

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Кущенко Карина Ігорівна

УДК 666.3 : 549.517.1 : 666.097

Корундовий носій каталізатора для парової конверсії вуглеводнів

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у ВАТ “Український науково-дослідний інститут вогнетривів імені А.С. Бережного” Міністерства промислової політики України, м. Харків.

Науковий керівник: заслужений діяч науки і техніки України,
доктор технічних наук, с.н.с.
Примаченко Володимир Васильович,
ВАТ “Український науково-дослідний інститут
вогнетривів імені А.С. Бережного”, директор.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Пітак Ярослав Миколайович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей;

кандидат технічних наук, доцент
Чишкала Володимир Олексійович,
Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна,
доцент кафедри матеріалів реакторобудування.

Захист відбудеться “ 26 ” _____ лютого _____ 2009 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “ 22 ” _____ січня _____ 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Г.М. Шабанова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У зв'язку з постійним зростанням світового виробництва аміаку та інших продуктів, що містять азот, та інтенсифікацією процесу конверсії вуглеводнів питання виготовлення носія, що забезпечує високу каталітичну активність каталізатора, набуває особливого значення.

В останній час за кордоном поширилось розповсюдження корундового носія каталізатора виробництва відділення „Synetix” фірми ICI (Великобританія), який характеризується водопоглинанням не менш 19 %, межею міцності при стисненні не менш 30 МПа та питомою поверхнею не менш 1 м²/г.

В Україні технологія та виробництво корундового носія каталізатора з такими властивостями, який поєднує одночасно високі водопоглинання, міцність та раціональний розподіл пор за розміром, відсутні, тому підприємства з виробництва аміаку для означених цілей використовують імпортні вироби.

Таким чином, проблема розробки науково-обґрунтованої технології та організація виробництва в Україні корундового носія каталізатора у вигляді кілець Рашига з рифленою поверхнею для парової конверсії вуглеводнів є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт ВАТ “УкрНДІВ імені А.С. Бережного” (номери державної реєстрації: 0103U004332, 0104U006293, 0105U003082, 0106U005054, 0107U004259), спрямованих на розробку технології та впровадження у виробництво корундового носія каталізатора, де здобувач була відповідальним виконавцем.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка і впровадження у виробництво обґрунтованої технології корундового носія каталізатора у вигляді кілець Рашига з рифленою поверхнею для парової конверсії вуглеводнів.

В роботі поставлені наступні задачі:

- встановити залежність властивостей носія каталізатора від виду глинозему і кількості гідроксиду алюмінію в шихті та дисперсності сировинних матеріалів;
- вивчити вплив модифікуючих добавок на підвищення міцності носія каталізатора при збереженні його водопоглинання не менш 19 %;
- встановити склад пластифікуючої зв'язки, ґрунтуючись на результатах досліджень пластичної міцності, структурно-механічних властивостей та вологості глиноземних мас;
- дослідити вплив складу глиноземної маси на фазовий склад та мікроструктуру випаленого корундового носія каталізатора;
- встановити розподіл пор за розміром та питомою поверхнею носія каталізатора в зале-

жності від його фазового складу та мікроструктури;

– розробити технологічні параметри виробництва носія каталізатора для парової конверсії вуглеводнів у вигляді кілець Рашига з рифленою поверхнею, здійснити освоєння та впровадження у виробництво розробленої технології.

Об'єкт досліджень – корундовий носій каталізатора для парової конверсії вуглеводнів.

Предмет досліджень – процеси фазо- і структуроутворення у глиноземних масах, які забезпечують отримання корундового носія каталізатора з мікропоруватою структурою та високими водопоглинанням і міцністю.

Методи досліджень. Для визначення фазового складу та структури виробів використовували петрографічний, рентгенофазовий та електронномікроскопічний методи аналізу, а також диференціально-термічний та термогравіметричний методи. Водопоглинання, межу міцності при стисненні та термостійкість визначали згідно розроблених у ВАТ “УкрНДІВ імені А.С. Бережного” методик РМД 322.46-2002, РМД 322.47-2002 та РМД 322.48-2002 відповідно. Визначення відкритої поруватості, загальної поруватості, уявної щільності, істинної щільності та зміни лінійних розмірів зразків після випалу здійснювали за стандартними методами відповідно до діючих ДСТУ та ISO. Хімічний аналіз сировинних матеріалів здійснювали відповідно до діючих ДСТУ, а носія каталізатора відповідно до МВВ № 14-430-7-92. Дослідження розподілу пор за розмірами здійснювали методом ртутної порометрії високого тиску, питому поверхню зразків визначали на адсорбційно-вакуумному приладі об'ємного типу методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією азоту. Пластичну міцність мас визначали на конічному пластометрі КП-3. Для визначення констант пружно-в'язко-пластичних властивостей мас використовували пластометр з пластиною, що переміщується паралельно – прилад Д.М. Толстого.

Наукова новизна одержаних результатів виконаної роботи полягає в тому, що здобувачем вперше:

– науково обґрунтовано використання суміші гідроксиду алюмінію гідраглітної структури та глинозему з переважним вмістом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з метою цілеспрямованого синтезу мікропоруватої структури корундового носія каталізатора;

– на підставі досліджень процесів фазо- та структуроутворення у розробленому корундовому носії каталізатора встановлено, що формування мікропоруватої структури під час випалу переважно відбувається завдяки видаленню з гідроксиду алюмінію конституційної води та фазовим перетворенням внаслідок перебудови його кристалічної ґратки, що сприяє утворенню поруватих агрегатів з дрібнозернистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, які мають розвинену поверхню;

– встановлено, що використання кальційвміщуючої добавки в складі глиноземної маси сприяє формуванню під час випалу дрібних часток алюмінатів кальцію, які виконують

роль цементуючої зв'язки серед зерен корунду, що призводить до зміцнення структури, а також змінюється інтервал переважного розміру мікропор, що обумовлює підвищення водопоглинання та питомої поверхні корундового носія каталізатора;

– ґрунтуючись на дослідженнях впливу складу пластифікуючої зв'язки та вологості мас на пластичну міцність та структурно-механічні властивості глиноземних мас встановлено ефективну пластифікуючу зв'язку, що містить метилцелюлозу, поліакриламід і гліцерин, та вологість маси з її використанням, які забезпечують виготовлення методом екструзії корундового носія каталізатора у вигляді кілець Рашига з рифленою поверхнею, який характеризується високими показниками властивостей.

Практична цінність. На підставі одержаних результатів наукових досліджень розроблено технологію корундового носія каталізатора з високими міцністю та водопоглинанням, що має суттєве значення в галузі виробництва кераміки та вогнетривів. Розроблено та затверджено технологічну інструкцію та технічні умови на виробництво дослідних партій корундового носія каталізатора, запропоновану технологію впроваджено у ВАТ “УкрНДІВ імені А.С. Бережного” (м. Харків), де здійснюється виробництво корундового носія каталізатора марок КНК та КНКК. Вказані вироби після нанесення на них в ТОВ НВК “Алвіго-КС” (м. Северодонецьк, Луганська обл., Україна) нікелевого каталізатора використовуються на наступних підприємствах: ЗАТ “Северодонецьке об'єднання Азот” (м. Северодонецьк, Україна); ВАТ “Азот” (м. Черкаси, Україна); ВАТ “Салаватнефтеоргсинтез” (м. Салават, Республіка Башкортостан, Російська Федерація); ВО “Мари Азот” (м. Мари, Туркменистан) в трубчатих печах агрегатів виробництва аміаку для процесу парової конверсії вуглеводнів.

Склад вогнетривких мас для виготовлення корундового носія каталізатора марок КНК та КНКК, комбінованого розчину органічної пластифікуючої зв'язки, а також спосіб виготовлення носія для каталізаторів наносного типу, які розроблені за результатами роботи, захищено 3 патентами України.

Економічний ефект від впровадження у виробництво розробленої технології корундового носія каталізатора за даними ВАТ “УкрНДІВ імені А.С. Бережного” складає 258 150,25 грн.

Особистий внесок здобувача. Всі основні положення дисертації, які винесені на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: детальний огляд науково-технічної літератури за темою дисертації, аналіз отриманих даних, вибір напрямків досліджень, експериментальні дослідження з розробки технології корундового носія каталізатора, обробка результатів досліджень, участь у впровадженні результатів роботи в промисловості, сформульовано висновки та наукові положення за результатами всіх етапів роботи. Окремі дослідження ви-

конано спільно з фахівцями ВАТ “УкрНДІВ імені А.С. Бережного” та інших організацій, що відображено в роботі. В спільні публікації за темою дисертації здобувачем зроблено значний внесок як під час здійснення досліджень та аналізу даних, так і при підготовці публікацій за результатами досліджень.

Апробація роботи. Результати досліджень, які наведено у дисертаційній роботі, доповідались та обговорювались на: 46-му та 48-му Міжнародних колоквиумах з вогнетривів (м. Аахен, Федеративна республіка Німеччина, 2003 р., 2005 р.), Міжнародних науково-технічних конференціях «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2004–2007 р.), IV Українській науково-технічній конференції з каталізу «Укркаталіз–IV» (м. Яремче, 2004 р.), 9-му Всесвітньому конгресі з вогнетривів UNITECR' 2005 (м. Орландо, Флорида, США, 2005 р.), V Українській науково-технічній конференції з каталізу «Укркаталіз–V» (м. Київ, 2006 р.), III Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин «Современные проблемы технологии неорганических веществ» (м. Дніпропетровськ, 2006 р.), Міжнародній XV науково-технічній конференції «Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения материалов» (м. Одеса, 2007 р.). У повному обсязі дисертаційна робота доповідалась на засіданні вченої ради ВАТ “УкрНДІВ імені А.С. Бережного” (м. Харків, 2008 р.) та науково-методичному семінарі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХП” (м. Харків, 2008 р.).

Публікації. Основні наукові результати дисертаційної роботи відображено у 16 друкованих працях, з них 5 статей у фахових виданнях ВАК України та 3 патенти України на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків, 7 додатків. Повний обсяг дисертації складає 200 сторінок; 10 ілюстрацій по тексту; 38 ілюстрації на 38 окремих сторінках; 12 таблиць по тексту; 2 таблиці на 2 окремих сторінках; 7 додатків на 19 сторінках; 264 використаних літературних джерел на 30 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету досліджень та шляхи її досягнення, викладено наукову новизну та практичну цінність роботи, а також результати її реалізації в промисловості, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури з питань особливостей технології та використання керамічних носіїв нікелевого каталізатора для реакцій парової

конверсії вуглеводнів. Показано, що для означених цілей переважно використовують корундовий носій каталізатора складної форми, який не зазнає фазових перетворень та не взаємодіє з водяним паром, реагуючими речовинами і продуктами реакції, виробництво якого в Україні відсутнє.

Розглянуто глиноземи з різним вмістом модифікацій оксиду алюмінію та гідроксид алюмінію як сировинні матеріали для виготовлення корундового носія каталізатора. Показано доступність сировинної бази для розробки вітчизняної технології означених виробів.

Узагальнення літературних даних з методів формування кераміки дозволили встановити, що для виробництва носія каталізатора складної форми найбільш доцільним є метод екструзії, використання якого пов'язано з визначенням складу ефективної пластифікуючої зв'язки ґрунтуючись на дослідженнях структурно-механічних властивостей маси, які суттєво впливають як на якість сирцю, так і кінцеві властивості отриманих виробів.

Порівняння відомих методів утворення поруватої структури в технології кераміки та вогнетривів показали, що найбільш ефективним для створення мікропоруватої структури є використання речовин, які під час випалу розкладаються на відповідні оксиди та газоподібні речовини, що видаляються з виробів, утворюючи тим самим мікропори. Також утворення мікропоруватої структури можливо досягти шляхом видалення із виробів під час сушки та випалу сирцю фізичної та кристалічної води.

Огляд літератури з питань підвищення міцності корундових виробів показав значні переваги способу введення модифікуючих добавок.

У результаті аналізу літературних даних встановлено актуальність розробки наукових основ та технологічних параметрів технології корундового носія каталізатора для парової конверсії вуглеводнів у вигляді кілець Рашига з рифленою поверхнею, що обумовило необхідність здійснення досліджень впливу різних факторів (складу та дисперсності мас, пластифікуючої зв'язки, добавок, що підвищують міцність корундових виробів та ін.) на процеси фазо- та структуроутворення, розподіл пор за розміром та питому поверхню означених виробів, а також сформульовано основні напрямки досліджень.

У другому розділі наведено характеристики сировинних матеріалів, які використано в роботі, здійснено петрографічні дослідження основних сировинних матеріалів, приведено результати електронномікроскопічних досліджень та термограми використаних глиноземів та гідроксиду алюмінію. Встановлено, що гідроксид алюмінію має три ендотермічні ефекти, які пов'язані з видаленням конституційної води, розпадом гідратів алюмінію і утворенням γ - Al_2O_3 , та один екзотермічний ефект, пов'язаний з перетворенням γ - Al_2O_3 у α - Al_2O_3 (рис. 1).

Описано методики підготовки розчинів органічних речовин та пластифікуючих зв'я-

зок, способи виготовлення зразків і методи досліджень: хімічного аналізу, визначення пластичної міцності та пружно-в'язко-пластичних властивостей глиноземних мас, визначення фізико-механічних властивостей, фазового складу та мікроструктури зразків корундового носія каталізатора. Приведено формули для розрахунків, схеми та принципи дії деяких приладів, які використані в роботі.

У третьому розділі наведено результати досліджень впливу кількості глинозему марок Г-00 та ГК-2, а також гідроксиду алюмінію марки ГД00 у складі шихти, температури випалу та дисперсності сировинних матеріалів на властивості зразків корундового носія каталізатора.

Рис. 1. Термограма гідроксиду алюмінію марки ГД00: ДТА – зміна тепловміщення речовини, T – температура.

Показано, що отримання означених виробів із заданим рівнем властивостей – водопоглинанням не менш 19 % та межею міцності при стисненні не менш 30 МПа, забезпечує використання сумісного помелу гідроксиду алюмінію марки ГД00 та глинозему марки Г-00 в кількості 60 : 40 з розміром часток не більше 10 мкм (90–95 %) та подальший випал при 1450 °С.

З метою подальшого підвищення міцності корундового носія каталізатора при збереженні водопоглинання не менш 19 % досліджено вплив модифікуючих добавок на властивості випалених при 1450 °С зразків з урахуванням вимог виробників нікелевого каталізатора щодо обмежень вмісту добавок у вигляді оксидів до 1 % у складі випаленого корундового носія каталізатора (рис. 2). Встановлено, що найбільш ефективним є використання кальційвміщуючої добавки у вигляді вапна та крейди, додавання яких у кількості 1 % по СаО забезпечує підвищення межі міцності при стисненні більш ніж 50 МПа при водопоглинанні 24 %, але використання крейди є більш доцільним з огляду скорочення числа технологічних операцій виробничого циклу.

Четвертий розділ присвячено дослідженням впливу пластифікуючих зв'язок на пластичну міцність та структурно-механічні властивості глиноземних мас та властивості зразків. Для здійснення досліджень було обрано органічні речовини, які отримали розповсюдження

для формування непластичних мас методом екструзії: метилцелюлоза (МЦ), карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), поліакриламід (ПАА), полівінілацетатна дисперсія (ПВАД), гліцерин (ГЛ). Шляхом порівняння під час формування глиноземних мас на шнековому пресі з використанням означених речовин у різних композиціях та концентраціях водних розчинів були обрані чотири склади зв'язок (10КМЦ:5ПАА:1ПВАД, 10КМЦ:5ПАА:1ГЛ, 6МЦ:3ПАА:1ГЛ, 6МЦ:3ПАА:1ГЛ:1ПВАД), які забезпечують отримання сирцю з гладкою поверхнею та відсутність його подальшої деформації під час сушіння.

З використанням методики Ребіндера досліджено вплив вологості мас та складу пластифікуючих зв'язок на пластичну міцність глиноземних мас, що дозволило встановити оптимальну вологість мас з використанням кожної з дослідних зв'язок (рис. 3).

З метою встановлення складу ефективної пластифікуючої зв'язки при визначеній оптимальній вологості, для кожної з глиноземних мас з використанням дослідних зв'язок визначено пружно-в'язко-пластичні властивості з подальшим розрахунком структурно-

Рис. 2. Властивості зразків, випалених при 1450 °С, в залежності від виду добавки (з розрахунку вмісту після випалу відповідного оксиду 1 %): 1 – без добавки; 2 – з MgO; 3 – з моноклінним ZrO₂; 4 – з ZrO₂, стабілізованим CaO; 5 – з MgCl₂·6H₂O; 6 – з CaCl₂; 7 – з Ca(NO₃)₂·4H₂O; 8 – з ВГЦ-73; 9 – з Ca(OH)₂; 10 – з CaCO₃.

механічних характеристик. Показано, що всі дослідні маси відносяться до першого структурно-механічного типу, що свідчить про їх придатність для формування методом екструзії, однак з точки зору структурно-механічних та пружно-в'язко-пластичних властивостей, використання мас складів 2, 3 та 5 є більш доцільним, тому що вони досить пластичні, мають невеликий період релаксації та невелику пластичну в'язкість (табл. 1).

Дослідженнями впливу складу пластифікуючої зв'язки на властивості корундового носія каталізатора встановлено переваги зв'язки з метилцелюлози, поліакриламідом та гліцерину у співвідношенні 6 : 3 : 1 (маси 3 та 5), яка забезпечує виготовлення виробів як без добавки, так і з кальційвміщуючою добавкою, з водопоглинанням 21–23 % та межею міцності при стисненні 40–50 МПа.

Рис. 3. Залежність пластичної міцності від складу та вологості мас:

- – маса 1 (10 КМЦ : 5 ПАА : 1 ПВАД); ▲ – маса 2 (10 КМЦ : 5 ПАА : 1 ГЛ);
- – маса 3 (6 МЦ : 3 ПАА : 1 ГЛ); □ – маса 4 (6 МЦ : 3 ПАА : 1 ГЛ : 1 ПВАД);
- – маса 5 (6 МЦ : 3 ПАА : 1 ГЛ) з добавкою крейди.

Таблиця 1

Структурно-механічні властивості дослідних мас

Номер маси	Склад маси				Оптимальна вологість маси, %	Структурно-механічні властивості мас			
	склад шихти, %			склад пластифікуючої зв'язки		еластичність, $\lambda \cdot 10^{-2}$	найбільша пластична в'язкість, $\eta_{пл} \cdot 10^6$, Па·с	пластичність по Воларовичу, $Pl \cdot 10^{-9}$, с ⁻¹	період релаксації, θ , с
	гідроксид алюмінію марки ГД00	глинозем марки Г-00	крейда марки МГД-1 (по СаО)						
1	60	40	–	10 КМЦ : 5 ПАА : 1 ПВАД	25,0	77	4894	10	95961
2				10 КМЦ : 5 ПАА : 1 ГЛ	22,0	52	75	650	15959
3				6 МЦ : 3 ПАА : 1 ГЛ	20,3	59	61	1630	11370
4				6МЦ:3ПАА:1ГЛ:1ПВАД	23,0	76	3378	13	96872
5	59,4	39,6	1,0	6 МЦ : 3 ПАА : 1 ГЛ	22,0	72	150	1000	15956

П'ятий розділ присвячений дослідженням процесів фазо- та структуроутворення під час термообробки у гідроксиді алюмінію як основному сировинному матеріалі та фазового складу, структури, розподілу пор за розміром і питомої поверхні розробленого корундового носія катализатора.

Електронномікроскопічними дослідженнями зміни мікроструктури гідроксиду алюмінію під час термообробки встановлено, що гексагональні пластинчаті кристали гідраргіліту (рис. 4 (а)) під впливом термообробки вже при 300 °С насичуються мікропорами розміром < 0,03 мкм внаслідок видалення конституційної води (рис. 4 (б)). Підвищення температури до 1000 °С сприяє утворенню перехідних модифікацій χ -, δ -, γ - Al_2O_3 , а розмір мікропор складає ~ 0,03–0,07 мкм; при 1100 °С утворюються частки дрібнокристалічного α - Al_2O_3 (~ 0,10–0,15 мкм) у вигляді щільних агрегатів (рис. 4 (в)), а розмір мікропор складає ~ 0,07–0,15 мкм; при 1300 °С продовжується утворення активних до спікання та насичених мікропорами (~ 0,32–0,50 мкм) агрегатів, що складаються із дрібних (~ 0,15–0,40 мкм) монокристалічних часток α - Al_2O_3 , які поєднані один з одним нещільними “містками” (рис. 4 (г)).

Рис. 4. Мікроструктура гідроксиду алюмінію без термообробки (а) та після термообробки при 300 °С (б), 1100 °С (в) та 1300 °С (г): 1 – гексагональні пластинки гідраргіліту; 2 – мікропори; 3 – новоутворення у вигляді щільних агрегатів із дрібнокристалічного α - Al_2O_3 ; 4 – монокристали дрібнокристалічного α - Al_2O_3 ; 5 – нещільні “містки” між частками α - Al_2O_3 .

Встановлені особливості зміни фазового складу та мікроструктури гідроксиду алюмінію під час термообробки свідчать, що утворення мікропоруватої структури розробленого корундового носія катализатора під час випалу, переважно відбувається завдяки видаленню з гідроксиду алюмінію конституційної води та перебудові його кристалічної ґратки, внаслідок чого утворюються поруваті дрібнозернисті агрегати $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з розвиненою поверхнею.

Рентгенофазовими дослідженнями випалених при 1450°C зразків носія катализатора з кальційвміщуючою добавкою і без неї встановлено, що головною фазою виробів обох складів є корунд, а у виробі з кальційвміщуючою добавкою спостерігається також діалюмінат та гексаалюмінат кальцію (рис. 5).

Рис. 5. Рентгенограми зразків носія катализатора без добавки (а) та з кальційвміщуючою добавкою (б): К – корунд; Ca_2 – діалюмінат кальцію; Г – гексаалюмінат кальцію.

За даними петрографічних досліджень зразок носія катализатора без добавки характеризується дрібнокристалічними агрегатами розміром ≤ 2 мкм та дрібними (≤ 6 мкм) кристалітами корунду, що мають чітку кристалографічну огранку. Зразок носія катализатора з кальційвміщуючою добавкою представлений агрегатами розміром до 3 мкм, які складаються з дрібних часток < 1 мкм, які не мають кристалографічної огранки, а наявність алюмінатів кальцію підтверджено сумарним показником світлозаломлення $\sim 1,620\text{--}1,630$. Зразки обох складів характеризуються наявністю пор розміром до 2 мкм. Головною відмінністю носія катализатора з кальційвміщуючою добавкою є наявність каналних пор завширшки від 2–4 до 8–10 мкм.

Електронномікроскопічними дослідженнями поверхні (рис. 6 (а, б)) випалених зразків

встановлено, що мікроструктура виробів обох складів дрібнозерниста, але зразок з кальцій-

вміщуючою добавкою складається з більш дрібних часток зі слабою кристалізацією. Недосконалість структури зерен сприяє утворенню у зразку з кальційвміщуючою добавкою більшої кількості мікропор.

Дослідженнями мікроструктури зломів зразків (рис. 6 (в, г)) встановлено, що структура носія каталізатора з кальційвміщуючою добавкою переважно характеризується мікропоруватою структурою з довгими канальними порами, а мікроструктура носія каталізатора без добавки характеризується наявністю лише мікропор. Незважаючи на недосконалу структуру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, міцність носія каталізатора з кальційвміщуючою добавкою більше ніж у зразків носія каталізатора без добавки, що пояснюється утворенням алюмінатів кальцію, які водночас сприяють формуванню дрібних пор та виконують роль цементуючої зв'язки серед недосконалих часток Al_2O_3 .

Рис. 6. Фрагменти мікроструктури випалених при 1450 °С зразків корундового носія каталізатора без добавок (а) та з кальційвміщуючою добавкою (б-г): 1 – зерна корунду; 2 – мікропори; 3 – канальні мікропори; 4 – довга канальна пора завширишки 8–10 мкм; 5 – частки діалюмінату кальцію $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; 6 – частки гексаалюмінату кальцію $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$.

Дослідженнями розподілу пор за розмірами (рис. 7 (а, б)) встановлено, що для зразків корундового носія каталізатора без добавок переважний радіус мікропор складає 0,1–0,6 мкм (~ 88 %), а введення кальційвміщуючої добавки обумовлює зміну інтервалу переважного розміру мікропор у межах радіусів 0,01–0,4 мкм (~ 91 %), тим самим питома поверхня носія каталізатора збільшується з 1,278 до 1,922 м²/г.

У шостому розділі викладено освоєння та впровадження у виробництво в Україні технології корундового носія каталізатора для парової конверсії вуглеводнів на дослідному виробництві ВАТ “УкрНДІВ імені А.С. Бережного” за результатами досліджень, які наведені в розділах 3–5. Розроблено та затверджено технологічну інструкцію та технічні умови на корундовий носій каталізатора двох марок КНК (без добавки) та КНКК (з кальційвміщуючою добавкою).

Рис. 7. Розподіл пор за розмірами в зразках носія каталізатора без добавки (а) та з кальційвміщуючою добавкою (б).

Виготовлений за розробленою технологією корундовий носій каталізатора загальною кількістю 119,5 т протягом 2003–2006 р. було передано ТОВ НВК “Алвіго-

КС”, який після нанесення на нього нікелевого каталізатора по теперішній час використовується на підприємствах України, Російської Федерації та Туркменистану в трубчастих печах агрегатів виробництва аміаку для процесу парової конверсії вуглеводнів.

У додатках наведено копії патентів України, титульних аркушів технічних умов та технологічних інструкцій, акт впровадження технології у виробництво, акт впровадження розробленого корундового носія у виробництво нікелевого каталізатора, розрахунок економічного ефекту та програму розрахунку пластичної міцності та структурно-механічних властивостей глиноземних мас.

ВИСНОВКИ

На підставі результатів проведених досліджень вирішено науково-практичне завдання одержання вітчизняного корундового носія каталізатора у вигляді кілець Рашига з рифленою поверхнею для парової конверсії вуглеводнів, який характеризується широким діапазоном розподілу пор за розміром та одночасним поєднанням високих значень водопоглинання та міцності.

1. Досліджено вплив виду та кількості глинозему і гідроксиду алюмінію в шихті, дисперсності сировинних матеріалів та температури випалу на властивості корундового носія каталізатора. Встановлено доцільність використання суміші з розміром зерен < 10 мкм (90–95 %) із гідроксиду алюмінію марки ГД00 і глинозему марки Г-00 у співвідношенні 60 : 40, одночасно змеленої у вібромліні, та температури випалу 1450 °С, що забезпечують отримання носія каталізатора з водопоглинанням 19–21 % та межею міцності при стисненні ~ 35 МПа.

2. Дослідженнями впливу модифікуючих добавок та температури випалу на властивості корундового носія каталізатора встановлено переваги використання кальційвміщуючої добавки у вигляді крейди у кількості 1 % по СаО, що дозволяє підвищити межу міцності при стисненні корундового носія каталізатора до 50 МПа з одночасним збільшенням водопоглинання до ~ 24 %.

3. Ґрунтуючись на дослідженнях впливу пластифікуючої зв'язки та вологості мас на пластичну міцність та структурно-механічні властивості глиноземних мас встановлено ефективну пластифікуючу зв'язку, що містить метилцелюлозу, поліакриламід та гліцерин у співвідношенні 6 : 3 : 1, та оптимальну вологість маси з її використанням, які забезпечують виготовлення методом екструзії корундового носія каталізатора складної форми з високими показниками властивостей.

4. Дослідженнями процесів фазо- та структуроутворення у розробленому корундовому носії каталізатора без добавок та з кальційвміщуючою добавкою встановлено, що головний внесок у формування мікропоруватої структури вносить гідроксид алюмінію гідраргілітної структури, частки якого внаслідок видалення конституційної води та перебудови кристалічної ґратки під впливом температури забезпечують утворення поруватих дрібнозернистих агрегатів з розвиненою поверхнею, які складаються із дрібнокристалічних часток α -Al₂O₃.

5. Встановлено, що переважний розмір мікропор в корундовому носії каталізатора без добавки знаходиться в інтервалі радіусів 0,1–0,6 мкм (~ 88 %), а введення кальційвміщуючої добавки у склад маси обумовлює зміну характеру поруватої структури носія каталізатора за рахунок синтезу під час випалу алюмінатів кальцію, що супроводжується збільшенням об'єму, внаслідок чого змінюється інтервал переважного розміру мікропор у межах радіусів 0,01–0,4 мкм (~ 91 %). Внаслідок цих процесів водопоглинання зразків з кальційвміщуючою

добавкою підвищується, питома поверхня збільшується до 1,922 м²/г в порівнянні з 1,278 м²/г для зразків без добавки, а утворення дрібнозернистих алюмінатів кальцію приводить до збільшення міцності носія каталізатора.

6. Розроблено технологічні параметри виготовлення корундового носія каталізатора марок КНК (без добавки) та КНКК (з кальційвміщуючою добавкою) у вигляді кілець Рашига з рифленою поверхнею для парової конверсії вуглеводнів, які характеризуються водопоглинанням більш 20 %, межею міцності при стисненні 40–50 МПа. Розроблену технологію впроваджено в Україні у ВАТ “УкрНДІВ імені А.С. Бережного” (м. Харків), де здійснюється виробництво корундового носія каталізатора.

7. Виготовлені дослідні партії корундового носія каталізатора двох марок загальною кількістю 119,5 т. Після нанесення в ТОВ “НВК” Алвіго–КС” (м. Северодонецьк, Луганська обл., Україна) нікелевого каталізатора на виготовлений корундовий носій каталізатора, він по теперішній час використовується на підприємствах України, Російської Федерації та Туркменистану в трубчатих печах агрегатів виробництва аміаку для процесу парової конверсії вуглеводнів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Properties and structure of corundum carrier of catalyst for the vapor reforming process / Primachenko V.V., Martynenko V.V., Dierghaputskaya L.A., Chudnova N.M., Bobelchuk K.I. // Stahl und Eisen. – 2003. – November. – P. 137–139.

Здобувачем вивчено вплив кількості глиноземів різних марок і гідроксиду алюмінію у складі мас, а також дисперсності матеріалів на процеси фазо- та структуроутворення у корундовому носії каталізатора, випаленого при 1450 °С.

2. Исследование влияния некоторых добавок на свойства корундовых носителей катализаторов для химических процессов / Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Чуднова Н.М., Бобельчук К.И. // Збірник наукових праць ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела. – 2004. – № 104. – С. 68 – 75.

За участю здобувача встановлено вплив кальцій- та магнійвміщуючих водорозчинних добавок на властивості корундового носія каталізатора.

3. Corundum catalyst carrier with advanced strength for chemical production // Primachenko V.V., Martynenko V.V., Dierghaputskaya L.A., Chudnova N.M., Bobelchuk K.I., Kariakina E.L. // Stahl und Eisen. – 2005. – September. – P. 138–142.

Здобувачем виконано дослідження впливу добавки діоксиду цирконію та крейди на мікроструктуру та властивості корундового носія каталізатора.

4. Исследование влияния вида пластификатора на структурно-механические характеристики глиноземистых масс // Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Кущенко К.И. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 10. – С. 25–27.

Здобувачем досліджено вплив складу пластифікуючої зв'язки на структурно-механічні властивості глиноземних мас, встановлено оптимальну вологість для кожної маси. Здобувачем, грунтуючись на отриманих даних, обрано оптимальне співвідношення складових комбінованої пластифікуючої зв'язки.

5. Электронномикроскопические исследования фазо- и структурообразования в процессе термообработки гидраргиллита / Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Карякина Э.Л., Кущенко К.И., Дергапуцкая Л.А. // Вісник Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ „ХПІ”, 2008. – № 33. – С. 114–119.

За участю здобувача досліджено процеси фазо- та структуроутворення, що відбуваються під час термообробки гідроксиду алюмінію гідраргілітної структури. Встановлено механізм утворення після термообробки вище 1000 °С поруватої структури матеріалу та високодисперсного активного до спікання $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6. Патент 73668 Україна, МКІ⁷ В01J32/00, 21/04. Вогнетривка маса для виготовлення корундового носія каталізаторів: Патент 73668 Україна, МКІ⁷ В01J32/00, 21/04 / Примаченко В.В., Мартиненко В.В., Дергапуцька Л.О., Чуднова Н.М., Бобельчук К.І. (Україна); ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”. – № 20031212770; Заявл. 29.12.03; Опубл. 15.08.05. Промислова власність. – 2004. – № 8, кн. 1, С. 3.43. – 2 с.

За участю здобувача розроблено склад маси та органічної зв'язки, які забезпечують формування у процесі обпалювання структури корундового носія каталізатора з високою міцністю та високорозвиненою поверхнею.

7. Патент 73874 Україна, МКІ⁷ В01J32/00, 21/04. Спосіб приготування носія для каталізаторів наносного типу: Патент 73874 Україна, МКІ⁷ В01J32/00, 21/04 / Примаченко В.В., Мартиненко В.В., Дергапуцька Л.О., Чуднова Н.М., Бобельчук К.І. (Україна); ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”. – № 2004010024; Заявл. 08.01.04; Опубл. 15.09.05. Промислова власність. – 2005. – № 9, кн. 1, С. 3.27. – 2 с.

За участю здобувача розроблено спосіб введення кальційвміщуючої добавки до складу глиноземних мас.

8. Патент 75151 Україна, МКІ⁷ В01J21/00, 32/00. Вогнетривка маса для виготовлення корундового носія каталізатора: Патент 75151 Україна, МКІ⁷ В01J21/00, 32/00 / Примаченко В.В., Мартиненко В.В., Дергапуцька Л.О., Чуднова Н.М., Бобельчук К.І. (Україна); ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного”. – № 2004010069; Заявл. 08.01.04; Опубл. 15.03.06. Промислова власність. – 2006. – № 3, кн. 1, С. 3.42. – 2 с.

За участю здобувача розроблено склад глиноземної маси, до якої в обраній кількості додається кальційвміщуюча добавки у вигляді оксиду кальцію, гідроксиду кальцію, крейди, вапняку, гіпсу, високоглиноземного цементу та водорозчинних солей кальцію, що забезпечує високу міцність та водопоглинання корундового носія каталізатора.

9. Исследование по повышению прочности корундового носителя катализатора паровой конверсии метана / Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Чудно-

ва Н.М., Бобельчук К.И. // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Тезисы докладов международной научно-технической конференции, Харьков, 7–8 апреля 2004 г. – Харьков: Каравелла, 2004. – С. 34–35.

Здобувачем вивчено вплив режимів термообробки на процеси структуроутворення та розподіл пор за розмірами у корундовому носії каталізатора з різною кількістю кальційвміщуючої добавки.

10. Корундовый носитель катализатора паровой конверсии метана производства ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного» / Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Чуднова Н.М., Бобельчук К.И. // Укркатализ–IV: Тезисы докладов IV Украинской научно-технической конференции по катализу, Яремче, 6–9 сентября 2004 г. – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография», 2004. – С. 125.

Ґрунтуючись на результатах попередніх досліджень, за участю здобувача, розроблено технологічні параметри виготовлення корундового носія каталізатора з мас на основі мелених глинозему та гідроксиду алюмінію та здійснено випуск дослідних партій означених виробів.

11. Исследование влияния Са-содержащих добавок на свойства корундового носителя катализатора / Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Чуднова Н.М., Бобельчук К.И. // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Тезисы докладов международной научно-технической конференции, Харьков, 26–27 апреля 2005 г. – Харьков: Каравелла, 2005. – С. 40–41.

За участю здобувача встановлено вплив добавок крейди, вапна, високоглиноземного цементу та MgO на фізико-механічні властивості корундового носія каталізатора.

12. The influence of some technological factors on the structure and the properties of the catalyst carrier for the methane vapor reforming process / Primachenko V.V., Martynenko V.V., Diergaputskaya L.A., Chudnova N.M., Bobelchuk K.I. // Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR'05, Orlando, Florida, USA, 8–11 November 2005. – Danvers: Copyright Clearance Center, Inc., 2005. – P. 930–934.

Здобувачем досліджено залежність водопоглинання корундового носія каталізатора від кількості введеного гідроксиду алюмінію та температури випалу.

13. Исследование структурно-механических свойств формовочной массы для производства корундового носителя катализатора / Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Чуднова Н.М., Бобельчук К.И. // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Тезисы докладов международной научно-технической конференции, Харьков, 26–27 апреля 2006 г. – Харьков: Каравелла, 2006. – С. 22–23.

Ґрунтуючись на одержаних структурно-механічних властивостях, здобувачем розраховано пружно-пластично-в'язкі властивості мас: еластичність, Максвелів період релаксації та пластичність по Воларовичу.

14. Опыт разработки и изготовления корундовых носителей катализатора паровой конверсии метана в ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного» / Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Чуднова Н.М., Бобельчук К.И. // Укркатализ–V: Тезисы докладов V Украинской научно-технической конференции по катализу, Киев, 4–6 июля 2006 г. – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография», 2006. – С. 67–68.

За участю здобувача розроблено технологічні параметри та виготовлено дослідні партії корундового носія катализатора з додавкою крейди, що забезпечує підвищену міцність, водопоглинання та питому поверхню виробів.

15. Влияние добавки СаО на структуру и фазовый состав корундового носителя катализатора / Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Дергапуцкая Л.А., Чуднова Н.М., Бобельчук К.И. // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: Тези доповідей III Української науково-технічної конференції по технології неорганічних речовин, Дніпропетровськ, 20–22 вересня 2006 г. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – С. 95.

Здобувачем виготовлено дослідні зразки корундового носія катализатора як з додавкою СаО, так і без неї. За участю здобувача здійснено порівняльні дослідження фазового складу та мікроструктури зразків.

16. Исследование реологических свойств глиноземистых масс для пластического формования огнеупорных изделий / Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Кущенко К.И., Дергапуцкая Л.А. // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Тезисы докладов международной научно-технической конференции, Харьков, 25–26 апреля 2007 г. – Харьков: Каравелла, 2007. – С. 11–12.

Здобувачем досліджено вплив вологості глиноземних мас на їх пластичну міцність та встановлено оптимальну вологість для формування кожної з мас методом екструзії. Обрано складові для комбінованої пластифікуючої зв'язки.

Всі означені публікації містять результати, які одержано безпосередньо за участю здобувача на всіх етапах дослідження, і відображають основні висновки та наукові положення дисертаційної роботи.

АНОТАЦІЇ

Кущенко К.І. – Корундовий носій катализатора для парової конверсії вуглеводнів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2009.

Дисертацію присвячено розробці наукових основ технології корундового носія катализатора у вигляді кілець Рашига з рифленою поверхнею для процесу парової конверсії вуглеводнів в трубчатих печах агрегатів виробництва аміаку. Встановлено доцільність викорис-

тання для спрямованого синтезу мікропоруватої структури корундового носія каталізатора суміші гідроксиду алюмінію гідраргілітної структури та глинозему з переважним вмістом γ - Al_2O_3 . Доведено, що формування мікропоруватої структури під час випалу переважно відбувається завдяки видаленню з гідроксиду алюмінію конституційної води та фазовим перетворенням внаслідок перебудови його кристалічної ґратки, що сприяє утворенню поруватих агрегатів з дрібнозернистого α - Al_2O_3 , які мають розвинену поверхню. Обґрунтовано використання кальційвміщуючої добавки в складі глиноземної маси з метою підвищення межі міцності при стисненні, водопоглинання та питомої поверхні корундового носія каталізатора за рахунок формування під час випалу серед зерен корунду дрібних часток алюмінатів кальцію. Встановлено ефективну пластифікуючу зв'язку, яка містить метилцелюлозу, поліакриламід і гліцерин, та вологість маси з її використанням, що забезпечують виготовлення методом екструзії корундового носія каталізатора у вигляді кілець Рашига з рифленою поверхнею. Розроблено технологію та впроваджено у виробництво корундового носія каталізатора двох марок з високими показниками властивостей.

Ключові слова: носій каталізатора, корунд, мікропорувата структура, фазоутворення, структуроутворення, екструзія, пластифікуюча зв'язка.

Кущенко К.И. – Корундовый носитель катализатора для паровой конверсии углеводородов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2009.

Диссертация посвящена разработке научных основ технологии корундового носителя катализатора в виде колец Рашига с рифленой поверхностью для процесса паровой конверсии углеводородов в производстве.

Выполнены исследования влияния количества глинозема и гидроксида алюминия в шихте, дисперсности сырьевых материалов и температуры обжига на свойства корундового носителя катализатора. Установлена целесообразность использования вибромолотой смеси с преобладающим размером зерен менее 10 мкм из гидроксида алюминия марки ГД00 и глинозема марки Г-00 в соотношении 60 : 40, а также температуры обжига 1450 °С, для получения носителя катализатора с водопоглощением 19–21 % и пределом прочности при сжатии ~ 35 МПа.

Исследовано влияние модифицирующих добавок и температуры обжига на свойства корундового носителя катализатора, которые показали преимущество использования кальцийсодержащей добавки в виде мела в количестве 1,0 % по СаО, с целью повышения предела

прочности при сжатии до 50 МПа при одновременном повышении водопоглощения до ~ 24 %.

В результате исследований влияния состава пластифицирующей связки и влажности масс на пластическую прочность и структурно-механические характеристики глиноземистых масс установлена эффективная пластифицирующая связка, состоящая из метилцеллюлозы, полиакриламида и глицерина, взятых в соотношении 6 : 3 : 1, и оптимальная влажность массы с ее использованием, которые обеспечивают получение носителя катализатора методом экструзии сложной формы.

Исследованиями процессов фазообразования и структурообразования в процессе обжига разработанного корундового носителя катализатора без добавок и с кальцийсодержащей добавкой установлено, что основной вклад в формирование микропористой структуры вносит гидроксид алюминия гидрагиллитной структуры, частицы которого, вследствие удаления конституционной воды и перестройки кристаллической решетки под воздействием температуры, обеспечивает образование пористых мелкозернистых агрегатов с развитой поверхностью, которые состоят из мелкокристаллических частичек $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Проведенными исследованиями распределения пор по размерами разработанного корундового носителя катализатора установлено, что основной размер микропор находится в интервале радиусов 0,1–0,6 мкм (~ 88 %), а введение кальцийсодержащей добавки обуславливает изменение пористой структуры носителя катализатора за счет синтеза при обжиге алюминатов кальция, в результате чего меняется преобладающий размер микропор в интервале радиусов 0,01–0,4 мкм (~ 91 %). Вследствие указанных процессов удельная поверхность носителя катализатора увеличивается с 1,278 м²/г до 1,922 м²/г, водопоглощение повышается, а образование мелкокристаллических алюминатов кальция среди зерен корунда приводит к повышению предела прочности при сжатии.

На основании проведенных исследований разработана технология корундового носителя катализатора марок КНК (без добавки) и КНКК (с кальцийсодержащей добавкой) в виде колец Рашига с рифленой поверхностью для паровой конверсии углеводородов, которые характеризуются водопоглощением более 20 % и пределом прочности при сжатии 40–50 МПа. Разработанная технология внедрена в Украине в ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного».

Изготовленные опытные партии корундового носителя катализатора двух марок, после нанесения на них никелевого катализатора, успешно эксплуатируются в настоящее время на предприятиях Украины, Российской Федерации и Туркменистана в трубчатых печах агрегатов производства аммиака для процесса паровой конверсии углеводородов.

Ключевые слова: носитель катализатора, корунд, микропористая структура, фазообразование, структурообразование, экструзия, пластифицирующая связка.

Kushchenko K.I. – Corundum catalyst carrier for the hydrocarbons vapor reforming process. – Manuscript.

The thesis for a candidate's degree of technical science on the speciality 05.17.11 – technology of hard-melting non-metallic materials. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2009.

The thesis is devoted to the development of technology's scientific base of corundum catalyst carrier as Rashig ring with wavy surface for the hydrocarbons vapor reforming process in tube kilns of ammonia production units. Established an expediency use of alumina hydrate with hydrargillite structure and alumina with prevalent content of γ -Al₂O₃ mix for directional synthesis of corundum catalyst carrier micro-porous structure. It was proved that micro-porous structure is forming during firing because of constitute water removal from alumina hydrate and its crystal transformations which leads to the porous aggregates formation from fine-grained α -Al₂O₃ with developed surface. It was grounded the calcium-contain additive use in alumina mixture on purpose to the cold crushing strength, water absorption and specific surface of corundum catalysts carrier increase at the expense of calcium aluminates fine grains formation during firing between corundum grains. An effective plasticizer binder, which consist methylcellulose, polyacrylamid and glycerin, and the mix moisture with it, which provide corundum catalysts carrier as Rashig ring with wavy surface manufacture were established. The technology of two grades of corundum catalysts carrier with high properties level was developed and its manufacture was applied in industry.

Key words: catalysts carrier, corundum, micro-porous structure, phase-creation, structure-creation, extrusion, plasticizer binder

Здобувач висловлює щиру подяку за допомогу в здійсненні досліджень керівництву та співробітникам ВАТ “УкрНДІВ імені А.С. Бережного” і інших організацій, та особисто к.т.н., с.н.с. Дергапуцькій Л.О. і н.с. Чудновій Н.М.

Відповідальний за випуск
заступник директора з наукової роботи
ВАТ “УкрНДІВ імені А.С. Бережного”
к.т.н., с.н.с. Мартиненко В.В.

Підписано до друку _____ 2009 р. Формат 60×90 / 16.
Папір офсетний. Друк – ризографічний. Обсяг 0,9 авт. арк.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № _____

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4 / 10