

На правах рукописи

**Юсупов Рашит Анварбекович**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ  
МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ  
МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск - 2005 г.

Работа выполнена в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН

|                        |                                                                                                                                          |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Научный руководитель:  | кандидат физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.<br>Кирдяшкин А.И.                                                                               |
| Официальные оппоненты: | доктор технических наук,<br>профессор<br>Слосман Аркадий Иосифович<br>доктор технических наук,<br>доцент<br>Прибытков Геннадий Андреевич |
| Ведущая организация:   | Алтайский технический университет<br>им. И.И. Ползунова, г. Барнаул                                                                      |

Защита состоится “20” сентября 2005 года в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете, 634050, Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан “  ” \_\_\_\_\_ 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук

Петровская Т.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Ускоренное развитие техники потребовало создания новых конструкционных, в том числе пористых материалов, способных работать в условиях высоких температур, механических нагрузок, агрессивных средах и т.д. Благодаря наличию в пористых материалах взаимосвязанных пор и, как следствие этого, проницаемости их для жидкостей и газов, фильтры находят широкое применение во многих областях народного хозяйства: космической технике и сельском хозяйстве, машиностроении и медицине, радиоэлектронной и химической промышленности, атомной энергетике и приборостроении.

В зависимости от физико-химических свойств жидкостей и газов используются фильтры из различных материалов. К ним относятся ткани из искусственных и натуральных волокон, сетки из проволок, пористые материалы из порошков металлов, пористая керамика и некоторые другие материалы. Применение пористой керамики и металлокерамики непрерывно расширяется благодаря уникальному сочетанию высокой прочности и теплопроводности, химической и термической стойкости, стабильности параметров и других свойств.

Традиционно получение фильтрующих изделий из порошковых композиций основано на спекании их в высокотемпературных печах. Метод порошковой металлургии имеет ряд недостатков связанных со значительными энергетическими затратами, многостадийностью технологического процесса.

Одним из передовых методов получения пористых проницаемых керамических и металлокерамических материалов является энергосберегающий процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Особенность технологического горения заключается в использовании самоподдерживающихся экзотермических реакций в порошковых системах, реализуемых в виде волны горения. Изменяя температуру и режим горения можно синтезировать материалы, как с изотропной, так и с анизотропной структурой, имеющие однородную или переменную пористость, а также использовать не только чистые материалы и соединения, но и рудные материалы.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Исследование физико-химических процессов СВС многофункциональных материалов, в том числе с использованием физических полей», ГР № 01.2.00100846.

**Цель работы** Разработка технологии получения пористых проницаемых материалов (ППМ) различного назначения методом СВС с использованием в качестве сырья природных концентратов ильменита, кварца и др.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. На основе термодинамического анализа определить адиабатическую температуру горения систем на основе ильменита в газовых средах аргона и азота при различных давлениях и определить фазовый состав синтезируемых ППМ.
2. Провести экспериментальное исследование влияние состава, плотности шихты, давления и состава окружающей атмосферы, геометрических размеров образцов на параметры горения, структуру, химический и фазовый состав ППМ. Сопоставить результаты экспериментальных исследований с результатами термодинамического анализа.
3. Исследовать механизм формирования пористых структур при различных режимах горения. Определить эффективность действия добавок на регулирование фазового состава и структуры синтезируемого материала.
4. Найти оптимальные составы шихт и условия проведения синтеза для получения пористых изделий с заданными свойствами.
5. Провести аттестацию фильтрующих элементов по физико-химическим параметрам.
6. Разработать технологию получения СВС-фильтров различного назначения.

#### **Новизна полученных результатов**

1. Установлено, что формирование макроструктуры пористых материалов, получаемых в режиме СВС, в системе, содержащий ильменит, происходит в результате следующих основных этапов физико-химического преобразования в волне горения: прогрев частиц до температуры плавления алюминия, быстропотекающая реакция алюмотермического восстановления оксидов в сочетании с коалесценцией расплавленных частиц исходных компонентов и промежуточных продуктов реакции под действием поверхностных сил, образование пористого каркаса из связанных твёрдо-жидких капель конечного продукта. Сформированная в волне горения пористая структура сохраняется при последующем охлаждении.
2. Установлено, что синтез конечных фаз осуществляется через образование сложных промежуточных оксидов и последующего их восстановления до интерметаллидов, оксида алюминия, карбидов, нитридов.
3. Установлено, что добавки Si, C,  $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ ,  $\text{Si} + \text{C}$ ,  $\text{N}_2$  к системе ильменит-алюминий повышают температуру горения, а добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cu, Cr снижают её, что позволяет формировать структуру, пористость, проницаемость, химическую, механическую и термическую стойкость фильтров. При изменении соотношения жидкой и твёрдой фаз в волне горения и режима реакции указанные добавки существенно видоизменяют параметры макро- и микроструктуры конечного пористого материала.

**Основные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты термодинамического анализа химических реакций в системах на основе ильменита, определённые экспериментально зависимости параметров горения, фазового состава и структуры ППМ от состава исходной шихты и давления газовой среды.

2. Механизм формирования скелетной пористой среды в волне горения из твёрдо-жидкой суспензии. Последовательность химических и фазовых превращений в системах на основе ильменита при различных режимах горения.

3. Оптимальные составы шихт, условия проведения синтеза для получения изделий с заданными свойствами.

4. Технология получения СВС-фильтров различного назначения.

**Практическая ценность работы**

Впервые синтезированы пористые проницаемые материалы на основе ильменита с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Разработаны составы шихт для получения фильтров с заданными эксплуатационными характеристиками.

Разработана и внедрена технология изготовления фильтрующих элементов с заданными габаритами, формой и свойствами.

**Достоверность** научных результатов и выводов определяется применением новейших оптических методов исследования распространения волны горения, современных методов анализа структуры и фазового состава, сопоставлением экспериментальных результатов и результатов математического моделирования химических и фазовых превращений, полученных автором, с имеющимися литературными данными.

**Публикации**

Результаты диссертации представлены в 17 работах, опубликованных в российских и зарубежных журналах, сборниках, трудах и материалах симпозиумов, международных и всероссийских конференций. Получено 3 патента.

**Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались на 3<sup>rd</sup> International Symposium on Self-Propagation High-Temperature Synthesis, (Wuhan, China 1995), IV областной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (Томск 1998 г.), V International Symposium on SHS, (Moscow, Russia, 1999), Международной конференции «Техника и технология очистки и контроля воды» (Томск 1999 г.), юбилейной научно-практической конференции «Проблемы и пути эффективного освоения минерально-сырьевых ресурсов Сибири и Дальнего Востока» (Томск 2000), III Международной научно-технической конференции «Проблемы

промышленных СВС-технологий» (Барнаул 2000 г.), 10-th International Symposium ECOLOGY, (Bourgas, 2001), VI International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (Haifa, Israel 2001), III Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2002), II International symposium "Combustion and plasmachemistry". (Almaty, Kazakhstan, 2003 г.), IV Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск 2004 г.) а также на научных семинарах отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

#### **Структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, перечня использованной литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 170 страниц (включая 46 рисунков, 22 таблицы, 135 библиографических названий и 14 страниц приложения).

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

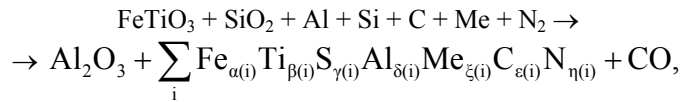
Во **введении** обоснована актуальность исследований, определены цели работы и ее тематика, сформулированы положения выносимые на защиту, и научная новизна результатов исследований, отражена их практическая значимость.

**Первая глава** диссертации содержит 3 раздела и посвящена обзору известных литературных данных о пористых материалах и способам их получения, о процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и возможности получения ППМ, используя технологическое горение.

**Вторая глава** является методической. В ней рассмотрены использованные порошки ( $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Si, Al, C, Cr, Cu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), метод приготовления реакционной смеси и технологические особенности проведения СВ – синтеза с определением скорости и температуры горения. Также описаны инструментальные методы исследования синтезированных материалов (РФА, металлографический и микрорентгеноспектральный анализы) и определения их физико-химических характеристик.

**В третьей главе** представлены результаты термодинамического анализа, закономерности горения смесей в режиме СВС, формирование структуры и фазового состава ППМ на основе природных минералов.

Горение порошковых систем на основе ильменита реализуются в широком интервале параметров: химического и гранулометрического составов, плотности, давления газовой атмосферы (Ar, N). В процессе получения ППМ используется реакция термического восстановления оксидов и прямого синтеза металлоподобных соединений и сплавов по следующей интегральной реакционной схеме:



где  $\alpha(i)$ ,  $\beta(i)$ ,  $\gamma(i)$ ,  $\delta(i)$ ,  $\xi(i)$ ,  $\eta(i)$ ,  $\varepsilon(i)$  - стехиометрические коэффициенты элементов в металлоподобных соединениях.

В качестве базовой системы был выбран стехиометрический состав 73.56 мас. %  $\text{FeTiO}_3$  + 26.44 мас. % Al (Bs), который соответствует полному восстановлению Fe и Ti. С целью изменения структуры и свойств ППМ в базовую систему вводили различные добавки ( $\text{SiO}_2$ , Si, C, Cr, Cu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Проведённый термодинамический анализ позволил рассчитать характеристики равновесия, состав конечных продуктов, а также определить адиабатическую температуру горения. Из расчётов следует, что добавки Si, C, Si + C,  $\text{SiO}_2$  + Al приводят к повышению температуры горения базовой смеси от 2220 К до 2330 К, что примерно соответствует температуре плавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Плавление окиси алюминия ограничивает дальнейший рост температуры. Добавки Cr, Cu и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижают температуру горения.

По характеру влияния добавок на скорость горения их можно условно разделить на химически "активные" и "пассивные", которые соответственно ускоряют или замедляют горение (рисунок 1). Действие "активных" добавок (Al, Si, C, Si + C,  $\text{SiO}_2$ +Al) объясняется повышением интегрального теплового эффекта реакции, а действие "пассивных" ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cu, Cr) - снижением теплового эффекта. Экспериментальные данные по влиянию различных добавок на скорость горения удовлетворительно согласуются с их расчётным влиянием на температуру горения. Действительно, добавки Al, Si, C, Si+C,  $\text{SiO}_2$ +Al повышают калорийность системы, а добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cu, Cr - снижают.

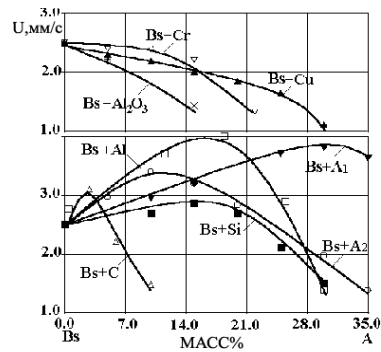


Рисунок 1 – Зависимость скорости горения базовой смеси 73.56 мас. %  $\text{FeTiO}_3$  + 26.44 мас. % Al (Bs) от добавок: Al, Si, C,  $\text{Al}_1(\text{SiO}_2+37,5 \text{ мас.}\% \text{Al})$ ,  $\text{Al}_2(\text{Si}+30 \text{ мас.}\% \text{C})$

Интенсивное спекание продуктов реакции и превышение максимальной температуры горения ( $2170 \div 2220$  К) температур плавления большинства исходных компонентов и продуктов свидетельствуют о протекании процесса с участием расплава.

Зависимости скорости горения от относительной плотности смеси имеют экстремальный характер (рисунок 2), который объясняется различными тенденциями в изменении теплофизических и кинетических характеристик системы.

Рост скорости горения с повышением плотности происходит за счёт увеличения теплопроводности материала, кроме того улучшаются условия протекания гетерогенной реакции за счёт повышения числа контактов между частицами компонентов. При достижении некоторой критической плотности

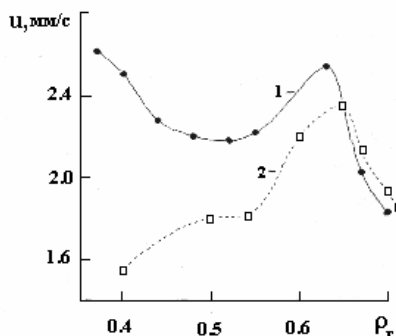


Рисунок 2– Зависимость скорости горения смеси от относительной плотности

1—44.95мас. %FeTiO<sub>3</sub>+25.95мас. %Al+16.4мас. %SiO<sub>2</sub>+10мас. %Si+ +2.7мас. %C;  
2—54.58мас. %FeTiO<sub>3</sub>+19.62мас. %Al+23.1мас. %Si+2.7мас. %C

наблюдается расслоение образца в процессе реакции, что ведёт к уменьшению скоростей распространения тепла и горения. Причиной расслоения является, по-видимому, действие давления газообразных продуктов реакции в условиях малой газопроницаемости образца, ухудшающейся с ростом плотности. Другая тенденция в изменении теплофизических характеристик связана с объёмной усадкой материала в процессе горения. Самоуплотнение образца способствует интенсификации теплопереноса и горения. Последнее, по-видимому, имеет отражение на кривой 1 рисунка 2, где с уменьшением плотности от 0.55 до 0.35 скорость горения увеличивается одновременно с ростом усадки от 7 до 20%.

Аналогичного роста скорости горения на кривой 2 не наблюдается, что коррелирует с малой величиной усадки, ограничивающейся 5-7%.

Влияние внешнего давления на скорость горения (рисунок 3) показывает, что в области низких давлений зависимость  $U(P_0)$  имеет экстремальный характер, и процесс сопровождается дымовыми выбросами, что говорит о влиянии газофазного механизма реакции.

При повышенном газовом давлении дымовые выделения отсутствуют и скорость горения не зависит от величины давления, что свойственно безгазовому режиму реакции, а монотонный рост скорости при увеличении давления азота (кривая 1) взаимодействием его с исходными компонентами и

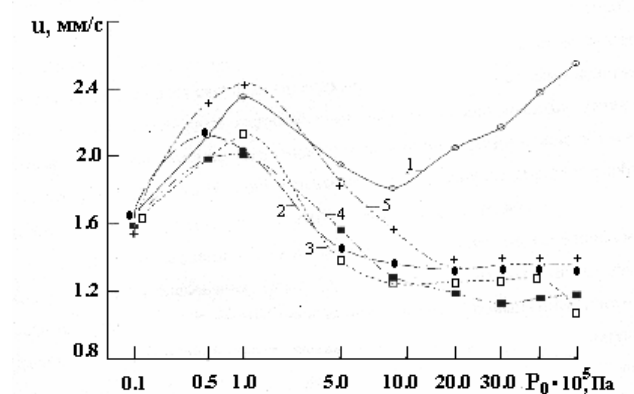


Рисунок 3— Зависимость скорости горения от давления газа:

1, 2 - B<sub>s</sub> (FeTiO<sub>3</sub>+26.4 мас. % Al); 3, 4 - B<sub>s</sub>+23.1 мас.% Si+2.7 мас.% C; 5 - B<sub>s</sub>+9.8 мас. % Al+16.4 мас. % SiO<sub>2</sub>+10.0 мас. % Si+2.7 мас. % C; 1, 3, 5 - N<sub>2</sub>; 2, 4 - Ar

промежуточными продуктами в реакционной волне. Последнее согласуется с наличием заметного количества нитридов в конечном продукте реакции.

Характер влияния диаметра образца на скорость горения типичен для безгазовых и малогазовых систем (рисунок 4). С ростом диаметра до 20 мм скорость горения увеличивается, а далее остается практически постоянной. Отсюда следует вывод о достижении адиабатического режима реакции при размере образцов более 20 мм, когда теплотери не влияют на распространение реакционной волны.

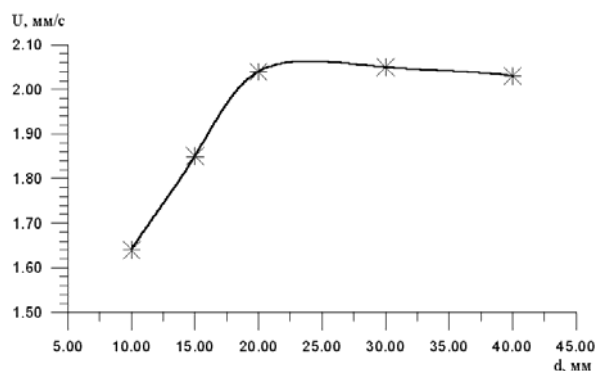


Рисунок 4– Зависимость скорости горения от диаметра образца  
 $54.58\text{мас.}\% \text{FeTiO}_3 + 19.62\text{мас.}\% \text{Al} + 23.1\text{мас.}\% \text{Si} + 2.7\text{мас.}\% \text{C}$

В зависимости от состава исходной порошковой смеси можно реализовать любой из известных механизмов горения: квазистационарный, спиновый или автоколебательный. При всех режимах горения наблюдается наличие локальных температурных неоднородностей реакционной волны. На поверхности образца микронеоднородности проявляются в виде ярких точечных очагов (размер менее 0.5 мм) стохастически появляющихся и движущихся вдоль передней части фронта горения (рисунок 5). При перемещениях очагов кратковременно образуются яркие вытянутые участки длиной до 3.0÷5.0 мм, которые в дальнейшем сливаются по светимости с окружающими областями. Очаги разогреты на 100÷200 К выше относительно однородной по температуре зоны реакционной волны. Размер очагов уменьшается с ростом скорости горения, а при  $u > 1$  см/с очаги, как правило, отсутствуют.

Как показывают наблюдения, дисковые полости в образце формируются в зонах развития очагов, т.е. существует взаимосвязь между механизмами горения и образования структуры пор. Возможная схема процессов заключается в следующем. В зоне прогрева волны горения самопроизвольно возникают точечные реакционные очаги (флуктуации состава, плотности, температуры смеси), которые в дальнейшем расширяются в виде отдельных «миниволн» в плоскости макроскопической волны. На боковой поверхности образца формируется своеобразная проекция миниволны, эволюционирующая от точки до линейного отрезка (рисунок 6), и наблюдаемая в эксперименте. Вследствие избытка расплавленных продуктов

реакции, их капиллярной миграции и ускоренному спеканию материала, в конечном счете, приводит к формированию дисковой полости на месте распространения миниволны. Сохранению полости в образующемся материале способствует высокая вязкость конечного продукта реакции.

Таким образом, причина формирования анизотропии пор в продукте реакции обусловлена очаговым режимом горения, который характеризуется суперпозицией макро и мини реакционных волн. Согласно характеристикам измеренного температурного профиля химические превращения в реакционной волне начинаются вблизи точки плавления алюминия (933 К), а толщина зоны химических превращений по данным микровидеосъемки более 1 мм. Реакция термического восстановления оксидов протекает стадийно. На начальном этапе образуются сплавы сложных оксидных соединений типа  $\text{FeAl}_x\text{O}_y$ ,  $\text{TiAl}_x\text{O}_y$ ,  $\text{SiAl}_x\text{O}_y$  вблизи частиц алюминия. Затем происходит распад сложных оксидов с образованием чистых металлов, интерметаллидов, окиси алюминия, карбидов и нитридов.

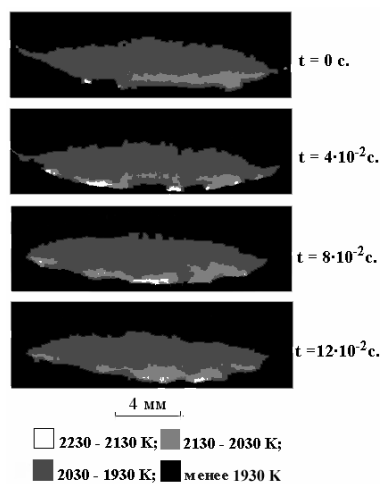


Рисунок 5—Кинограмма структуры температурного поля переднего фронта волны горения

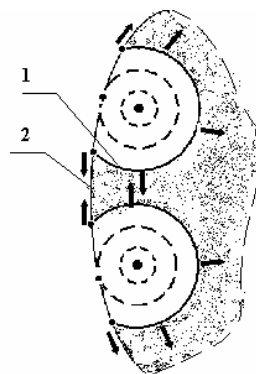


Рисунок 6— Схема распространения реакционных миниволн в плоскости макроскопической волны горения  
1 - фронт «миниволны»,  
2 - наружная поверхность образца.

Указанная схема химических превращений подтверждена анализом продуктов полученных при прерывании горения и резком охлаждении в воде. Таким образом, химические и структурные превращения в процессе формирования пористой структуры в волне горения протекают в твёрдом жидком состоянии.

В таблице 1 приведены конечные продукты СВ-синтеза различных систем и химический состав различных фаз. На рисунке 7 представлены микроструктуры этих продуктов. На рисунках цифрами обозначены различные фазы, химический состав которых приведён в таблице 1. Во всех системах структура конечных продуктов состоит из взаимопроникающих фаз, которые представляют собой оксиды алюминия, карбиды, нитриды и металлоподобные фазы-интерметаллиды и твёрдые растворы на основе металлов.

На рисунке 8 приведена макроструктура продуктов горения. В зависимости от химического и гранулометрического состава исходной смеси и режима СВС можно получить различные размеры и морфологию пор.

Таблица 1 – Расчетные ( $T_p$ ) и экспериментальные ( $T_э$ ) значения температур горения и состав конечных продуктов

|                                   |                                                                                                                                         |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Состав исходной смеси          | 73.56 % FeTiO <sub>3</sub> + 26.44 % Al                                                                                                 |
| Состав продуктов реакции, мас. %. | 1- 80 Ti, 2Fe, 17.4 N<br>2- 4.5Al, 50.5 Ti, 1.5 Cr, 1.5 Mn, 37 Fe, 5 N<br>3- 51.5 Al, 2.5 Ti, 46 O                                      |
| $T_p$ , К                         | 2265                                                                                                                                    |
| $T_э$ , К                         | 2290                                                                                                                                    |
| 2. Состав исходной смеси          | 62.53 % FeTiO <sub>3</sub> + 22.47 % Al + 15 % Si                                                                                       |
| Состав продуктов реакции, мас. %. | 1- 25.48 Si, 59.78 Ti, 0.28 Cr, 0.38 Mn, 3.06 Fe, 11 N<br>2- 30.6 Si, 28.13 Ti, 1.05 Cr, 1.35 Mn, 38.87 Fe<br>3- 47 Al, 1.8 Ti, 50.51 O |
| $T_p$ , К                         | 2276                                                                                                                                    |
| $T_э$ , К                         | 2200                                                                                                                                    |
| 3. Состав исходной смеси          | 64.21 % FeTiO <sub>3</sub> + 23.09 % Al + 10% Si + 2.7%C                                                                                |
| Состав продуктов реакции, мас. %. | 1- 32 Si, 27 Ti, 0.5 Cr, 1.0 Mn, 29 Fe, 10,5 N<br>2- 35 Si, 31 Ti, 0.6 Cr, 1.0 Mn, 33 Fe<br>3- 48 Al, 0.7 Si, 1,4 Ti, 49 O              |
| $T_p$ , К                         | 2321                                                                                                                                    |
| $T_э$ , К                         | 2300                                                                                                                                    |

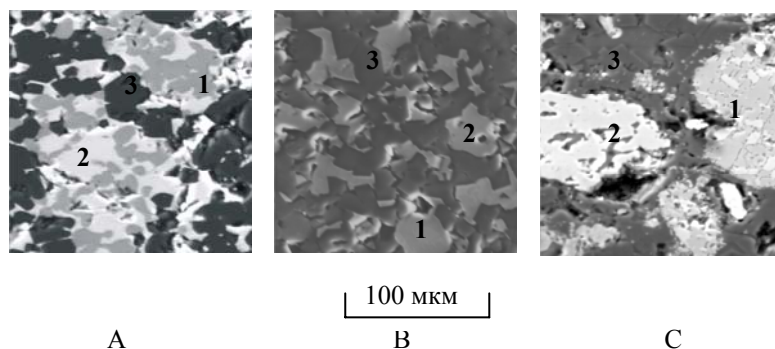


Рисунок 7– Микроструктуры конечного продукта реакции смесей:  
 А - 73.56 %  $\text{FeTiO}_3$  + 26.44 % Al (1- 80% Ti, 2% Fe, 17.4% N; 2- 4.5% Al, 50.5% Ti, 1.5% Cr, 1.5% Mn, 37% Fe, 5% N; 3- 51.5% Al, 2.5% Ti, 46 % O);  
 В – 62.53 %  $\text{FeTiO}_3$  + 22.47 % Al + 15 % Si (1- 25.48% Si, 59.78% Ti, 0.28% Cr, 0.38% Mn, 3.06% Fe, 11% N, 2- 30.6% Si, 28.13% Ti, 1.05% Cr, 1.35% Mn, 38.87% Fe, 3- 47% Al, 1.8% Ti, 50.51% O);  
 С – 64.21 %  $\text{FeTiO}_3$  + 23.09 % Al + 10% Si + 2.7%С (1- 32% Si, 27% Ti, 0.5% Cr, 1.0% Mn, 29% Fe, 10,5% N, 2- 35% Si, 31% Ti, 0.6% Cr, 1.0% Mn, 33% Fe, 3- 48% Al, 0.7%Si, 1,4%Ti, 49% O).

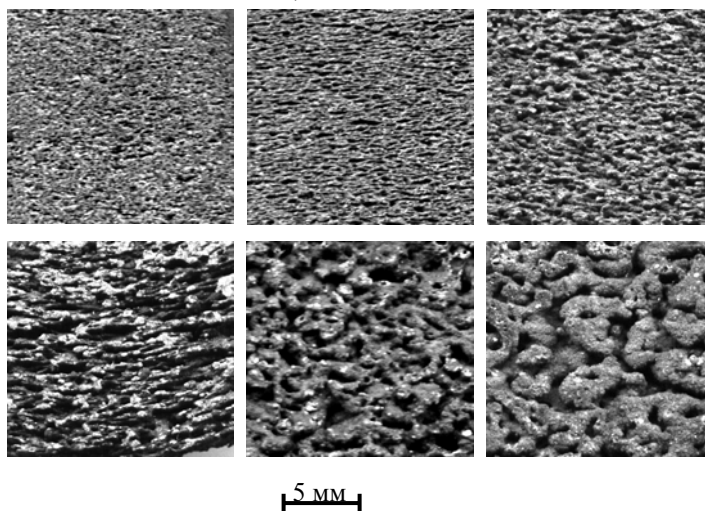


Рисунок 8– Макроструктура пористых проницаемых материалов

**В четвертой главе** представлена разработанная технология получения ППМ методом СВС (рисунок 9) с использованием в качестве исходного сырья дешёвых рудных материалов (ильменит, кварц). Операционная карта синтеза пористого изделия приведена в таблице 2. Показано, что данная технология по сравнению с методом порошковой металлургии обладает рядом преимуществ, которые делают его весьма перспективным: удешевление технологии за счёт сокращения энергозатрат, так как синтез заключается в использовании самоподдерживающихся экзотермических реакций, реализуемых в виде волны горения; высокая производительность; одностадийность процесса; возможность получения фильтров сложной формы и больших габаритов; получение изделий с заданной пористостью и проницаемостью.

Полученные пористые трубы имеют следующие физико-механические свойства:

|                                                               |                                                       |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| скорость фильтрации при перепаде давления $1 \text{ кг/см}^2$ | до 30 м/мин (воздух)<br>до 0,6 м/мин (вода)           |
| тонкость фильтрации                                           | $1 \div 300 \text{ мкм}$                              |
| размер пор                                                    | $3 \div 1000 \text{ мкм}$                             |
| геометрические размеры                                        | длина до 2000 мм,<br>диаметр $50 \div 300 \text{ мм}$ |
| рабочая поверхность                                           | до $1,9 \text{ м}^2$                                  |
| прочность на разрыв                                           | до 8 МПа                                              |
| прочность на сжатие                                           | до 30 МПа                                             |
| термостабильность                                             | до $1000^\circ\text{C}$                               |
| удельное электросопротивление                                 | $10^{-6} - 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$           |
| регенерация                                                   | допускаются все виды регенерации<br>от загрязнений    |

**Пятая глава** посвящена использованию в промышленности пористых СВС материалов, полученных на опытно-промышленном участке ОСМ ТНЦ СО РАН.

В 1999 году введена в эксплуатацию станция подготовки питьевой воды СВОД-М-6-0 с фильтрующими СВС элементами, на которую было получено разрешение органов санэпиднадзора Томской области. Габаритные размеры используемых фильтр-патронов следующие: длина  $1200 \pm 5 \text{ мм}$ , наружный диаметр  $132 \pm 1 \text{ мм}$ , внутренний диаметр  $109 \pm 1 \text{ мм}$ . Вода на выходе из станции полностью удовлетворяет требованиям ПДК. С 1993 года в технологических линиях очистки перегретого пара и обессоленной воды объединения «Саянскхимпласт» г. Саянск Иркутской области, внедрены и обеспечивают необходимую степень очистки СВС фильтры следующих

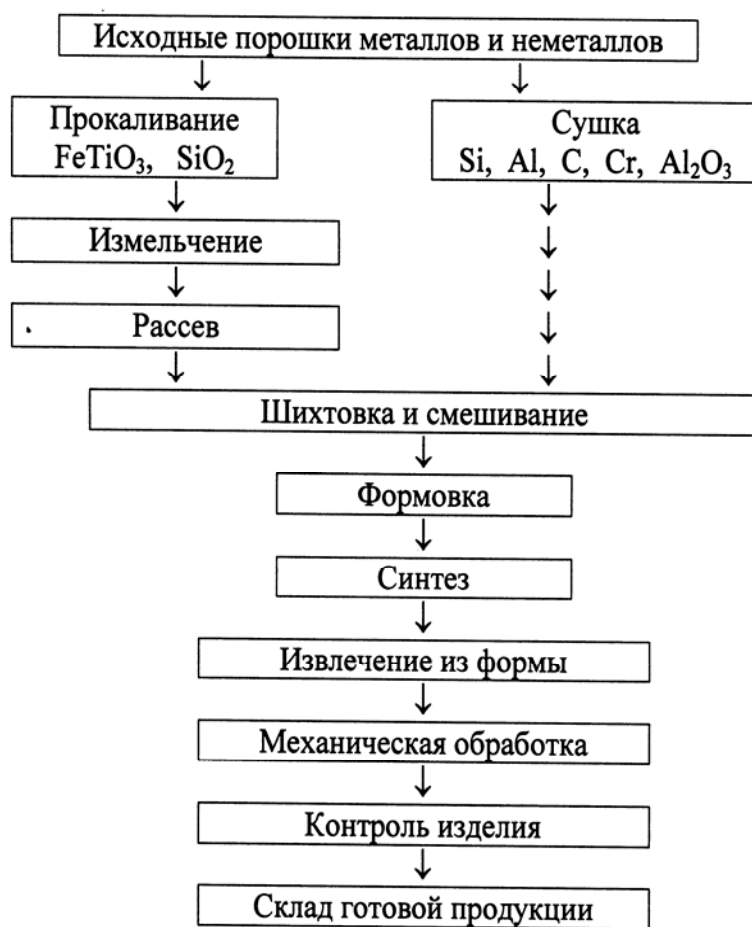


Рисунок 9– Технологическая схема получения пористых проницаемых изделий методом СВС

Таблица 2 – Циклограмма синтеза фильтра наружным диаметром 70 мм, внутренним диаметром 40 мм, длиной 1000 мм

| Наименование операций                                                                              | Продолжительность мин. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Установка формы, оправки и бункера с реакционной смесью в реактор                                  | 5                      |
| Загрузка материала и виброуплотнение                                                               | 3                      |
| Установка спирали, подсыпка воспламеняющей смеси, герметизация реактора, подсоединение газопровода | 3                      |
| Продувка реактора газом и инициирование реакции                                                    | 2                      |
| Синтез                                                                                             | 7-8                    |
| Охлаждение                                                                                         | 30-40                  |
| Извлечение изделия                                                                                 | 2                      |
| Полное время цикла                                                                                 | 52-63                  |

размеров: длина  $1000 \pm 5$  мм, наружный диаметр  $68 \pm 1$  мм, внутренний диаметр  $42 \pm 1$  мм.

Испытания по очистке сточных вод проведённые в морском рыбном порту г. Холмска Сахалинской обл. показало, что содержание нефти снизилось с 84.3 мг/л до 0.05 мг/л (согласно ПДК содержание нефти в воде не должно превышать 0.3 мг/л). Степень очистки вод от растительного масла и жиров также удовлетворяют требованиям ПДК. Аналогичные испытания сточных вод были проведены на целлюлозно-бумажном заводе г. Томари Сахалинской обл. Основными параметрами чистоты сточных вод было содержание твёрдого осадка и наличие канифольной смолы. Очищенная вода соответствовала по качеству питьевой с содержанием твёрдого осадка 11.4 мг/л (в исходной воде содержание твёрдого осадка было 164.0 мг/л).

Испытания очистки масел от механических примесей проводили на ТЭЦ-3 г. Томска. Очистке подвергалось трансформаторное масло с различными примесями других нефтепродуктов. Комплексное повышение электрической прочности (с 16 до 24 кВ/см), снижение влагосодержания (с 1.1 до 0.2%) и примесей (с 0.86 до 0.09%) свидетельствует об эффективности применения металлокерамических СВС фильтров для предварительной очистки в системах регенерации отработанного трансформаторного масла. При очистке индустриального масла И-20 со стандартным кварцевым

загрязнителем (испытания проводили на кафедре автомобилей Томского инженерно-строительного института) показало, что фильтр-элементы по гидравлической характеристике и тонкости фильтрации (таблица 3) применимы для очистки нефтяных топлив и масел.

Таблица 3 – Фильтрационные свойства пористой керамики

|          | Коэффициент<br>проницаемости, $\text{м}^2$ | Номинальная тонкость очистки<br>$d_{0.95}$ , мкм |
|----------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| фильтр 1 | $185.88 \cdot 10^{-12}$                    | 15                                               |
| фильтр 2 | $32 \cdot 10^{-12}$                        | 10                                               |

Проведённые пилотные испытания трубчатого фильтрационного СВС элемента в качестве радиационной горелки, установленной в типовой промышленной горелке ГГ-2 и смонтированной в водогрейном котле ТУ 24031644-92 теплопроизводительностью до 2.5 МВт, показали экономию топлива (природный метан) до 33% по сравнению со стандартным факельным режимом горения.

СВС-фильтрозные трубы использовали в качестве аэраторов. Преимущество их состоит в том, что они обеспечивают мелкопузырчатую аэрацию и равномерное распределение воздуха в аэрационной системе, их можно извлекать из воды отдельными секциями для регенерации или замены, обладают большим ресурсом работы.

За счёт того, что пористые СВС материалы представляют собой композиционную керамику состоящую из диэлектрического и электропроводящего композита, они пригодны для прямого электрического нагрева. Это свойство использовано для конверсии метанола. На основе СВС фильтров созданы пористые рабочие тела катализаторов и изготовлена опытная партия каталитических элементов двух типов.

#### **Основные выводы**

1. Термодинамический анализ показал возможность использования природного сырья на основе ильменита для синтеза материалов методом СВС. Рассчитаны адиабатические температуры горения, и равновесные составы конечных продуктов в зависимости от состава исходной смеси. Наиболее перспективными для синтеза пористых материалов являются смеси обеспечивающие температуру горения 2000 – 2300 К, достаточную для формирования структуры пористого материала из твёрдого состояния.

2. Механизм формирования структуры пористых проницаемых материалов определяется последовательностью фазовых и структурных превращений в волне горения. Структурообразование пористых материалов

начинается с момента появления расплава и в основном заканчивается при увеличении объёмной доли тугоплавких фаз свыше 50%. Формирование пористости, размеров пор, их анизотропии определяются процессами коалесценции твёрдожидких капель и разрыхляющим действием фильтрующегося в порах газа.

3. Добавки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si, C, Cu,  $\text{N}_2$  к исходной шихте влияют на параметры синтеза пористых проницаемых материалов, структурные характеристики, механическую прочность, химическую, и термическую стойкость. Установлена возможность регулирования синтезом и свойствами пористого материала путём целенаправленного введения в исходную шихту изученных добавок.

4. Режим горения – стационарный или нестационарный - влияет на формирование структуры материала и его свойства обусловлено изменением соотношения жидкой и твёрдой фазы в волне горения. Обнаружен и исследован эффект формирования анизотропной структуры пор в режиме микрогетерогенного горения, когда волна синтеза представляет собой совокупность микроочагов.

5. Компоненты исходной шихты для получения пористых материалов с заданными эксплуатационными характеристиками должны находиться в следующих пределах:  $\text{FeTiO}_3$  –  $51.28 \div 73.56$  мас.%; Al –  $22.47 \div 29.75$  мас.%; Si –  $0 \div 15.0$  мас.%;  $\text{SiO}_2$  –  $0 \div 18.76$  мас.%; C –  $0 \div 3.48$  мас.%;

6. Технология получения пористых проницаемых материалов различного назначения, разных геометрических размеров и форм освоена и внедрена на опытном производстве отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН.

7. Промышленные испытания и более чем десятилетний опыт эксплуатации внедренных в производство фильтрующих элементов, полученных методом СВС подтверждают эффективность разработанной технологии и синтезированных на её основе пористых проницаемых материалов.

#### **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1 SHS Technology of Advances Filtration Ceramics Production / Kirdyashkin A.I., Yusupov R.A., Balashov V.B., Maksimov Yu. M.// 3<sup>rd</sup> International Symposium on Self-Propagation High-Temperature Synthesis: Abstracts. Wuhan, China, October 23-27, 1995. – Wuhan, 1995. – P. 173.

СВС технология производства передовой конструкционной керамики/Кирдяшкин А.И., Юсупов Р.А., Балашов В.Б., Максимов Ю.М.// Тезисы 3<sup>го</sup> международного симпозиума по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, Шихан, Китай. 23-27 октября 1995. - С. 173.

2 Юсупов Р.А. Получение пористых проницаемых изделий с анизотропной структурой методом СВС// Тр. четвертой областной научно-

практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Томск. 6-8 февраля 1998. – Томск, 1998. – С. 57-58.

3 Production and Use of SHS Ceramic Filters/A.I.Kirdyashkin, Yu.M.Maksimov, R.A.Yusupov// Abstracts V Int. Symposium on SHS. Moscow. Russia. August 16-19, 1999: Book of Abstracts. Moscow, 1999. – P. 123-124.

Производство и использование СВС керамических фильтров / Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Юсупов Р.А.//Тезисы V Межд.Симпозиума по СВС. Москва. Россия. 16-19 августа 1999. - С. 123-124.

4 Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Юсупов Р.А. Композиционная керамика для очистки воды// Техника и технология очистки и контроля воды: Тр. междунар. конф. Томск. 28-30 сентября 1999. Томск. 1999. - С. 184-185.

5 Юсупов Р.А., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М. Керамические фильтрующие элементы для промышленной очистки газов и жидкостей// Проблемы и пути эффективного освоения минерально-сырьевых ресурсов Сибири и Дальнего Востока. – Томск, 2000. - С. 283-284.

6 Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M. Yusupov R.A. Purification of gases and liquids with the use of SHS-ceramic filters//10-th International Symposium ECOLOGY: Book of Abstracts. Bourgas. Bulgaria. June 7-9 2001. Bourgas, 2001. P. 76-77.

Очистка газов и жидкостей с использованием СВС-керамических фильтров/ А.И.Кирдяшкин, Ю.М.Максимов, Р.А.Юсупов//Тезисы 10<sup>го</sup> международного симпозиума ЭКОЛОГИЯ. Бургас. Болгария. 7-9 июня 2001. - С. 76-77.

7 СВ-синтез пористых керамических материалов с использованием природного сырья / Р.А. Юсупов, А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, А.Я. Никитин // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Материалы и технологии: Сб. науч. тр. – Новосибирск, 2001. – С. 61-66.

8 Structural Processes Formation of Function Porous Materials in Combustion of Metallothermic Systems/R.A.Yusupov, A.I.Kirdyashkin, Yu.M.Maksimov, V.D.Kitler// Abstracts VI Int. symp.on SHS. Haifa, Israel, 2002. – Haifa, 2002.– P. 77.

Процессы структурообразования функциональных пористых материалов при горении металлотермических систем/ Р.А.Юсупов, А.И.Кирдяшкин, Ю.М.Максимов, Китлер В.Д.// Тезисы VI Межд. симп. по СВС, Хайфа, Израиль, 2002, с. 77.

9 Юсупов Р.А., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М. Очистка газов и жидкостей с использованием СВС керамических фильтров // Решение экологических проблем на промышленных предприятиях. – Ижевск, 2002. - С. 7.

10 Юсупов Р.А., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М. Исследование условий получения пористых материалов в режиме СВС // Фундаментальные

и прикладные проблемы современной механики: Докл. III Всероссийской науч. конф. Томск. 2-4 октября 2002. – Томск, 2002. - С. 122-123.

11 Закономерности технологического горения порошковых систем на минеральной основе при получении пористых композиционных материалов / А.И. Кирдяшкин, Р.А. Юсупов, Ю.М. Максимов, В.Д. Китлер // Физика горения и взрыва. - 2002. - Т. 38, № 5. - С. 85-89.

12 Юсупов Р.А., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М. Закономерности СВС пористой композиционной керамики и металлокерамики // Горение и плазмохимия: Тр. 2-го Междунар. симпозиума. Алматы. Казахстан. 17-19 сентября 2003. Алматы, 2003. - С. 115-121.

13 Юсупов Р.А., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М. Закономерности СВС пористой композиционной керамики и металлокерамики // Горение и плазмохимия. 2004. - Т. 1, № 3. - С. 351-356.

14 Особенности структурообразования пористых материалов в волне СВС / Р.А. Юсупов, А.И. Кирдяшкин, В.Д. Китлер // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Докл. IV Всероссийской науч. конф. Томск. 5-7 октября 2004. Томск, 2004. - С. 166-167.

15 Пат. 1834907, МКИ С 22 С 1/04. Способ получения пористых проницаемых металлокерамических материалов / А.И.Кирдяшкин, В.Б.Балашов, Р.А.Юсупов, Ю.М.Максимов. - № 4749324; заявл. 22.08.89; опубл. 1993, Бюл. № 30.

16 Пат. 1790806, МКИ В 22 F 3/10. Способ изготовления пористых изделий из порошковых материалов / В.Б.Балашов, А.И.Кирдяшкин, Р.А.Юсупов и др. - № 4871935; заявл. 09.10.90; опубл. 27.12.96, Бюл. № 36.

17 Пат. 1818800, МКИ С 22 С 1/04. Способ изготовления пористых труб / Р.А.Юсупов, А.И.Кирдяшкин, В.Б.Балашов, Ю.М.Максимов. - № 4934883; заявл. 12.05.91; опубл. 20.07.96, Бюл. № 20.