильеру в точности принять заданную форму;
- 2) достаточно прочная коагуляционная структура формовочных масс, которая обеспечивает сохранение реологических свойств в приемлемом диапазоне непосредственно в формовочной машине под действием высоких напряжений сдвига;
- 3) после выхода из фильеры экструдат должен сохранить приданную форму и быть пригодным для проведения последующих технологических операций (транспортировка, провяливание, сушка и т.д.);
- 4) сформованное изделие не должно иметь макродефектов, снижающих его механическую прочность и ухудшающих товарный вид готовых подуктов.

Перечисленные выше требования тесно взаимосвязаны между собой и, в тоже время, являются противоречивыми. Априори можно утверждать, что для получения экструдатов сложной формы с тонкими стенками (например, сотовые блоки) эти требования будут намного жёстче, чем для простой формы (цилиндр, кольцо).

Влажность является одним из важнейших параметров формовочных паст. Принцип определения пластической прочности основан на измерении глубины погружения конуса в пасту при известной нагрузке. Значение оптимальной формовочной влажности на 1...2 мас.% меньше влажности, отвечающей образованию ближней коагуляционной структуры, и существенным образом зависит от физико-химических свойств поверхности частиц, а именно, от лиофильности и адсорбционной способности, а также величины удельной поверхности дисперсной фазы. Далее все параметры масс приведены при оптимальной формовочной влажности.

Другим критерием пригодности формовочных масс к экструзии служит соотношение различных видов деформаций. Следует заметить, что этот показатель является одним из самых популярных у различных авторов, о чем говорит большое количество работ, посвященных формованию, где используется этот критерий. Однако до настоящего времени не существует единого мнения, какое соотношение деформаций оптимально. На основе обобщения экспериментальных данных можно заключить, что

- 1) недопустимо преобладание упругих деформаций, которое ведёт к хрупкому разрушению экструдата;
- 2) необходимо, чтобы все виды деформаций были развиты в должной степени, т.е. доля какого-либо одного вида деформаций не должна превышать 70 %;
- 3) только структурно-механических свойств явно недостаточно для уверенной характеристики пригодности пасты к экструзии заданной геометрической формы, возникает необходимость комплексного исследования с привлечением, в частности, реологических параметров.

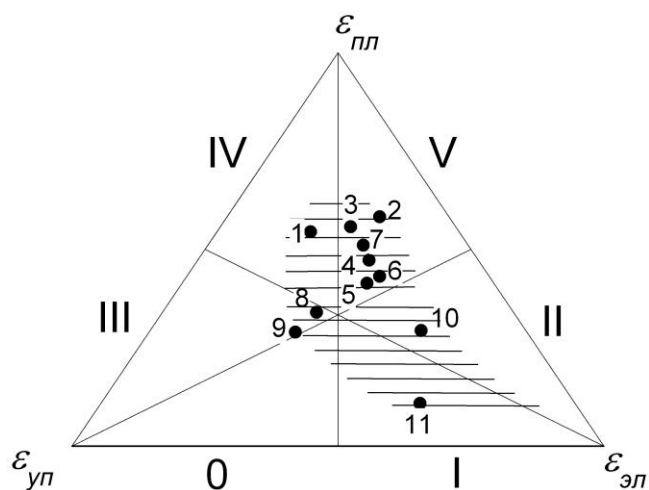


Рис. 6. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах: ультрафарфор (1); Al_2O_3 –парафин (2); Al_2O_3 –ПВС (3); TiO_2 –ПВС (4); TiO_2 –глина–ПЭО (5); TiO_2 –глина–ПВС (6); графит–КМЦ (7); $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ –ПЭО (8); $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ –КМЦ (9); Fe_2O_3 – AlOOH (10); Fe_2O_3 – AlOOH – $\text{Al}(\text{OH})_3$ (11)

Как показывает опыт работы, наиболее легко блоки сотовой структуры формируются из керамических масс, в частности, из ультрафарфоровой. Измерение свойств этой массы показало, что в ней наблюдается преимущественное развитие пластических деформаций, и она принадлежит IV структурно-механическому типу (рис. 6). Опыт работы с различными массами также показывает, что для формования, например, сотовых блоков наиболее подходящими являются массы с преимущественным развитием пластических деформаций 40...70 % и принадлежащие IV-му или V-му структурно-механическим типам. Вместе с тем, имеются данные, что формование

блочной структуры из масс на основе оксида железа и гидроксидов алюминия возможно из систем, имеющих преимущественное развитие медленных эластических деформаций. Всё сказанное позволило определить область (выделена штриховкой) соотношения деформаций, к которой должна принадлежать масса для формования блоков сотовой структуры. На рисунке хорошо видно, что в выделенную

область попадают все представленные образцы. Однако для экструзии тонкостенных изделий пригодна далеко не каждая масса. Так, сотовый блок удастся получить 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 ПЭО, масс из титаната алюминия и гидроксида железа.

Следовательно, определённое соотношение деформаций является необходимым, но недостаточным условием для характеристики пригодности массы для формования.

Критериями, по которым можно оценить прочность коагуляционной структуры, являются полная мощность, затрачиваемая на течение, N и мощность, затрачиваемая на разрушение коагуляционной структуры, ΔN . Роль значений N и ΔN в процессе экструзии следующая.

Во-первых, эти параметры определяют прочность сырого сформованного изделия после выхода массы из фильеры. Во-вторых, сравнительно высокие значения N и ΔN необходимы для формовочной массы непосредственно в процессе экструзии, т.к. фильера имеет довольно большое гидравлическое сопротивление. Для преодоления этого сопротивления к формовочной массе необходимо приложить некое внешнее давление, которое в экструдерах создается шнеком или поршнем. Для 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 переход течения в режим с энергично разрушающейся структурой. Более же прочная коагуляционная структура позволяет работать при более интенсивных внешних воздействиях.

Все представленные на рис. 6 образцы попадают в оптимальную область. Однако сформовать изделия сложной формы возможно далеко не из всех масс. Так, масса на основе графита со связующим КМЦ имеет значения N и ΔN 4,6 и 2,0 МВт/м³ соответственно (табл. 2). При экструзии из этой массы сложнопрофильных изделий в процессе прохождения через каналы фильеры под действием внешнего сдвигающего напряжения она переходит в режим течения с практически разрушенной структурой. Формовочные массы на основе Al_2O_3 и TiO_2 со связующим ПВС также имеют недостаточно высокие значения N и ΔN , что также приводит к подобным явлениям. Заметим, что при экструзии цилиндрических гранул и колец из упомянутых масс 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 систем сложнопрофильные экструдаты были получены из образцов 1, 2, 8, 9, 10, 11. Итак, для экструзии блоков сотовой структуры значения полной мощности, затрачиваемой на течение, и мощности, затрачиваемой на разрушение коагуляционной структуры, должны быть на уровне не ниже 20 и 15 МВт/м³ соответственно.

Рассмотрим влияние на процесс экструзии таких структурно-механических характеристик, как пластичность, эластичность и период релаксации. Для этого вновь обратимся к таблице 2.

Таблица 2. Структурно-механические и реологические свойства формовочных масс (номера образцов соответствуют рис. 6)

№ пп	Структурно-механические свойства			Реологические свойства		
	пластичность, $Pc \cdot 10^6$, c^{-1}	эластичность, λ	период релаксации, Θ , с	мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , МВт/м ³	константа консистенции, η_0 , Па·с ⁿ	индекс течения, n
1	1,0	0,2	900	46	130	0,26
2	0,6	0,8	700	25	125	0,29
3	2,0	0,5	500	10	110	0,35
4	3,3	0,6	1050	4	16	0,63
5	1,0	0,6	1350	16	31	0,38
6	3,2	0,6	1400	18	53	0,42
7	4,3	0,4	2000	2	20	0,46
8	3,4	0,4	1820	19	14	0,29
9	3,2	0,4	2510	18	13	0,30
10*	2,3	0,7	8110	—	—	—
11*	5,7	0,7	2390	—	—	—

*[Кругляков В.Ю., Куликовская Н.А., Исунова Л.А. // Катализ в пром-ти. 2008. № 5. С. 41-49]

Как следует из представленных данных, значения пластичности изменяются от $0,6 \cdot 10^{-6}$ до $4,3 \cdot 10^{-6} c^{-1}$. Кроме того, значение Pc может достигать и величины $11 \cdot 10^{-6} c^{-1}$, при этом из таких масс можно получить блоки сотовой структуры. Таким образом, статическая пластичность не может служить однозначным критерием для пригодности формовочной массы к экструзии. В этом лишний раз убеждает и физический смысл пластичности – *скорость* развития пластических деформаций.

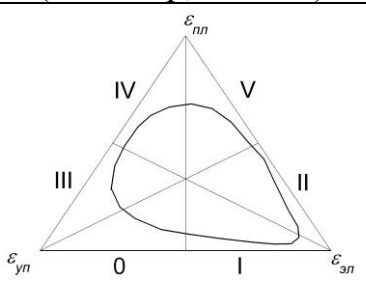
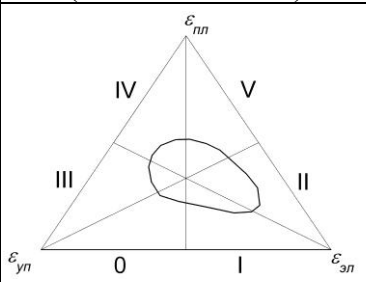
Другая структурно-механическая характеристика – эластичность для приведённых в таблице образцов также изменяется довольно в широком диапазоне 0,2...0,8. Если обратиться к физическому смыслу этой величины (доля медленной упругости в обратимом деформационном процессе без учёта пластических свойств системы), то становится понятным, что и эта величина также не может выступать в качестве критерия пригодности формовочной массы к экструзии. Подтверждением тому является пригодность к экструзии блоков сотовой структуры массы как с низким значением эластичности (образец 1), так и высоким (образцы 10, 11).

Среди структурно-механических характеристик следует особо выделить период релаксации Θ . Интерес к этому параметру вполне закономерен, поскольку релаксационные явления в процессе формования играют очень важную роль. При экструзии необходимо, чтобы в канале фильеры течение было установившимся. Для этого желательно, чтобы период релаксации был меньше времени прохождения массой канала фильеры, т. е. необходимо выполнение одного из условий: либо небольшой период релаксации, либо длинный формирующий канал фильеры. И здесь следует отметить, что увеличение длины формирующего канала приведет 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 ре-

жим с интенсивно разрушающейся структурой. Также при больших значениях периода релаксации наблюдается образование нерегулярных дефектов при выходе экструдата из канала. Таким образом, массы с небольшими периодами релаксации (500...2000) более предпочтительны.

Одним из параметров, оказывающих наиболее сильное влияние на процесс течения, является индекс течения n . Распределение скорости течения по каналу фильеры имеет пуазейлевский характер. Питающая часть фильеры представляет собой систему отдельных каналов, расположенных на различном расстоянии от центра потока. 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 формирующих каналах фильеры. Следовательно, низкие значения индекса течения более выгодны при формировании сложнопрофильных изделий, поскольку скорости течения пасты в центре фильеры и на ее периферии будут отличаться на меньшую величину. Наиболее приемлемым значением индекса течения $n \leq 0,3$. При формировании же сотовых блоков из масс, имеющих значительно большие индексы течения, например, из массы на основе TiO_2 и глины с добавкой ПВС ($n = 0,42$) (табл. 2), наблюдается, в частности, эффект «распускающегося цветка», который вызван именно большой разностью скоростей потока в центре и на периферии фильеры.

Таблица 3. Оптимальные значения параметров формовочных масс

Свойства	Параметры	Оптимальные значения	
		простая форма (цилиндр, кольцо)	сложная форма (сотовый блок)
Структурно-механические	Соотношение деформаций		
	Период релаксации	300...100000 с	500...2000 с
Реологические	Прочность коагуляционной структуры	не менее 2 МВт/м ³	не менее 15 МВт/м ³
	Индекс течения	не более 0,7	не более 0,3

Таким образом, по измерениям свойств формовочных масс только каким-либо одним методом невозможно сделать вывод о пригодности массы к экструзии, обязательно нужен комплекс исследований. Основные критерии, по которым можно судить о пригодности массы к экструзии, представлены в табл. 3.

Многие исследователи указывают на взаимосвязь свойств формовочных масс и условий экструзии с характеристиками готового изделия. В этой связи, весьма интересным представляется вопрос, каким образом свойства пластических паст и условия экструзии влияют на характеристики экструдата (в частности, прочность).

Какой-либо общей закономерности прочности гранул от линейной скорости экструзии не прослеживается: все точки на графике расположены хаотично. Здесь

можно говорить о зависимостях, которые применимы лишь для конкретной массы, отформованной с использованием только одной фильеры.

В гидродинамике режим течения характеризуют числом Рейнольдса (Re). В реологии для характеристики течения нелинейной релаксирующей жидкости принято использовать число Вайсенберга (We), которое представляет собой отношение периода релаксации и времени деформирования. Кроме того, используется число Деборы (De), показывающее степень текучести материала в эксперименте. Анализ критериев показывает, что во всех случаях условия экструзии характеризуются скоростью экструзии v . Поведение пасты в динамических условиях в числе Re описываются эффективной вязкостью η , Релаксационные процессы представлены в числах We и De через период релаксации Θ . Понятно, что набор показателей для характеристики течения неньютоновской вязко-пластичной релаксирующей жидкости весьма скуден. Естественно, что было бы желательно использовать и такой параметр как давление экструзии P . Подобный безразмерный критерий можно представить симплексом, который связывает развитие деформационного процесса релаксирующей системы и кинетическую энергию потока:

$$Sym = P\Theta/(\rho vL).$$

На зависимостях прочности гранул от Re , We и De также не прослеживается какой-либо закономерности. Бóльшую ясность вносит зависимость механической прочности от Sym (рис. 7). Выясним причину появления экстремумов.

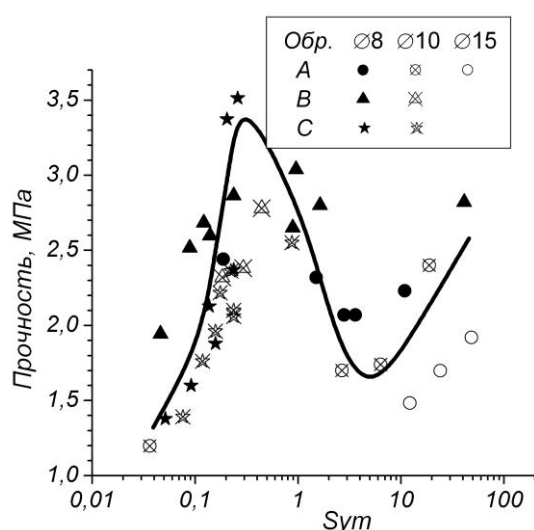


Рис. 7. Зависимости механической прочности гранул от Sym

Для этого экспериментально был определён характер распределения скоростей в канале фильеры для каждого образца, отформованного при известных условиях. Анализ всех полученных распределений позволил выявить 3 характерных случая: *I* – экспериментальная кривая лежит выше расчётной; *II* – экспериментальная и расчётная кривые практически совпадают; *III* – экспериментальная кривая лежит ниже расчётной.

В случае *II* наблюдается установившееся развитое течение. В случае *I* при малой скорости экструзии время нахождения пасты в канале достаточно, чтобы релаксационные эффекты проявились в той степени, когда их

можно зафиксировать, что и создаёт наблюдаемый эффект «опережения». В случае *III* скорость экструзии настолько велика, что за время нахождения пасты в канале фильеры режим течения не успевает перейти в развитый установившийся. Это приводит к тому, что внешние слои «отстают» от расчётной скорости потока.

При сопоставлении данных по распределению скоростей для каждого образца соответствующим точкам на рис. 7 была обнаружена следующая корреляция. Режиму течения *I* соответствует восходящая ветвь на рис. 7 до значения Sym примерно 0,1. Область в районе максимума на рис. 7 отвечает режиму течения *II*. Соответственно, оставшаяся часть кривой – режим течения *III*. Таким образом, максимальную прочность гранулы имеют в том случае, когда в канале фильеры установившееся течение. Этому режиму соответствуют значения Sym в интервале 0,1...1.

Самым простым способом регулирования реологическими свойствами паст является изменение влажности. Превышение оптимального значения приводит к резкому снижению пластической прочности P_m и с точки зрения технологии не приемлемо. Имеются случаи, когда для экструзии целесообразно использовать формовочные массы с влажностью меньше оптимального значения, когда при оптимальном значении формовочной влажности эти массы обладают излишней пластичностью. В качестве примеров здесь можно привести системы на основе гидрогеля алюминия, оксида цинка.

Для приготовления катализаторов и сорбентов используются добавки электролитов. Цель введения электролитов образование временной технологической связки или модифицирование твёрдой фазы для получения заданных каталитических или сорбционных свойств. Введение электролитов является действенным способом управления структурно-механическими свойствами и позволяет существенным образом изменить реологические свойства масс. Одним из серьёзных недостатков использования электролитов для получения формовочных масс является их высокая коррозионная активность, что приводит к быстрому износу технологического оборудования и образованию токсичных выбросов. Таким образом, использование электролитов оправдано лишь в тех случаях, когда применяемые вещества входят в состав катализаторов или сорбентов (например, модифицирование каолиновой глины уксусной кислотой в процессе приготовления алюмосиликатного сорбента) или другие способы регулирования реологических свойств формовочных масс не дают желаемого эффекта.

Изменение размера частиц твёрдой фазы достигается применением измельчающих устройств самой разнообразной конструкции. Последнее определяет размер и форму частиц после диспергирования. Улучшение формовочных свойств масс после диспергирования твёрдой фазы выражается в увеличении доли пластических деформаций в общем балансе, снижается период релаксации Θ , увеличивается прочности коагуляционной структуры формовочных масс ΔN , а также снижение индекса течения n . Однако излишнее уменьшение размера частиц твёрдой фазы ведёт к чрезмерному развитию пластических свойств формовочных. Введение в эти системы порошка с большим размером частиц позволило существенным образом снизить долю пластических деформаций.

Введение в формовочную массу ПАВ целесообразно, прежде всего, в тех случаях, когда система обладает выраженными упруго-эластическими свойствами. Добавка ПАВ позволяет добиться повышения доли пластических деформаций, что ведёт к выравниванию всех видов деформаций, и попаданию формовочной массы в область оптимального соотношения деформаций. Совокупность изменения структурно-механических констант приводит к росту пластичности системы P_c и снижению периода релаксации Θ . Кроме того, добавки ПАВ позволяют существенно повысить прочность коагуляционной структуры ΔN . Естественно, что на изменение абсолютных величин реологических параметров будет оказывать влияние тип выбранного ПАВ, при сохранении тенденции в изменении этих параметров. Оптимальное количество ПАВ составляет 3...5 мас.% и определяется аналогично оптимальной формовочной влажности.

Мощным способом регулирования свойств формовочных масс является МХА исходного сырья. В процессе механической обработки размер частиц уменьшается

только на начальных стадиях. Остаётся постоянным и координационное число. Значит, изменение свойств формовочных масс после МХА нельзя объяснить изменением числа контактов между частицами твёрдой фазы. В процессе достаточно продолжительной МХА в мельницах-активаторах происходит увеличение химической активности твёрдой фазы, о чём свидетельствует более чем трехкратное увеличение степени гидратации глинозёма после МХА (табл. 1). Следовательно, в формовочных массах изменяется характер коагуляционного взаимодействия между частицами. Для увеличения эффекта МХА можно использовать добавки ПАВ, которые в дальнейшем на стадии приготовления формовочной массы и экструзии будут выполнять роль пластификаторов.

На рисунках 8 и 9 показано, каким образом влияют уменьшение влажности паст, уменьшения размера частиц и МХА твёрдой фазы на свойства формовочных масс. Увеличение дисперсности и степени МХА частиц твёрдой фазы приводят к аналогичным качественным изменениям реологических свойств. МХА в сравнении с чистым диспергированием позволяет значительно расширить диапазон изменения свойств масс. Максимальный эффект управления формовочными свойствами достигается при использовании мельниц-активаторов со средним значением энергонапряжённости (3...10 кВт/кг). Дальнейшее увеличение энергонапряжённости мельниц не даёт существенных изменений в реологическом поведении формовочных паст.

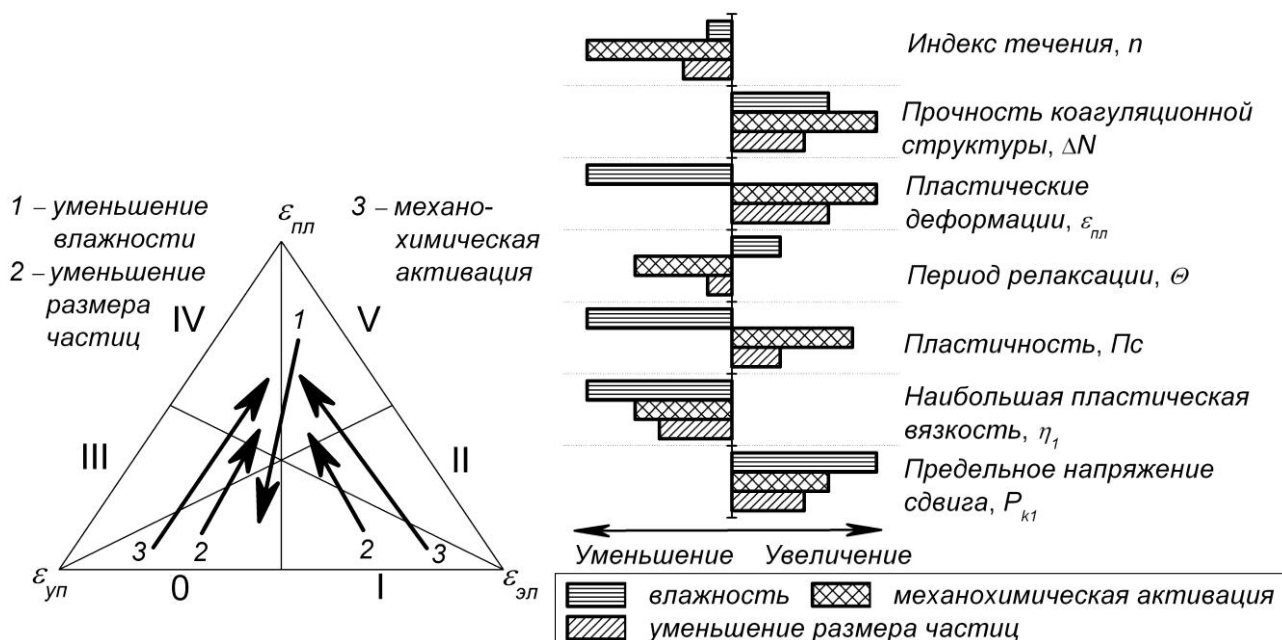


Рис. 8. Влияние уменьшения влажности формовочных масс, уменьшения размера частиц твёрдой фазы и МХА на соотношение деформаций

Рис. 9. Влияние уменьшения влажности формовочных масс, уменьшения размера частиц твёрдой фазы и МХА на структурно-механические и реологические свойства

Предсказать свойства формовочной массы при смешении различных компонентов можно лишь в том случае, когда нет химического взаимодействия между ингредиентами. И здесь на первый план выходит вопрос, каким образом вводимые добавки повлияют на свойства готового катализатора или сорбента. Можно получить формовочную массу, из которой легко формируется блок сотовой структуры, но эта система чаще всего содержит такие компоненты (например, глину), которые имеют крайне малую удельную поверхность, что не приемлемо для катализаторов

и сорбентов. 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 сорбционные свойства системы на основе цеолита NaA и малоступинской глины. Введение алюмосиликатов, тем не менее, это позволило сформовать сорбент оптимальной формы, который обладает минимальным гидравлическим сопротивлением.

МХС катализаторов и сорбентов на стадии их приготовления можно рассматривать как разновидность использования компонентов с различными структурно-механическими свойствами. Принципиальное отличие здесь заключается в том, что в процессе синтеза в мельницах-активаторах постоянно изменяется состав твёрдой фазы. Указанным способом были сформованы системы для получения носителей катализаторов из титаната алюминия, алюминатов калия, кордиерита, алюмокальциевых сорбентов.

На стадии МХС могут образовываться соединения, которые в результате гидравлического твердения образуются кристаллизационные связи, поэтому следует обращать внимание не только на получение пластичных масс, но принимать меры к временной стабилизации этих свойств. Это достигается применением добавок, замедляющих процессы кристаллизации или блокированием поверхности твёрдых частиц водонерастворимыми добавками.

Четвёртая глава посвящена исследованию физико-химических свойств разрабатываемых экструдированных катализаторов и сорбентов.

На стадии высокотемпературной обработки формованных носителей из оксида алюминия, титаната алюминия, кордиерита происходит формирование пористой структуры и набор механической прочности. Во второй главе было показано, что на стадии МХА увеличивается активность твёрдой фазы. Это позволяет снизить температуру прокаливания с 1300...1400 до 1100...1200 °С, при этом механическая прочность составляет от 20 до 60 МПа (табл. 4). Снижение температуры обеспечивает высокую пористость и, что самое важное, сохранение открытых пор. Это, в свою очередь, уменьшает количество пропиток до $1 \div 2$.

Увеличение открытой пористости весьма важно для катализаторов истинно высокотемпературных процессов, к которым относится конверсия природного газа, где имеются серьёзные диффузионные ограничения. Экспериментальные данные показывают (табл. 4), что образцы, приготовленные по механохимической технологии имеют высокую каталитическую активность.

Согласно данным ИК-спектроскопии введение добавок калия в процессе приготовления алюмооксидного носителя приводит к образованию основных поверхностных центров. АСМ-изображения поверхности катализатора показывают, что изменяется размер частиц нанесённого NiO. В частности, увеличивается отношение высоты частицы к её длине, которое становится равным 0,12...0,18. Изменение геометрии частиц даёт увеличение количества рёбер кристаллов активного компонента, что обеспечивает увеличение каталитической активности в процессе конверсии природного газа при низких температурах процесса (табл. 4).

Таблица 4. Физико-химические свойства образцов катализаторов конверсии углеводородов

Варианты технологии	Содержание NiO, мас. %	Механическая прочность, МПа	Пористость, об. %	Удельная поверхность, м ² /г	Термостойкость**	Водопоглощение, мас. %	Активность – остаточное содержание метана, % об. (п: г=2: 1; W=6000 ч ⁻¹) при температурах, °С			
							500	600	700	800
NiO, нанесенный на Al ₂ O ₃ (МХА с парафином)	14...17	50	45...50	17...20	26	23...25	33,8	—	—	0,5
NiO, нанесенный на Al ₂ O ₃ (МХА с ПВС)	14...17	40	45...50	20...23	16	24...26	35,4	—	—	0,5
NiO, нанесенный на Al ₂ O ₃ (МХА с Са(ОН) ₂)	7...10	60	35...40	22...25	19	—	30,5	—	—	0,4
NiO, нанесенный на TiO ₂ ·Al ₂ O ₃	10...12	55	40...45	10...12	> 50	18...20	28,8	7,8	1,8	0,4
NiO, нанесенный на Al ₂ O ₃ (МХА с КОН)	10...12	14	60...65	25...30	30	26...28	24,7	—	3,4***	0,3
ГИАП 3-6Н*	6...9	50	25...30	2...4	15	12...13	38,5	—	—	1,5
ГИАП-16-01*	25...28	60	30...35	45...55	25	—	37,2	12,3	5,0	0,5
ГИАП 18*	10...12	50	40...45	30...40	20	—	36,0	—	4,0	0,5
ГИАП-8*	6...10	18	—	—	20	—	35,0	—	—	1,0
ДКР-1*	11...13	30	—	—	—	27	35,0	—	5,0	—

* данные по этим строкам приведены согласно ТУ на катализаторы.

** число теплосмен 1200→20°C без разрушения гранул, не менее.

*** При температуре 650 °С.

МХС алюминатов кальция в процессе приготовления сорбентов позволяет получить поглотитель, имеющий механическую прочность не менее 10 МПа. Испытания этого сорбента в цехе производства ЭФК для очистки технологических газов показывают их преимущества перед традиционными сорбентами из активного оксида алюминия (рис. 10).

Сорбенты на основе низкомодульных цеолитов со структурой типа А также демонстрируют весьма высокие показатели. Так, механическая прочность композиционного цеолитного сорбента более 18 МПа, а степень очистки по катионам меди стоков различных цехов АО «Красная Талка» (г. Иваново) составляет не менее 80 % (табл. 5).

Комбинирование МХА и обработки глины уксусной кислотой позволяет изменять кислотно-основные свойства сорбентов на основе каолиновых глин и доломита. Сочетание этих методов позволяет получать сорбенты, имеющие механическую прочность не менее 3 МПа и бипористую структуру, где, согласно данным низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), присутствуют как тонкие поры (3...4 нм), так и мезопоры с диаметром более 20 нм. Наличие на поверхности сорбентов кислотных и основных центров в сочетании с оптимальной пористой структурой обеспечивают высокую степень очистки растительного масла по всем нормируемым показателям (табл. 6).

В *пятой главе* даются основы механохимической технологии экструдированных катализаторов и сорбентов.

Использование МХА исходного сырья позволяет получать смеси для приготовления катализаторных масс, в которых шихта имеет повышенную химическую активность в процессах с участием как твёрдых, так и жидких компонентов. Для технологии экструдированных катализаторов и сорбентов эти процессы имеют следующее практическое значение:

- ✓ МХС позволяет получать компоненты катализаторов и сорбентов в более мягких условиях по сравнению с традиционными методами синтеза (снижение температуры прокаливания, сокращение времени термообработки, исключение жидкофазного синтеза);
- ✓ МХА является мощным средством регулирования структурно-механических и реологических свойств формовочных масс, что позволяет экструдировать сложнопрофильные изделия, включая блоки сотовой структуры;
- ✓ МХА даёт возможность получения катализаторов и сорбентов, имеющих высокие значения пористости и удельной поверхности в сочетании с высокой механической прочностью, что обеспечивается повышенной химической активностью твёрдой фазы, позволяющей снизить температуру прокаливания на 100...200 °С, а ряде случаев, исключить эту стадию.

Использование МХА и МХС позволило разработать способы получения экструдированных катализаторов и сорбентов. Это

- никелевые катализаторы конверсии природного газа, где носителем являются
 - ✓ оксид алюминия (корунд),
 - ✓ композиция оксида алюминия и алюминатов кальция,
 - ✓ композиция оксида алюминия и алюминатов калия,
 - ✓ титанат алюминия,
- ванадиевые катализаторы, нанесённые на кордиерит,

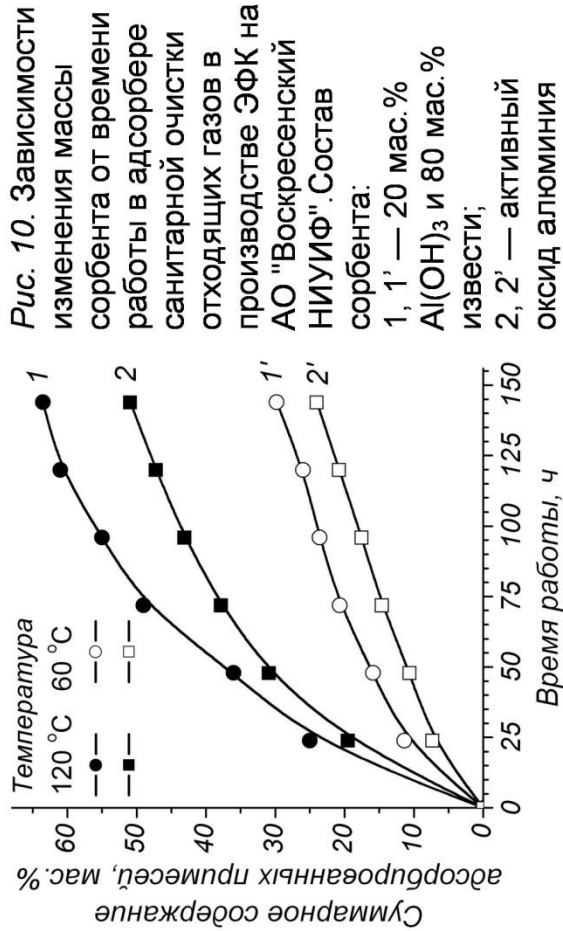


Таблица 5. Испытания композиционного поглотителя на основе низкомодульных цеолитов и глины на стоках АО «Красная Талка» (г. Иваново)

Стоки	Начальная концентрация Cu^{2+} , мг/л	Конечная концентрация Cu^{2+} , мг/л	Степень очистки, %
Красильный цех	0,45	0,02	96
Отбельный цех	0,05	0,01	80
Печатный цех	3,50	0,60	82

Таблица 6. Показатели подсолнечного масла после очистки на блочно-сотовом сорбенте на основе веселовской глины (объемная скорость $0,02\text{ c}^{-1}$)

Ингредиенты сорбента	Механическая прочность, МПа	Объем доступных пор, см ³ /г	Кислотное число, мг КОН/л	Перекисное число, ммоль/л	Количество фосфатидов, мг/л	Содержание металлов, мг/л		
						Zn	Fe	Ni
Масло исходное								
Доломит (совместная МХА), вода	4,3	0,121	1,80 (63,5 %)	2,1 (65,0 %)	0,58 (76,4 %)	14,30	1,40	0,50
Доломит, (раздельная МХА) вода	4,6	0,093	1,28 (74,1 %)	2,3 (61,7 %)	0,61 (75,2 %)	1,23	1,20	0,36
Доломит (совместная МХА), уксусная к-та	3,0	0,132	1,23 (75,1 %)	1,7 (71,7 %)	0,48 (80,5 %)	1,42	0,92	0,18
Доломит (раздельная МХА), уксусная к-та	3,6	0,113	1,54 (68,8 %)	1,9 (68,3 %)	0,45 (81,7 %)	1,56	0,87	0,21
ГОСТ 52465-2005 (высший сорт)						Не нормируется		

- алюмокальциевые сорбенты для очистки газов в производстве экстракционной фосфорной кислоты,
- сорбенты для тонкой очистки сточных вод от катионной металлов на основе композиции цеолита типа NaA и каолиновых глин,
- сорбенты для тонкой очистки растительных масел от нежелательных примесей на основе композиции каолиновых глин и доломита.

Все указанные катализаторы и сорбенты были получены в виде экструдированных изделий, в т.ч., в виде блоков сотовой структуры (рис. 11).

При разработке принципиальных схем приготовления катализаторов и сорбентов решалась задача не только получения гранул или блоков со сложной геометрической формы. В предлагаемых способах производства должно использоваться как доступное и сырьё, так и доступное оборудование. Кроме технологических задач параллельно решались вопросы улучшения экологической чистоты катализаторного производства.



Рис. 11. Носитель катализатора паровой конверсии природного газа из титаната алюминия



Рис. 12. Принципиальная блок-схема получения экструдированных катализаторов и сорбентов по механохимической технологии

Анализ разработанных выше схем производства экструдированных катализаторов и сорбентов, получаемых по механохимической технологии, позволяет выделить общие закономерности в их организации. Все технологические операции можно объединить в 4 группы (рис. 12).

В первую группу входят технологические операции, связанные с получением компонентов катализаторов и сорбентов, если другой способ невозможен (титанат алюминия, кордиерит, цеолиты). Ко второй группе относятся операции, связанные с приготовлением формовочной массы. Сюда входит процесс МХА твёрдой фазы, который желательно проводить в присутствии сухих

ПАВ. Из механоактивированных компонентов готовится формовочная масса. В зависимости от способа приготовления в качестве жидкой фазы могут быть использованы вода, минеральные или органические кислоты, растворы щёлочи или солей. Третья группа процессов включает собственно экструзионное формование,

сушку и прокаливание (при необходимости) сформованных изделий. Температуру, скорость нагрева, время выдержки на этих стадиях необходимо подбирать индивидуально. В четвёртую группу процессов входят операции формирования активной поверхности катализаторов и сорбентов.

ИТОГИ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны научные основы механохимической технологии экструдированных катализаторов и сорбентов, включая получение их в виде блоков сотовой структуры. Способы включают использование методов механохимии как для синтеза, так и для активирования сырьевых компонентов, что обеспечивает получение продуктов и полупродуктов с оптимальными свойствами, повышает технологичность процесса, а также благоприятствует улучшению условий труда и экологической безопасности за счёт сокращения объёмов жидкой фазы в технологическом процессе и замены агрессивных и вредных ингредиентов.
2. Проведены исследования процессов диспергирования и МХА оксидных материалов. Показано, что стадия диспергирования глинозёма характеризуется увеличением площади удельной поверхности и уменьшением размера ОКР при сохранении величины микродеформаций примерно на одном уровне, стадия МХА сопровождается существенным ростом дефектности при фактически постоянном размере частиц. При МХА гидратированных соединений наблюдается выделение свободной воды.
3. Для оценки энергетической эффективности процесса МХА предложено использовать отношение запасённой энергии к подведённой. Запасённая энергия определялась по увеличению теплового эффекта растворения в кислоте или по уменьшению теплового эффекта термолiza. Максимум на зависимости энергетической эффективности отвечает оптимальному времени МХА.
4. Установлено, что добавки ПАВ на стадии диспергирования способствуют расколу кристаллитов, на стадии МХА предотвращает релаксацию дефектов, что приводит к увеличению протяжённости внешнего сильно-деформированного слоя частицы. Добавки ПАВ способствуют росту энергетической эффективности и уменьшению оптимального времени МХА.
5. Рекомендовано для проведения МХА в технологии экструдированных катализаторов и сорбентов использовать мельницы с ударно-сдвиговым характером нагружения и средним (3...10 кВт/кг) значением энергонапряжённости. Эти мельницы обеспечивают получение частиц твёрдой фазы шарообразной формы с гранулометрическим составом, близким к монодисперсному, а также достаточно высокую степень МХА при приемлемых уровне энергетической эффективности (15...30 %) и времени процесса (не более 1 ч).
6. Установлены закономерности МХС алюминатов кальция. Показано, что по активности в реакции синтеза соединения кальция располагаются в ряд $\text{CaO} \gg \text{Ca(OH)}_2 > \text{CaCO}_3$, коррелирующий с их основностью. По влиянию на степень МХА — $\text{CaCO}_3 > \text{Ca(OH)}_2 \approx \text{CaO}$, коррелирующий с твёрдостью кристаллов.
7. Предложены физическая модель МХС и уравнение кинетики процесса, которое представляет собой комбинацию уравнения кинетики диспергирования и уравнения кинетики топохимической реакции.

8. Показано, что использование гидратированного сырья для МХС титаната алюминия, кордиерита и низкомодульных цеолитов позволяет увеличить выход целевого продукта и сократить время последующего термического синтеза.
9. Впервые разработана методология комплексного исследования свойств формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов. Она включает измерение структурно-механических свойств при напряжениях сдвига, близких к пределу текучести массы (пластометры), и измерение реологических свойств в широком диапазоне напряжений сдвига (вискозиметры). Даны рекомендации по использованию этих методов условиях научно-исследовательской лаборатории и в условиях производства.
10. Выявлены структурно-механические и реологические параметры, характеризующие пригодность формовочной массы к экструзии изделий заданной геометрической формы. К ним относятся: 1) соотношение деформаций, 2) период релаксации, 3) мощность на разрушение коагуляционной структуры, 4) индекс течения. Определены их оптимальные значения для экструзии как простых форм (цилиндр, кольцо), так и для сложнопрофильных блоков сотовой структуры.
11. Обобщены и систематизированы данные о влиянии различных способов регулирования формовочных свойств на структурно-механические и реологические параметры масс для экструзии. Показано, что МХА сырьевых компонентов позволяет изменять формовочные свойства в широком диапазоне, получая массы с оптимальными значениями структурно-механических и реологических параметров.
12. Для оптимизации режима экструзионного формования предложено использовать безразмерный симплекс $Sym = P\Theta/(\rho vL)$, который объединяет свойства масс (Θ – период релаксации, ρ – плотность), условия экструзии (P и v – напряжение и скорость соответственно) и параметры фильеры (L – длина канала) и связывает развитие деформационного процесса в релаксирующей жидкости и кинетическую энергию потока. Установлено, что оптимальный интервал значений Sym 0,1...1, что отвечает установившемуся режиму течения в канале фильеры.
13. Показано, что использование методов механохимии позволяет получать экструдированные катализаторы и сорбенты, обладающие требуемой механической прочностью в сочетании с высокой открытой пористостью.
14. Установлено влияние кислотно-основных свойств поверхности алюмооксидного носителя на формирование нанесённого слоя активного компонента. Показано, что сочетание механохимической и кислотно-щелочной обработок позволяет регулировать свойства поверхности катализаторов и сорбентов.
15. Показано, что использование методов механохимии для приготовления катализаторов конверсии природного газа позволяет получать контакты, обладающие высокой активностью при низких температурах процесса.
16. Установлено, что сорбенты, приготовленные по механохимической технологии, имеют высокую сорбционную способность в процессах очистки газов от соединений фтора, очистки растительных масел, очистки сточных вод.
17. Разработаны способы получения никелевых катализаторов конверсии природного газа на основе титаната алюминия и оксида алюминия, промотированного кальцием и калием, катализаторов денирификации на основе кордиерита и анатаза, способы получения алюмокальциевых сорбентов, сорбентов на основе каолиновых

глин и доломита, низкомодульных цеолитов. Разработанные способы предусматривают получение катализаторов и сорбентов в виде блоков сотовой структуры.

18. Результаты работы внедрены на АО «Минудобрения» / ЗАО «Катализатор» (г.Дорогобуж), ОАО «Воскресенский филиал НИУИФ», АО «Красная Талка» (г. Иваново), ООО «БМ» (г. Иваново). Суммарный экономический эффект 19,3 млн.руб/год.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Прокофьев В.Ю. Методы измерения реологических свойств паст для экструзии (обзор) // Стекло и керамика. 2010. № 4. С. 22-26.
2. Прокофьев В.Ю. Методологический подход к выбору оптимальных свойств формовочных масс для экструзии (обзор) // Стекло и керамика. 2011. № 1. С. 11-16.
3. Прокофьев В.Ю. Взаимосвязь условий экструзии паст и механической прочности гранул // Изв. вузов. Химия и хим. техн-гия. 2011. Т. 54, №. 2 С. 113-117.
4. Прокофьев В.Ю. Механохимия и реология в технологии экструдированных катализаторов и сорбентов // Хим. техн-гия. 2011. № 8. С. 465-470.
5. Прокофьев В.Ю. Влияние условий экструзии паст на механические свойства гранул катализаторов и сорбентов // Катализ в пром-ти. 2011. № 6. С. 33-39.
6. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Процессы измельчения и механохимической активации в технологии оксидной керамики (обзор) // Стекло и керамика. 2012. № 1. С. 16-21.
7. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г. Механохимические явления при диспергировании глинозема в присутствии добавок поверхностно-активных веществ // Изв. ВУЗов, сер. Химия и хим. техн-гия. 1993. Т. 36, вып. 4. С. 68-72.
8. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г. Влияние механохимической активации на реологические характеристики формовочных масс на основе глинозема / Изв. вузов, сер. Химия и хим. техн-гия. 1994. Т. 37, вып. 7-9. С. 119-123.
9. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г., Ягодкин В.И. Механохимический синтез алюминатов кальция // Изв. ВУЗов, сер. Химия и хим. техн-гия. 1995. Т. 38, вып. 4-5. С. 28-32.
10. Ильин А.П., Широков Ю.Г., Прокофьев В.Ю. Механохимическое активирование глинозема // Неорганические материалы. 1995. Т. 31, № 7. С. 933-936.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г., Юрченко Э.Н., Новгородов В.Н. Влияние релаксационных эффектов на процесс экструзии носителей и катализаторов // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 10. С. 1685-1690.
15. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Кунин А.В., Новгородов В.Н., Юрченко Э.Н. 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.
16. 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.
 17. Yurchenko E.N., Prokofev V.Yu., Ilyin A.P., Shyrokov Yu.G. Optimum properties of extruding paste powders on the basis of TiO_2 , Al_2O_3 and other substances for production of honeycomb supports // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. Vol. 60, 2. P. 269-277.
 18. Прокофьев В.Ю., Кунин А.В., Ильин А.П., Юрченко Э.Н., Новгородов В.Н. Использование методов механохимии для синтеза кордиеритовых носителей катализаторов // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, вып. 10. С. 1655-1659.
 19. Кунин А.В., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П. Синтез титаната алюминия с использованием стабилизирующих добавок // Стекло и керамика. 1999. № 4. С. 20-23.
 20. 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.
 21. 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.
 22. 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.
 23. 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.
 24. 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.
 25. 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.
 26. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Управление структурно-механическими свойствами формовочных масс при получении экструдированных носителей и катализаторов // Катализ в пром-ти. 2002. № 6. С. 45-51.
 27. 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. техн-гия. 2002. № 11. С. 4-8.
 28. 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.
 29. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П. Сорбент на основе цеолита NaA для извлечения катионов Cu(II) из растворов // Хим. техн-гия. 2003. № 6. С. 10-12.
 30. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Оптимизация свойств формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов // Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. техн-гия. 2003. Т. 46, вып. 6. С. 152-156.
 31. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П. Регулирование свойств формовочных масс на основе технического глинозема // Стекло и керамика. 2004. № 3. С. 16-19.

32. Прокофьев В.Ю., Кунин А.В., Ильин А.П. Формование сложнопрофильной пористой керамики на основе кордиерита // Стекло и керамика. 2004. № 9. С. 14-17.
33. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Басова Т.В. Влияние поверхностно-активных веществ на структурообразование формовочных масс на основе ZnO // ЖПХ. 2005. Т. 78, вып. 2. С. 240-244.
34. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П. Исследование реологических свойств суспензий на основе каолина и органических кислот // Изв. вузов. Химия и хим. техн-гия. 2006. Т. 49, вып. 12. С. 48-52.
35. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П. Очистка льняного масла на модифицированной белой глине // Изв. вузов. Химия и хим. техн-гия. 2007. Т. 50, вып. 6. С. 56-59.
36. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Шушкина Е.А., Ильин А.П. Экструзионное формование сорбентов на основе каолина // Стекло и керамика. 2007. № 8. С. 29-32.
37. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В. Прогнозирование качества очистки растительных масел от восков в присутствии белой глины // Химия растительного сырья. 2007. № 4. С. 111-116.
38. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П. Экструзионное формование сорбентов на основе синтетических цеолитов // Стекло и керамика. 2005. № 9. С. 21-25.
39. Грудцин С.М., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П. Комплексный анализ формовочных свойств носителей катализаторов на основе глинозема // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн-гия. 2008. Т. 51, вып. 9. С. 82-85.
40. Прокофьев В.Ю., Захаров О.Н., Разговоров П.Б., Ильин А.П. Модифицированные алюмосиликатные сорбенты для очистки растительного масла // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн-гия. 2008. Т. 51, вып. 7. С. 65-69.
41. Прокофьев В.Ю., Захаров О.Н., Разговоров П.Б., Кухоль К.Б., Экструзионное формование блочных сорбентов для очистки растительных масел // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн-гия. 2009. Т. 52, вып. 3. С. 89-92.
42. Прокофьев В.Ю., Захаров О.Н., Разговоров П.Б. Физико-химические явления в процессе приготовления сорбента из композиции глина – доломит // Стекло и керамика. 2009. № 4. С. 32-35.
43. Прокофьев В.Ю., Кузнецов В.В., Грудцин С.М., Калашиникова М.Г. Исследование катализатора $\text{Ni/K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ для паровой конверсии метана // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, вып. 3. С. 462-466.
44. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. Физико-химические процессы, протекающие при введении каолиновых глин в растительные масла // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 159-164.
45. Жидкова А.Б., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Рентгенографическое исследование твердофазного синтеза алюмосиликатов натрия со структурой цеолитов // Изв. вузов, сер. химия и хим. техн-гия. 2010. Т. 53, № 12. С. 127-131.
46. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Гордина Н.Е., Захаров О.Н. Сорбент на основе каолиновой глины для очистки подсолнечного масла // Химическая технология. 2011. № 3. С. 151-156.
47. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Гордина Н.Е. Исследование пористой текстуры сорбентов на основе каолиновых глин // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, вып. 11. С. 1780-1784.

48. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Экструзия катализаторов и сорбентов. Физико-химическая механика и реология. LAP LAMBERT Academic Publishing, Deutschland, 2011. 190 с.
49. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов. Иваново: ИГХТУ. 2004. 316 с.
50. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Грудцин С.М. Формовочные массы для экструзии. Основные требования // В кн. «Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова». Иваново: ИГХТУ, 2008. С. 122-144.
51. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Экструдированные сорбенты на основе оксида цинка // В кн. «Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова». Иваново: ИГХТУ, 2008. С. 97-122.
52. Пат. РФ 2317945 (С1). Способ получения гранулированного цеолита типа А / Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П., Гордина Н.Е. Заявл. 07.07.2006. Оpubл. 27.02.2008. Бюл. № 6.
53. Пат. РФ 2317322 (С1). Способ очистки растительных масел от восков / Разговоров П.Б., Макаров С.В., Пятачков А.А., Прокофьев В.Ю., Володарский М.В. Заявл. 13.04.2006. Оpubл. 20.02.2008. Бюл. № 5.
54. Пат. РФ 2391387 (С1). Способ адсорбционной очистки растительных масел / Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Захаров О.Н., Ильин А.П. Заявл. 18.12.2008. Оpubл. 10.06.2010. Бюл. № 16.
55. Пат. РФ 2432991 (С1). Способ приготовления катализатора для конверсии углеводородов / Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П. Заявл. 06.05.2010. Оpubл. 10.11.2011. Бюл. № 31.
56. Пат. РФ 2432993 (С1). Способ приготовления катализатора для конверсии природного газа / Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П. Заявл. 06.05.2010. Оpubл. 10.11.2011. Бюл. № 31.