

## Литература

1. Ванчурин В.И., Ли Цзензи, Семенов Г.М., Бруштейн Е.А., Телятникова Т.В. // Химическая промышленность. 1995. № 10. С. 581–584.
2. Holzmann H. // Platinum Met. Rev. 1969. Vol. 13, № 1. P. 2.
3. Пат. 197459 (СССР). 1967.
4. Головня Е.В. Окисление аммиака на платиноидных сетках и блочном оксидном катализаторе сотовой структуры. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008.
5. Бесков В.С., Бруштейн Е.А., Ванчурин В.И., Головня Е.В. // Катализ в промышленности. 2008. № 2. С. 31–46.
6. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты // М.: Госхимиздат, 1958. 133 с.
7. Апельбаум Л.О., Темкин М.И. // ЖФХ. 1948. Т. 22. № 2. С. 179–194.

УДК 541.124

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСТРУЗИИ ПАСТ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

© 2011 г. В.Ю. Прокофьев

Ивановский государственный химико-технологический университет

Катализаторы и сорбенты сложной геометрической формы (например, блоки сотовой структуры) чаще всего готовят методом экструзии пластических масс [1, 2]. Положительный результат экструзионного формования паст определяется несколькими факторами: 1) оптимальное сочетание структурно-механических и реологических свойств формовочных масс; 2) конструкция фильеры (геометрия каналов, материал формующих поверхностей); 3) конструкция экструдера (шнек, поршень); 4) режим формования (скорость выхода экструдата, режим движения массы).

Исследование свойств формовочных масс и выбор их оптимальных значений освещены во многих работах. Если понятие «оптимальная формовочная влажность» и методика ее определения сомнений не вызывают [1–5], то проблема оптимального сочетания различных видов деформаций остается дискуссионной [1, 2, 5–10]. Основные разногласия сводят-

ся к тому, какие именно виды деформаций должны преобладать: пластические или эластические (или медленные упругие). Нет единого мнения и в выборе критерия оптимизации структурно-механических и реологических свойств формовочных масс; а отсутствие надежных приборов для измерения этих свойств также является сдерживающим фактором, на что указывалось в работе [6].

Тем не менее, все авторы пришли к общему мнению: 1) преобладание упругих деформаций ведет к хрупкому разрушению экструдата, что недопустимо; 2) требуется все виды деформаций развить так, чтобы доля любого из этих видов не превышала 70 % (отметим, что для простых форм экструдата, например цилиндр или кольцо, указанные требования к формовочным массам гораздо мягче [1]); 3) для уверенной характеристики пригодности пасты к экструзии заданной геометрической формы катализатора и сорбента только структурно-механических свойств ее явно недостаточно, поэтому необходимы комплексные исследования с привлечением, в частности, реологических параметров, на что указывалось в [1, 5, 6].

Прокофьев В.Ю. – канд. техн. наук, докторант кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ (153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7). Тел.: (4932) 30-73-46 (доб. 4-45). E-mail: pv@isuct.ru

Многие исследователи, в частности [1, 3—9, 11], указывают на взаимосвязь свойств формовочных масс и условий экструзии с характеристиками готового изделия, такими, как механическая прочность на раздавливание, пористая текстура и др. Также высказывается мнение о значимости релаксационных эффектов на экструзию [12]. Для количественной характеристики процессов релаксации целесообразно использовать значение периода релаксации  $\Theta$ , который легко и с высокой степенью надежности можно определить экспериментально, используя модели Максвелла—Шведова и Кельвина [1, 13]. Период релаксации рассчитывается:

$$\Theta = \eta_1/E, \quad (1)$$

где  $\eta_1$  — наибольшая пластическая вязкость, Па·с;  $E$  — равновесный модуль упругости, Па. Период релаксации является временем, за которое эластические деформации под постоянной внешней нагрузкой переходят в необратимые пластические, уменьшаясь в  $e = 2,71...$  раз. Значение  $\Theta$  напрямую связано с критической длиной, характеризующей расстояние, когда устанавливается стационарный режим течения при переходе от одного типоразмера канала к другому [14]. В работе [5] было показано, что на механическую прочность гранул влияет скорость экструзии. Для каждой из масс зависимости механической прочности гранул от скорости экструзии становились возрастающими или убывающими, с максимумом или минимумом. Наблюдаемые явления авторы объясняют различным соотношением деформаций. Другие параметры (например, вязкость, период релаксации, размеры фильеры) во внимание не принимались.

В этой связи весьма интересен вопрос, как свойства пластических паст и условия экструзии влияют на характеристики экструдата. В гидродинамике режим течения показан числом Рейнольдса:

$$Re = vD\rho/\eta, \quad (2)$$

где  $v$  — линейная скорость движения жидкости в канале, м/с;  $D$  — диаметр канала, м;  $\rho$  и  $\eta$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>; и эффективная вязкость, Па·с, жидкости соответственно. В реологии течение нелинейной релаксирующей жидкости характеризует число Вайсенберга (Weissenberg) [15, 16], представляющее отношение периода релаксации и времени деформирования:

$$We = \gamma\Theta = \Theta(dv/dx) = \Theta v/R, \quad (3)$$

где  $\gamma$  — скорость сдвига, с<sup>-1</sup>;  $R$  — радиус канала, м. Кроме того, используется число Деборы (Deborah) [16], показывающее степень текучести материала в эксперименте:

$$De = \Theta/\tau_n = We \cdot R/L = \Theta v/L, \quad (4)$$

где  $\tau_n$  — характерное время наблюдения, с;  $L$  — длина канала, м.

Анализ уравнений (2)—(4) показывает, что во всех случаях условия экструзии характеризуются параметром  $v$ . Изменение состояния пасты в динамических условиях в числе  $Re$  описывается эффективной вязкостью  $\eta$ , релаксационные процессы представлены в числах  $We$  и  $De$  через период релаксации  $\Theta$ . Понятно, что число показателей, характеризующих течение неньютоновской вязкопластичной релаксирующей жидкости, весьма ограничено. Представляется желательным использовать и такой параметр, как давление экструзии  $P$ . Подобный безразмерный критерий можно представить симплексом, который связывает развитие деформации релаксирующей системы и кинетическую энергию потока:

$$Sym = P\Theta/(pvL). \quad (5)$$

Таким образом, цель работы — установить зависимость механической прочности гранул от реологических свойств паст и условий экструзии, которые целесообразно представить в виде критерияльных уравнений. Для того, чтобы исключить возможные ссылки на отличия в химическом составе, а значит, и в характере коагуляционных взаимодействий, исследуемые пасты, имея в основе одинаковый материал, должны готовиться разными способами. Для выявления общих закономерностей между свойствами систем и условиями экструзии важно, чтобы пасты существенно различались по своим структурно-механическим и реологическим свойствам.

## Экспериментальная часть

В работе исследовались пасты, приготовленные из глины Веселовского месторождения (Добровольский район Донецкой области, Украина). Образец  $A$  — свежеприготовленная масса; образец  $B$  — то же, что и  $A$ , после 1 недели хранения в закрытой таре; образец  $C$  — свежеприготовленная масса из глины и 30 мас. % SiO<sub>2</sub> (ч.д.а., измельченный).

Структурно-механические свойства определяли

по кривым развития деформаций во времени при различных нагрузках на пластометре конструкции Д.М. Толстого [13]. Кривые развития обрабатывались с использованием модели Максвелла—Шведова и Кельвина. Реологические параметры рассчитывали по кривым течения [1, 6], полученным на ротационном вискозиметре Rheotest-2 с использованием насадки конус—плоскость в диапазоне скоростей сдвига  $2\text{--}4960\text{ с}^{-1}$  методом Серле [17]. Для обработки кривых течения использовали известные реологические уравнения:

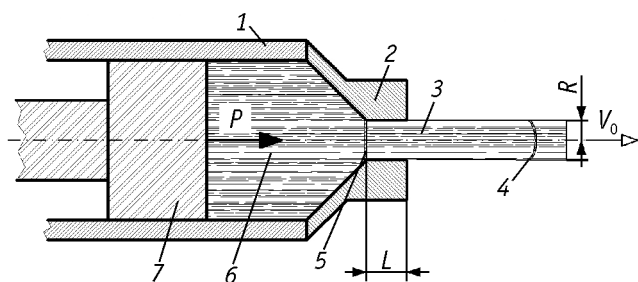
$$P = \eta_0 \dot{\gamma}^n, \quad (6)$$

$$\eta = \eta_0 \dot{\gamma}^{n-1}, \quad (7)$$

где  $P$  — напряжение сдвига, Па;  $\eta$  — эффективная вязкость, Па·с;  $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\eta_0$  — константа консистенции, Па·с <sup>$n$</sup> ;  $n$  — индекс течения. Полная мощность на течение и мощность на разрушение коагуляционной структуры рассчитаны графическим интегрированием реологических кривых [1, 6, 13].

Пасты формовали на поршневом экструдере (рис. 1), варьируя скорость выхода массы из формирующей головки и размеры фильеры (диаметр 8, 10, 15 мм и длина канала 15 и 20 мм). На скорость выхода массы из экструдера влияли, изменяя давление в гидроцилиндре (на рисунке не показан), который служит приводом поршня. Давление в гидроцилиндре, измеренное манометром, пересчитывали на давление в канале фильеры, сопоставляя размеры гидроцилиндра и фильеры.

Экструдат разрезали на гранулы (высота равна диаметру) и сушили при температуре  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Механическую прочность на раздавливание по торцу определяли на гидравлическом прессе с относительной погрешностью не более 5 %.



**Рис. 1.** Схема поршневого экструдера

1 — корпус; 2 — фильера; 3 — экструдат; 4 — отклик; 5 — маркер (графит); 6 — формовочная масса; 7 — плунжер

## Обсуждение результатов

Данные измерений показывают (см. таблицу), что представленные образцы существенно отличаются по структурно-механическим и реологическим свойствам. В частности, по соотношению деформаций пасты относятся к разным структурно-механическим типам ( $A - 0$ ,  $B - V$ ,  $C - IV$ ), значения периодов релаксации и прочность коагуляционной структуры расходятся значительно. В пасте  $C$  экстремально высокая скорость развития пластических деформаций, что подтверждает значение статической пластичности  $Ps$ . Необходимо отметить еще один важный для данного исследования момент — значения индексов течения  $n$ , характеризующие тиксотропные свойства паст, существенно различаются. Объединяет все пасты родственный химический состав, а значит, и близкие по своей природе коагуляционные связи между частицами твердой фазы.

Из всех паст в исследованных диапазонах скоростей экструзии формируются качественные, без видимых дефектов, цилиндрические гранулы. Исключения составляют 5 образцов из пасты  $C$ , имеющих дефекты «драконов зуб». На всех графиках, которые будут представлены ниже, точки, соответствующие этим образцам, обведены в квадрат.

Какой-либо общей закономерности прочности гранул от линейной скорости экструзии не прослеживается: все точки на графике расположены хаотично (см. рис. 2, *а*). Здесь можно говорить о зависимостях, которые применимы лишь для конкретной массы, отформованной с использованием только одной фильеры. О связи прочности гранул и объемной скорости экструзии (см. рис. 2, *б*) можно сказать то же самое: зависимости наблюдаются лишь в отдельных образцах.

По расположению точек на графике «прочность—давление экструзии» (см. рис. 3) можно сделать вывод, что механическая прочность гранул с увеличением давления экструзии возрастает. Это вполне закономерно, поскольку более высокое давление в формирующей головке уплотняет пасту, приводя к сближению частиц дисперсной фазы, что и определяет прочность гранул.

Интерес представляют зависимости механической прочности гранул от чисел  $Re$  (2),  $We$  (3),  $De$  (4) и  $Sym$  (5) (см. рис. 4). Здесь уже прослеживается некоторая закономерность с максимумом и минимумом. Отметим, что распределение точек схоже на всех четырех зависимостях. Подобная зависимость обнаружена в работе [11] на примере массы из  $ZnO$ .

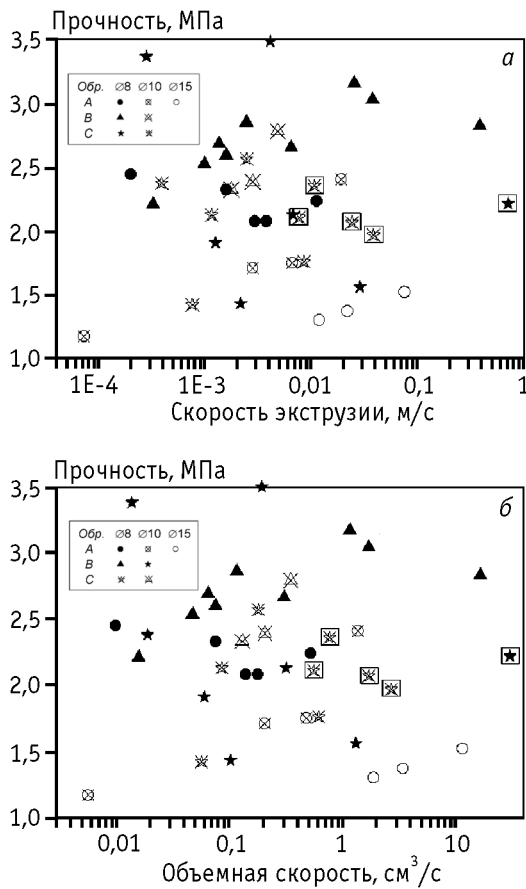


Рис. 2. Зависимости механической прочности гранул от линейной (а) и объемной (б) скоростей экструзии

Достоинства и недостатки каждого критерия обсуждались выше. Поэтому для анализа влияния большего числа факторов на результат экструзии полезно было бы сочетать в одном критерии динамические и релаксационные свойства пасты, что можно реализовать через произведения соответствующих критериев:

$$Re \cdot We = \nu D \rho / \eta \cdot \nu \Theta / R = 2 \nu^2 \Theta \rho / \eta, \quad (8)$$

$$Re \cdot De = \nu D \rho / \eta \cdot \nu \Theta / L = \nu^2 \Theta \rho / \eta \cdot D / L. \quad (9)$$

Давление формования влияет не только на прочность гранул, но и определяет энергозатратность процесса. Критерием же оптимизации в данном случае является качество экструдата. Поэтому необходимо использовать параметры, характеризующие пасту: вязкость (влияет на производительность экструдера), период релаксации (характеризует качество экструдата), а также геометрические параметры фильеры. Поскольку эти величины связаны между собой, изменение любой из них отразится

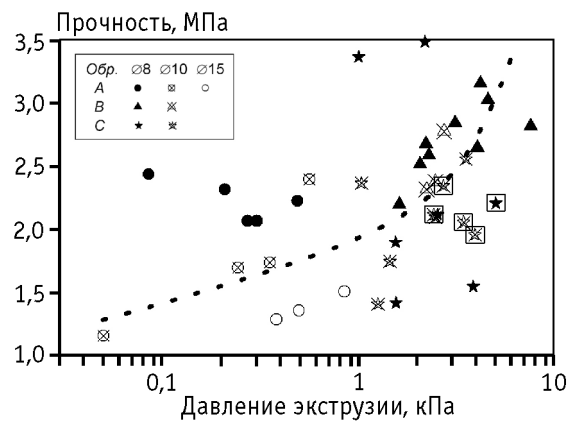


Рис. 3. Зависимости механической прочности гранул от давления экструзии

на режиме формования. Учесть эти факторы можно через

$$Re \cdot Sym = \nu D \rho / \eta \cdot P \Theta / \rho \nu L = P \Theta / \eta \cdot D / L. \quad (10)$$

Недостаток выражения (8) — отсутствие параметров, характеризующих размеры фильеры. Напротив, в выражениях (9) и (10) размеры формирующего канала представлены оптимально через отношения диаметра и длины.

Зависимости прочности гранул от  $Re \cdot We$  и  $Re \cdot De$  не представляют интереса, так как они незначительно отличаются от зависимостей на рис. 4. Большую ясность вносит зависимость механической прочности от произведения  $Re \cdot Sym$  (см. рис. 5).

Выясним причину появления экстремумов на рис. 5. В работах [1, 18] было показано, что распределение скоростей течения пасты по радиусу канала фильеры достаточно точно описывается уравнением:

$$V_r = V_0 [1 - (r/R)^{(n+1)/n}], \quad (11)$$

где  $R$  — радиус канала, м;  $r$  — текущий радиус;  $V_0$  — скорость в центре канала при  $r = 0$ .

Определить характер распределения скоростей в канале фильеры для каждого образца, отформованного при известных условиях, помог следующий эксперимент. На входе в канал разместили тонкий слой графита (см. рис. 1). После формования экструдат легко разделялся по этому слою, сохраняя образованный профиль, отражающий распределение скоростей, который несложными измерениями легко пересчитывается на относительное распределение. Анализ полученных распределений выявил 3 характерных случая: I — экспериментальная кривая лежит выше расчетной; II — эксперимен-

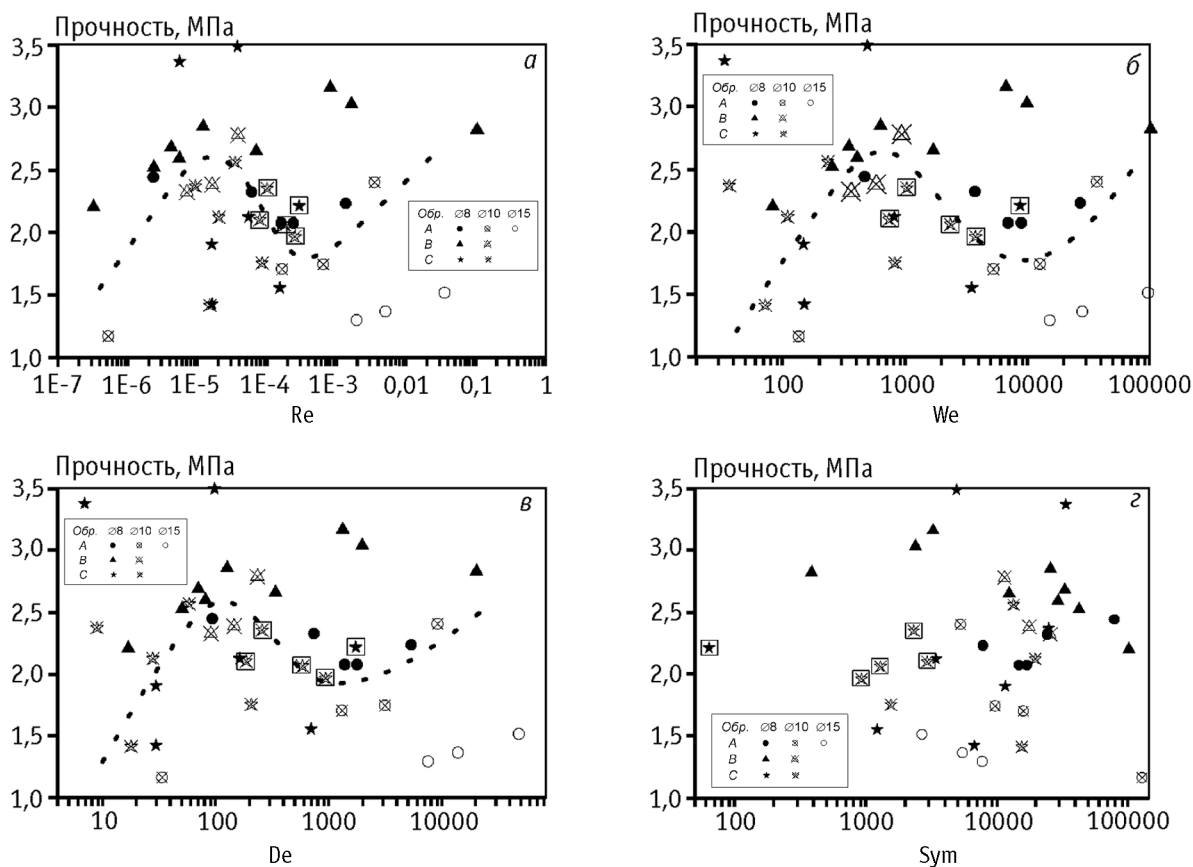


Рис. 4. Зависимости механической прочности гранул от чисел Рейнольдса Re (а), Вайсенберга We (б), Дебора De (в), симплекса Sym (г)

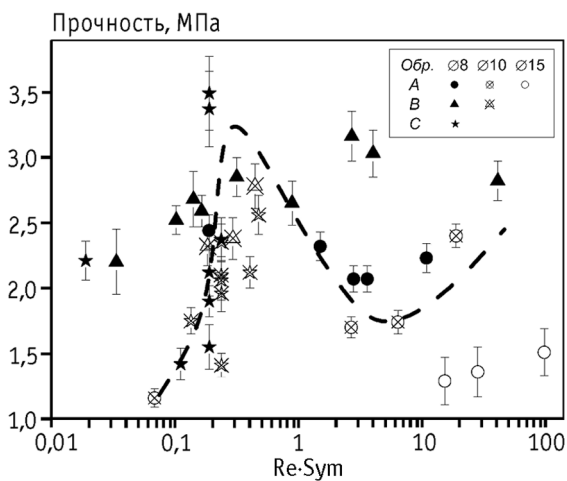


Рис. 5. Зависимости механической прочности гранул от Re-Sym (уравнение (10))

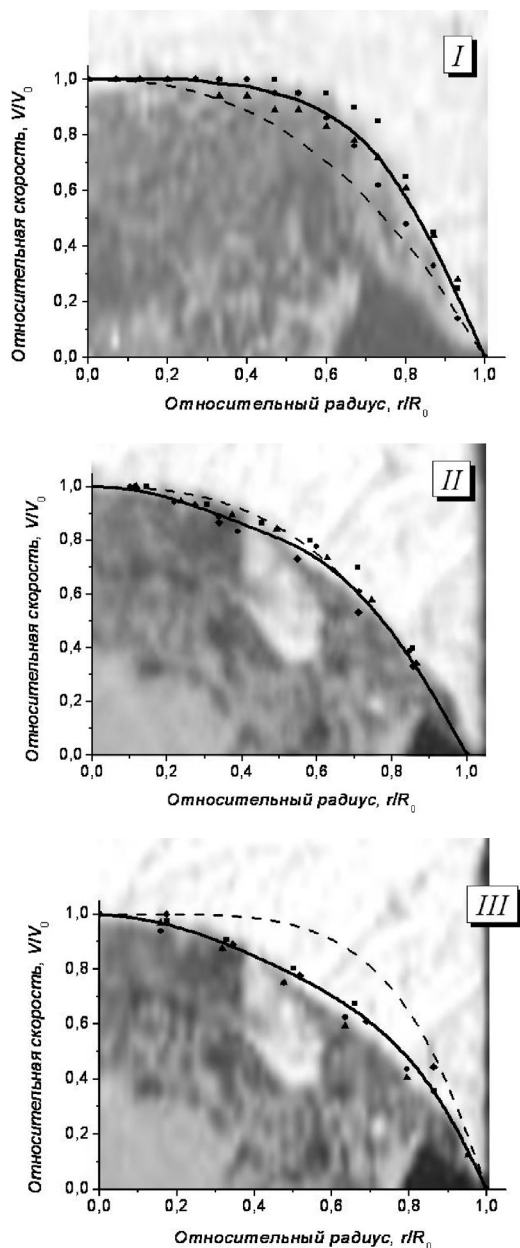
тальная и расчетная кривые практически совпадают; III — экспериментальная кривая лежит ниже расчетной.

Интерпретировать наблюдаемые явления можно следующим образом. Конструкция любой фильеры

такова, что в ней имеются каналы разного сечения. Это приводит к тому, что в месте стыков сечений нарушается характер потока пасты, а именно, изменяется распределение скоростей в канале [14]. Уравнение (11) описывает распределение скоростей в канале при установившемся развитом течении (случай II). В случае I при малой скорости экструзии время нахождения пасты в канале вполне достаточно, чтобы релаксационные эффекты проявились в степени, когда их можно зафиксировать. В данном случае релаксация заключается в том, под действием постоянной внешней нагрузки, а именно давления, оказываемого поршнем экструдера, обратимые медленные упругие деформации трансформируются в остаточные пластические, создавая наблюдаемый эффект «опережения». В случае III скорость экструзии настолько велика, что за время нахождения пасты в канале фильеры режим течения не успевают перейти в развитый установившийся. Из-за этого внешние слои «отстают» от потока.

При сопоставлении данных по распределению скоростей для образцов, соответствующих точкам

на рис. 5, выявилась следующая корреляция. Режиму течения I (рис. 6) соответствует восходящая ветвь на рис. 5 до значения  $Re \cdot Sym$  примерно 0,1. Область максимума на рис. 5 отвечает режиму течения II (рис. 6). Соответственно, оставшаяся часть кривой (см. рис. 5) — режим течения III. Таким обра-



**Рис. 6.** Распределение относительной скорости течения в канале по радиусу, совмещенное с соответствующей фотографией среза экструдата (сплошная – эксперимент; пунктир – расчет по уравнению (11))

Значения индексов течения  $n$ : I – 0,4306; II – 0,4306; III – 0,2888 (показаны наиболее наглядные случаи распределения скоростей в канале фильеры)

зом, гранулы максимально прочны, когда в канале фильеры установившееся течение. Этому режиму соответствуют значения  $Re \cdot Sym$  в интервале 0,1–10. Более высокие значения  $Re \cdot Sym$  поначалу уменьшают механическую прочность гранул. Последующее возрастание прочности при значениях  $Re \cdot Sym > 40$  можно объяснить увеличением давления экструзии, которое отражено в уравнении (10). Подъем давления все больше уплотняет пасту в экструдере, увеличивая прочность экструдата. Отметим, что в рассматриваемом интервале механическая прочность увеличивается медленнее, чем на начальном интервале  $Re \cdot Sym < 0,1$ .

Дефекты «драконов зуб» появляются при высоких скоростях экструзии только у пасты С. Это можно объяснить очень низким для формовочных масс значением периода релаксации и чрезмерно развитыми пластическими свойствами (см. таблицу).

## Выводы

Для характеристики процесса экструзии использовались числа Вайсенберга  $We$  и Дебора  $De$ , а также был предложен новый безразмерный симплекс  $Sym$ , которые позволяют учесть релаксационные эффекты. Зависимости механической прочности гранул, полученных из паст с различными структурно-механическими и реологическими свойствами, от параметров экструзии показали, что наиболее информативны при анализе произведения указанных критериев и числа Рейнольдса, в частности  $Re \cdot Sym$ . Выявлено, что зависимость имеет экстремальный характер, при этом прочность максимальна при значениях  $Re \cdot Sym$  в интервале 0,1–1,0. Было установлено, что в канале фильеры наблюдается 3 режима течения пасты, обусловленных релаксационными эффектами. Показано, что развитый установившийся режим течения соответствует интервалу значений  $Re \cdot Sym$ .

## Литература

1. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов. Иваново: ИГХТУ, 2004.
2. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.
3. Балкевич В.Л., Мосин Ю.М., Фирсова М.Н. // Стекло и керамика. 1980. № 4. С. 16.

**Структурно-механические и реологические свойства формовочных масс**

Образец	Структурно-механические характеристики			Соотношение между деформациями			Реологические свойства			
	Пластичность, $Пс \cdot 10^{-6}$	Эластичность, $\lambda$ , д.е.	Период релаксации, $\Theta$ , с	Упругая, $\epsilon_{уп}$ %	Эластическая, $\epsilon_{эл}$ %	Пластическая, $\epsilon_{пл}$ %	Полная мощность на течение, $N$ , МВт/м <sup>3</sup>	Мощность на разрушение коагуляционной структуры, $\Delta N$ , МВт/м <sup>3</sup>	Константа консистенции, $\eta_0$ , Па·с <sup><i>n</i></sup>	Индекс течения, <i>n</i>
A	0,327	0,145	9390	77,3	13,2	9,5	17,5	4,0	308	0,4306
B	0,342	0,592	1030	20,7	30,1	49,2	31,5	9,8	2779	0,2172
C	12,968	0,362	475	20,8	11,8	67,4	87,5	35,0	2154	0,2888

- Петропавловский И.А., Костюченко В.В., Филиппин В.А., Неверова Т.С., Луговской А.И., Логинов С.А., Бубнов Ю.Н. // Химическая промышленность. 1997. № 10. С. 681.
- Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. // Катализ в промышленности. 2002. № 6. С. 45.
- Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г., Юрченко Э.Н. // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68, вып. 4. С. 613.
- Прокофьев В.Ю., Ильин А.П. // Известия вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44, вып. 2. С. 72.
- Трофимов А.Н., Ильин А.П., Широков Ю.Г. // Сибирский химический журнал. 1991. № 5. Р. 150.
- Кругляков В.Ю., Куликовская Н.А., Исупова Л.А. // Катализ в промышленности. 2008. № 5. С. 41.
- Костюченко В.В., Шибков О.О., Бесков В.С., Женса А.В., Водолеев В.В., Газимзянов Н.Р. // Катализ в промышленности. 2008. № 3. С. 28.
- Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Басова Т.В. // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, вып. 2. С. 240.
- Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г., Юрченко Э.Н., Новгородов В.Н. // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69, вып. 10. С. 1685.
- Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Ч. 1. Киев: Вища школа, 1975.
- Extrusion in Ceramics / Ed. F. Hnddle. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. P. 161–171.
- Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / Пер. с англ. СПб: Профессия, 2007. 560 с.
- Pilitsis S., Beris A.N. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1989. 31(3). P. 231–287.
- Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003.
- Мошев В.В., Иванов В.А. Реологическое поведение концентрированных неньютоновских суспензий. М.: Наука, 1990.

**Исправления в № 5, 2011 г.****На стр. 3 (правая колонка):**

Среди авторов статьи следует читать фамилию Egorov A.G.

**На стр. 69:**

Название статьи следует читать:

«Выделение благородных металлов в процессе производства азотной кислоты и нитроаммофоски».

**На стр. 79:**

Место работы Б.Б. Чеснокова – директор ЗАО «СИНПЕТ».