

УДК 666.189.24

Л.А. Михеенко, канд. техн. наук, **Л.П. Щукина**, канд. техн. наук, **М.И. Рыщенко**, докт. тех. наук, **В.В. Цовма** (Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина)

ПРОНИЦАЕМЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКИХ СРЕД

В статье приведены результаты исследований, посвященных разработке составов легкоплавких кристаллизующихся стекол, выбору газообразующих добавок и обоснованию составов пенообразующих смесей для получения пористых проницаемых материалов с заданным фазовым составом и регулируемыми свойствами. Установлены технологические параметры получения стеклокристаллических фильтров многократного использования.

Приведены результаты лабораторно-промышленных испытаний разработанных материалов, которые показали возможность их использования в качестве фильтрующих материалов при проведении исследований в области биотехнологий.

Ключевые слова: технология пористых стеклокристаллических материалов; легкоплавкие стекла; газообразователи; направленная кристаллизация; проницаемая структура; фильтры; термическая и химическая регенерация.

Развитие современной науки и производства требует создания новых силикатных материалов, которые могут успешно конкурировать с другими материалами, применяемыми в различных отраслях промышленности. Важным направлением разработок в современном силикатном материаловедении является также совершенствование существующих материалов. Это осуществляется с целью повышения уровня эксплуатационных свойств, ресурса службы при использовании в различных технологических процессах, обеспечения стабильности самих процессов и свойств конечных продуктов.

Наиболее распространенным технологическим процессом во многих промышленных производствах, например, химическом, текстильном, фармацевтическом, является фильтрация жидких сред. Процесс фильтрации широко распространен также в экспериментальных научных исследованиях и лабораторно-клинических испытаниях в области медицины и биотехнологий.

Фильтрующие материалы в процессе эксплуатации могут подвергаться сильному механическому и химическому воздействию со стороны фильтруемых сред, что снижает ресурс их службы и, в случае использования как элементов фильтрующего оборудования – частой замены. При использовании разрабатываемых материалов к ним выдвигается ряд эксплуатационных требований, основными из которых являются механическая прочность и способность к многократной термической или химической регенерации.

Восстановление фильтрующей способности проницаемых материалов

при термической регенерации требует от них высоких показателей термической стойкости (не менее 200°C). Что касается химической регенерации, важна устойчивость фильтров к действию неорганических кислот.

На сегодняшний день существует целый ряд материалов для фильтрации, из которых наиболее распространенными и долговечными являются керамические фильтры и пеностекло [1–5]. Недостатком первых, несмотря на высокий ресурс их службы, является энергоемкая технология производства, предусматривающая высокие температуры термической обработки (1300°C и выше). Недостатками традиционных стеклянных фильтров являются также энергоемкость производства и невысокие значения их механической прочности и химической стойкости, что может быть устранено за счет создания стеклокристаллической структуры материала методом направленного низкотемпературного синтеза соединений, способных обеспечить заданный уровень механических и химических свойств фильтра.

На кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ» проведены работы по разработке теоретических основ и технологических параметров получения стеклокристаллических материалов с проницаемой структурой для фильтрации жидких сред с низкой температурой структуро- и фазообразования.

На первом этапе работы были проведены исследования по обоснованию выбора газообразующих добавок и оценки их эффективности для получения стеклокристаллических материалов с высокопроницаемой пористой структурой при пониженных температурах. Для этого были рассмотрены легкоплавкие стекла, кристаллизующиеся при температурах не выше 900°C, и карбонатные газообразователи (мел, мраморная крошка и стронцианит).

Важнейшим условием получения равномерной пористой структуры стеклообразного материала является соответствие температурного интервала плавления исходных стекол температурному интервалу разложения газообразователя, которые в идеальном случае должны совпадать. Для установления такого соответствия применительно к рассматриваемым легкоплавким стеклам и последующей оценки его влияния на процессы их вспенивания нами были проанализированы результаты термического анализа газообразователей. Такие исследования показали, что наиболее широким интервалом разложения характеризуется мел, наименьшим – стронцианит.

Анализ процессов декарбонизации с учетом данных о скоростях этих процессов (табл.1), показал, что для быстрого вспенивания модельных стекол наиболее предпочтительной добавкой является мраморная крошка, процесс разложения которой характеризуется наибольшей скоростью в интервале температур, соответствующем интенсивному плавлению стекол (500÷780°C) по результатам их дифференциально-термического анализа.

Экспериментальная проверка эффективности порообразующего действия мраморной крошки и других газообразователей показала, что именно мраморная крошка является наиболее предпочтительной добавкой, позволяющей достичь высоких значений открытой пористости при ее использовании в количестве 3 масс.% сверх 100 масс.% стекла.

Наибольшее соответствие температурных интервалов декарбонизации этого газообразователя и процессов плавления и кристаллизации стекол придает сравнительно более высокий уровень физико-химических свойств пористому материалу, получаемому по ускоренным режимам термообработки. Исходя из полученных результатов, именно мраморная крошка, как газообразователь, была принята для дальнейших исследований в направлении

получения фильтров на основе легкоплавких кристаллизующихся стекол в условиях скоростных режимов термической обработки.

Таблица 1. Характеристика процессов декарбонизации газообразующих добавок

Вид газообразователя	Абсолютное значение скорости изменения массы (%/мин) при температурах, °С			Температурный интервал декарбонизации газообразователя, °С
	700	800	температура максимального разложения	
Мел	0,1	0,5	5,5 (915°С)	500 ÷ 960
Мраморная крошка	0,25	0,7	4,25 (920°С)	700 ÷ 980
Стронцианит	0,01	0,01	0,05 (930°С)	915 ÷ 960

Для обеспечения требований, выдвигаемых к разрабатываемым фильтрующим материалам, представляет интерес многокомпонентная система $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. В эту систему в качестве тройных подсистем, на основе которых можно получить химически и термически стойкие материалы, входят системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ и $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Первая система представляет интерес с точки зрения получения на ее основе химически стойких и механически прочных материалов методом направленной кристаллизации диопсида $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (CMS_2). В системе $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ возможен синтез фазы цинкового петалита $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ (ZAS_8) с собственным нулевым температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), которая придаст материалам высокую термическую стойкость [6].

На основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ разработаны химические составы стеклокристаллических композиций по принципу проектирования ситаллов, сохраняющие стехиометрические соотношения оксидов петалитовой и диопсидовой фаз. В сериях составов «П» (петалитовая) и «ПД» (петалито-диопсидовая) теоретическое содержание синтезированных фаз составляет 50%, 60%, 70% [7]. Химические составы приведены к базовым системам $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ и представлены фигуративными точками на фазовых диаграммах, положение которых указывает на возможность кристаллизации в стеклах обеих серий как цинкового петалита, так и диопсида (рис. 1).

Для прогнозирования температур термической обработки стекол исследуемых составов расчетным путем (метод Голеуса В.И. и Маховской И.А.) были получены температурные зависимости вязкости их расплавов [8]. При выборе температурного интервала термообработки ориентировались на вязкостной интервал $10^{5,5} \div 10^4$ Па·с, в котором могут одновременно протекать процессы вспенивания и кристаллизации расплавов. Такому вязкостному интервалу, согласно расчетам, соответствует температурный интервал $700 \div 800^\circ\text{C}$. Температура образования гомогенного расплава при варке стекол находится в интервале $1200 \div 1350^\circ\text{C}$ ($\eta \approx 10$ Па·с).

Экспериментальное определение кристаллизационной способности разработанных стекол методами дифференциально-термического анализа стекол (рис. 2) и массовой кристаллизации в интервале температур $600 \div 900^\circ\text{C}$ показало, что для получения объемно закристаллизованных материалов наиболее перспективными являются стекла отдельных составов (П-50, П-60, П-70 петалитовой серии и ПД-25-45, ПД-45-25 петалито-диопсидовой серии).

Установленные значения температур начала кристаллизации разработанных стекол (750÷800°C), а также высокая кристаллизационная способность их расплавов позволяют осуществлять их низкотемпературную скоростную термическую обработку, что будет способствовать энергосбережению.

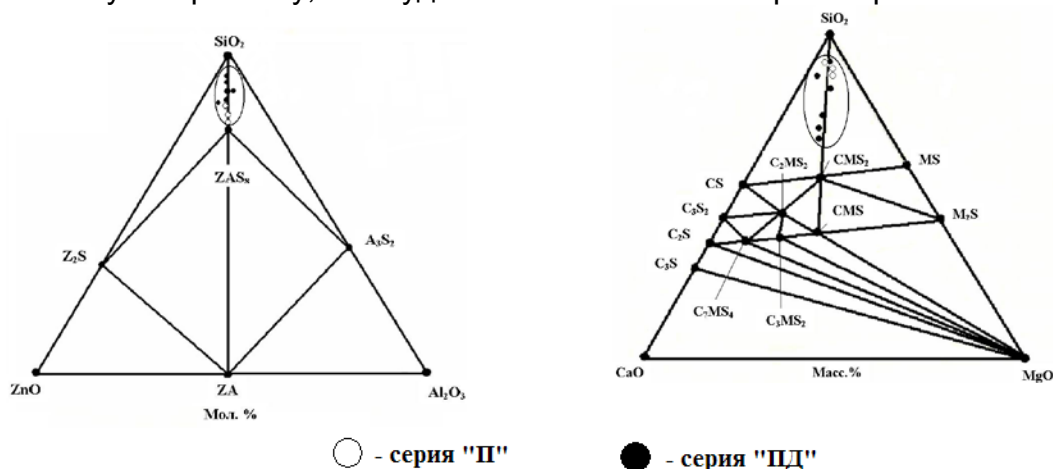


Рис.1. Положние фигуративных точек химических составов стекол на диаграммах ZnO – Al₂O₃ – SiO₂ и CaO – MgO – SiO₂

Практические режимы обжига для получения пористых закристаллизованных материалов были выбраны по результатам термического анализа и исследования кристаллизационной способности стекол таким образом, чтобы изучить влияние режимов обжига на пористую структуру образцов и их свойства. Были рассмотрены четыре режима термической обработки с температурами 740°C и 780°C и выдержками при максимальных температурах – 4 и 7 минут при общей продолжительности 30 минут. Важно отметить, что стадия отжига при таких режимах отсутствует, а остаточные напряжения снимаются за счет равномерной поризации и объемной кристаллизации стекломатериала.

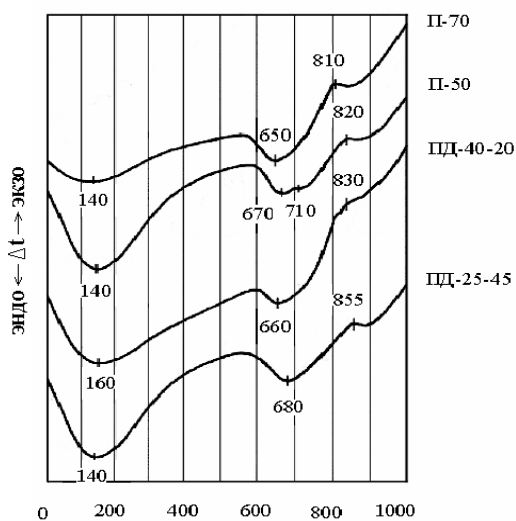


Рис. 2. Дифференциально-термические кривые исходных стекол

В ходе дальнейших исследований, направленных на изучение влияния режима обжига на характеристики структуры и фильтрующую способность закристаллизованных образцов было установлено, что наибольшими значениями этого показателя 80÷100% характеризуются материалы с преимущественным размером пор 0,5÷3,5 мм при значении открытой пористости материалов ~50%. Такие показатели пористой структуры обеспечиваются следующими технологическими параметрами: температура обжига – 740°C с изотермической выдержкой 4 минуты, длительность цикла обжига – 30 минут [9]. Для материалов, полученных при указанном режиме термической обработки, изучена взаимосвязь «структура–свойства». Установлено, что оптимальными с точки зрения основных свойств и структуры являются проницаемые материалы составов П-70 и ПД-45-25 (табл.2).

Таблица 2. Свойства и внешний вид фильтрующих стеклокристаллических материалов оптимальных составов

Свойства фильтрующих материалов	Шифр состава	
	 П-70	 ПД-45-25
Открытая пористость, %	47,0	48,0
Объемное водопоглощение, %	40,89	40,00
Водопроницаемость, %	97	100
Предел прочности при сжатии, МПа	13,4	14,0
Кислотостойкость, %	99,98	99,10
Термическая стойкость, °С	450	400

Высокие показатели эксплуатационных свойств пористых материалов этих составов при открытой пористости 47÷48% обеспечиваются тонкодисперсной кристаллизацией основных фаз – цинкового петалита и диопсида с максимальным суммарным количеством кристаллических фаз в материалах 48%, что было установлено рентгенофазовым и петрографическим методами исследований.

Показатели термической стойкости (400÷450°С) и кислотостойкости (99,1÷99,98%) разработанных пористых стеклокристаллических материалов, а также высокие значения предела прочности при сжатии (13÷14 МПа) при водопроницаемости, близкой к 100% позволяют использовать их в качестве многоразовых фильтров для очистки жидких агрессивных сред с возможностью проведения термической и химической регенерации.

Эффективность использования разработанных проницаемых стеклокристаллических материалов была подтверждена в ходе успешного проведения их лабораторно-промышленных испытаний в качестве многоразовых фильтров и носителей питательных агаровых сред в биомедицинских исследованиях.

Список использованной литературы

1. Андрианов М.С. Химическая технология силикатов / М.С. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков [и др.]; под. ред. проф. И.Я. Гузмана. — М.: ООО РИС «СТРОЙИЗДАТ», 2012. — 496 с.
2. Ящишин Й.М. Технологія скла у трьох частинах / Й.М. Ящишин, Я.І. Вахула, Т.Б. Жеплинський, О.І. Козій; за ред. Й.М. Ящишина. — Львів: «Растр-7», 2011. Ч. III: Технологія скляних виробів [підруч.]. — 2011. — 416 с.
3. Демидович Б.К. Пеностекло / Б.К. Демидович. — Минск: Наука и техника, 1975. — 248 с.
4. Пеностекло — технология и применение: [Аналитический обзор / научн. ред. Андрухина Т.Д.]. — М.: ВНИИЭСМ, 1990. — 45 с.
5. Смирнова К.А. Пористая керамика для фильтрации и аэрации / К.А. Смирнова. — М.: Стройиздат, 1968. — 172 с.
6. Рыщенко М.И. Система ZnO – Al₂O₃ – SiO₂ как основа для получения стеклокристаллических фильтров / М.И. Рыщенко, Л.П. Щукина, Л.А. Михеенко [и др.] // Керамика: наука и жизнь. — 2009–2010. — № 4(6)–1(7). — С. 33–37.
7. Пат. 62750 Україна, МПК С03С 11/00. Скло для отримання піноматеріалу / Рищенко М.І., Міхеєнко Л.О., Щукіна Л.П., Федоренко О.Ю.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». — № u 201102441; заявл. 01.03.2011; опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17. — 4 с.
8. Маховская И.А. Разработка составов стекол и технологии горячего декорирования стеклоизделий: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Маховская Ирина Анатольевна. — Днепропетровск, 2006. — 162 с.

9. Рыщенко М.И. Энергосберегающая технология пористых стеклокристаллических материалов многофункционального назначения / М.И. Рыщенко, Л.А. Михеенко, Л.П. Щукина, В.В. Давыскиба // Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami. — 2011. Chemia i chemiczne technologie: VII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji, 07-15 listopada 2011r.: materiały konf. — Przemysł: Nauka i studia. — 2011. — Vol. 48. — S. 85–89.

Надійшла до редколегії 07.03.2014.

Л.О. Міхеєнко, Л.П. Щукіна, М.І. Рищенко, В.В. Цовма ПРОНИКНІ СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ФІЛЬТРАЦІЇ РІДКИХ СЕРЕДОВИЩ

Стаття присвячено розробці складів легкоплавких стекол на основі системи $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ ($R_2O - Na_2O$; $RO - CaO, MgO, ZnO$) та встановленню технологічних параметрів отримання високопроникних фільтруючих склокристалічних матеріалів з високими показниками експлуатаційних властивостей.

Обґрунтовано вибір ефективного газоутворювача для отримання пористих матеріалів із високорозвиненою проникливою структурою. Визначено оптимальні технологічні параметри одержання фільтруючих склокристалічних матеріалів – температура випалу – $740^\circ C$ з ізотермічною витримкою 4 хв., тривалість випалу – 30 хв.

Комплекс високих експлуатаційних властивостей розроблених фільтруючих матеріалів: термостійкість $400\div 450^\circ C$, хімічна стійкість $99,10\div 99,98\%$, межа міцності при стиску $13\div 14$ МПа забезпечується тонкодисперсною кристалізацією основних кристалічних фаз – цинкового петаліту і діопсиду та сприяє багаторазовому використанню пористих матеріалів в якості універсальних фільтрів в різних галузях промисловості з можливістю проведення термічної і хімічної регенерації.

Ключові слова: технологія пористих склокристалічних матеріалів, легкоплавкі стекла, газоутворювачі, спрямована кристалізація, прониклива структура, фільтри, термічна і хімічна регенерація.

L. Mikheenko, L. Shchukina, M. Ryshchenko, V. Tsovma PERMEABLE GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS FOR FILTRATION OF LIQUID MEDIA

The article is devoted to development of compositions of fusible glasses on the basis of systems of $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ ($R_2O - Na_2O$; $RO - CaO, MgO, ZnO$) and establishment of technological parameters of receipt of multifunction glass-crystalline filter materials high-performance operating properties.

Grounded a choice of effective gas-forming agents is reasonable for the receipt of porous materials with a highly developed penetrating structure. The optimal technological parameters of receipt of filter glass crystalline materials certain are a temperature of burning – $740^\circ C$ with isothermal self-control – 4 min, duration of burning – 30 min.

Complex of high operating properties of the developed filter materials: heat-resistance $400\div 450^\circ C$, chemical resistance $99,10\div 99,98\%$, border of durability at a clench $13\div 14$ MPa provided by the micronized crystallization of basic crystalline phases – zinc petalite and diopside and instrumental in multiple-use of porous materials in quality universal filters in different branches of industry with possibility of lead through of thermal and chemical regeneration.

Key words: technology of porous glass-crystalline materials, low-melting glasses, gas-forming additions, directed crystallization, permeable structure, filters, thermal and chemical regeneration.

Михеєнко Лариса Александровна – кандидат технічних наук, научний співробітник кафедри технології кераміки, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина, e-mail: mla72@inbox.ru.

Щукина Людмила Павловна – кандидат технічних наук, доцент, професор кафедри технології кераміки, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина, e-mail: milinvest@meta.ua.

Рыщенко Михаил Иванович – д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой технології кераміки, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина.

Цовма Виталий Витальевич – мл. науч. сотр. кафедры технології кераміки, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина; e-mail: cvv.tsovma@mail.ru.