

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21974**

(13) **С1**

(46) **2018.06.30**

(51) МПК

С 04В 38/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО КЕРАМИЧЕСКОГО
МАТЕРИАЛА**

(21) Номер заявки: а 20130895

(22) 2013.07.25

(43) 2015.02.28

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Шмурадко Валерий Трофимович; Пантелеенко Федор Иванович; Реут Олег Павлович; Киршина Наталья Васильевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) RU 95101198 A1, 1996.

SU 1726455 A1, 1992.

RU 2197450 C1, 2003.

Производство керамических материалов, 2007. - С. 10, 11, 25, 26, 34, 62, 64, 80-82, 87, 94-96, 99, 100, 221, 254, [http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/b90/keramika_1303.pdf].

ПИВИНСКИЙ Ю.Е. и др. Огнеупоры. - 1979. - № 8. - С. 38-43.

КАРАУЛОВ А.Г. Огнеупоры. - 1975. - № 7. - С. 40-46.

UA 79920 C2, 2007.

RU 2456056 C2, 2012.

RU 92016154 A, 1995.

ВУ 15871 C1, 2012.

(57)

Способ получения пористого керамического материала, при котором приготавливают вязущее путем активирования дисперсной фазы, содержащей диоксид и гидроксид циркония, при ее размоле в дисперсионной среде, представляющей собой раствор ортофосфорной кислоты, вводят наполнитель, полученную суспензию стабилизируют перемешиванием и из полученного литевого шликера изготавливают отливки или гранулированные пресс-порошки, из которых прессуют заготовки с последующим получением изделий спеканием.

Изобретение относится к области технической керамики и, в частности, к способам получения пористых керамических материалов, используемых для очистки жидких и газовых сред, и может быть использовано для изготовления пористых материалов, изделий, катализаторов, применяемых в машиностроении, металлургии, химической промышленности, в частности в электрохимической обработке газовых и жидких сред, например воды и (или) водных растворов, в электрохимических реакторах, а также в других областях техники.

Известен способ получения керамического фильтра [1], состоящий из нанесения углеродного покрытия на огнеупорные материалы при помощи керамических связующих. По данному способу приготавливают суспензию из огнеупорных материалов, керамическое вязущее и жидкий носитель; наносят покрытие из суспензии на пористую пену, получен-

ную из термопластичных материалов; выполняют сушку пены с покрытием; наносят углеродное покрытие и сушат полученные изделия; осуществляют спекание при температуре 600-1100 °С в атмосфере, не содержащей кислорода, или в восстановительной атмосфере.

Однако данный способ получения пористых керамических материалов и, в частности, фильтров технологически сложен (требует защитной атмосферы и дорогостоящего оборудования для спекания). Причем сам процесс спекания при 600-1100 °С не создает в огнеупорном материале повышение прочности, т.к. она в металлургических огнеупорах создается как минимум при температурах спекания 1350 °С, а вообще огнеупоры спекаются при 1580-1800 °С. Это и обеспечивает их высокие прочностные и эксплуатационные свойства.

Известен способ получения пористого керамического материала [2], состоящий из жидкостного размола в водной среде до образования суспензий с концентрацией воды 20-40 %. При этом кристаллогидратная структура формируется из водной суспензии длительный срок по времени - в течение 3-20 ч при 50-120 °С. В таком материале и способе его получения отсутствуют керамические связи (на атомарно-кристаллическом уровне решеток оксидов) между наполнителем и минеральной связкой. Его невозможно использовать в технологиях с агрессивными средами, в электрохимических процессах при нормальных и повышенных температурах, где происходит дегидратация минеральной связки, приводящая к удалению из ее состава химически связанной воды, что вызывает резкое падение прочности пористого керамического материала.

Этот способ получения пористого керамического материала состоит в смешивании наполнителя (оксида алюминия), минеральной связки из простых или сложных оксидов кремния, алюминия, кальция и магния с размером частиц не более 1 мкм в гидратированной или легко гидратированной форме. Смешивание выполняют в воде при ее концентрации 20-40 мас. % до образования суспензии. Суспензию выдерживают при 50-120 °С в течение 3-20 ч до получения кристаллогидратной структуры. Затем кристаллогидратную структуру упрочняют либо гидротермальной обработкой при 180-220 °С, либо термообработкой при 1200±400 °С.

Недостатком известного способа получения пористого керамического материала является то, что при спекании кристаллогидратных структур при температурах 1200±400 °С (это 800 и 1600 °С) получить открытую пористость не менее 55 % от объема материала из предлагаемых составов (наполнителя с размером частиц 1-200 мкм и минеральной связки с размером частиц не более 1 мкм) невозможно. В диапазоне температур от 800 °С до 1600 °С пористость будет интенсивно падать вплоть до образования закрытой пористости в пределах 5-10 % при 1600 °С. Таким образом, пористый керамический материал при таком способе его получения превращается в беспористый и теряет свое функциональное назначение. В случае термообработки при 800-1000 °С межчастичные керамические связи не образуются, при этом пористый керамический материал теряет химически связанную воду и, следовательно, механическую и эксплуатационную прочность.

Задачей изобретения является разработка способа получения пористого керамического материала функционального назначения, обладающего стабильно высокими показателями эксплуатационных свойств при работе в условиях агрессивных сред, нормальных и повышенных температур.

Способ получения пористого керамического материала, при котором приготавливают вязущее путем активирования дисперсной фазы, содержащей диоксид и гидроксид циркония, при ее размоле в дисперсионной среде, представляющей собой раствор ортофосфорной кислоты, вводят наполнитель, полученную суспензию стабилизируют перемешиванием и из полученного литьевого шликера изготавливают отливки или гранулированные пресс-порошки, из которых прессуют заготовки с последующим получением изделий спеканием.

Способ получения пористого материала.

Пример 1.

Материал, включающий 60 мас. % наполнителя и 40 мас. % вяжущего, получают при помощи следующих технологических операций.

Способ шликерного литья в гипсовые формы. Приготовление вяжущего в виде шликерной суспензии выполняют в керамической размольной установке с керамическими шарами. В камеру установки заливают 35 % раствор ортофосфорной кислоты в количестве 30 мас. %, которая является дисперсионной средой, вводят дисперсную фазу в виде порошков диоксида и гидроксида циркония соответствующих фракционных составов (<1-50 мкм) в количестве 70 %. Полученную среду размалывают в течение 2,5 ч, превращая ее в шликерную суспензию с рН среды 1-1,42. Затем в полученную вяжущую суспензию с 40 мас. % добавляют 60 мас. % наполнителя. Совместные размол и трибохимическую активацию поверхности частиц наполнителя продолжают 1,5 ч. Полученный таким образом литевой шликер с высокими реологическими и технологическими свойствами заливают в гипсовые формы с геометрией и размерами, отвечающими требуемым заготовкам будущих изделий; затем полученные отливки заготовок сушат при температуре 60-70 °С и спекают при 1200-1800 °С. Свойства материала представлены в таблице. Полученные изделия испытаны в электрохимических реакторах по обработке воды и ее растворов. Результаты положительные.

Пример 2.

Материал готовят по шликерной технологии (пример 1). Затем шликер сушат до влажности 5-7 %, гранулируют в установке до размера конгломератов менее 1 мм. Полученную таким образом пресс-порошковую шихту формуют при давлениях 100-250 МПа в изостате в виде заготовок изделий, например пустотелых цилиндрических пористых диафрагм, проводят спекание при 1200-1800 °С. Свойства спеченного пористого материала представлены в таблице. Изделия испытывались в электрохимических реакторах установок по энергетической обработке воды и водных растворов при получении анолита-католита. Результаты положительные.

Испытания пористого керамического материала, полученного различными способами, выполнялись на пористых диафрагмах с размерами $d_{нар.}$ 28 мм, $d_{вн.}$ 23 мм и $h = 150 \pm 2,5$ мм. Свойства полученного пористого керамического материала согласно способам шликерного литья (пример 1) и изостатического прессования (пример 2) приведены в таблице, отвечали требованиям получения качественных растворов аналита и каталита для обработки зерновых и иловых масс.

Полученный пористый керамический материал прошел испытания в виде трубчатых диафрагм в электрохимических реакторах установок "Изумруд" и "АКВА-ЭХА". Результаты испытаний положительные. Материал и полученные из него капиллярно-проницаемые диафрагмы по своим физико-механическим, физико-химическим, электрофизическим и эксплуатационным параметрам полностью соответствуют технологическим режимам эксплуатации электрохимических реакторов установок "Изумруд", "АКВА-ЭХА" и др. при обработке воды, водных растворов и других сред. Например, с их применением (при анодной электрохимической обработке воды) уничтожаются микроорганизмы, происходит окислительная деструкция органических соединений, микробных токсинов; при электромиграционном удалении катионов, в процессе анодной обработки воды, протекает перенос тока через диафрагму катионами; при катодной электрохимической обработке воды выполняется превращение ионов тяжелых металлов в коллоидные частицы гидроксидов и в процессе гетерофазной каталитической деструкции соединений активного хлора происходит их образование и удаление; обеспечиваются микроэлектрофлотация и очистка воды от коллоидных взвесей, микроэлектрофизическая обработка воды и другие процессы.

ВУ 21974 С1 2018.06.30

Свойства шликера и пористого керамического материала

№ п/п	Параметры свойств шликера и пористого керамического материала	Способ получения материалов и показатели свойств материала	
		Шликерное литье	Прессование
I	Свойства	шликера	гранулированного пресс-порошка
1	Концентрация раствора H_3PO_4 , %	35	-
2	Плотность, $г/см^3$:		
	шликера	3,16	-
	гранул	-	3,4-3,7
3	вязкость, Па.с	0,16	-
4	pH	1,0-1,42	-
5	Время структурообразования, ч	60-72	-
6	Кажущаяся плотность гранул, $г/см^3$	-	3,4-3,7
II	Свойства	отливков	прессовок
2-1	Кажущаяся плотность, $г/см^3$	3,4-3,7	3,3-3,9
2-2	Пористость, %	32-39	27-43
2-3	Предел прочности на сжатие, МПа	25-33	21-43
2-4	Предел прочности на изгиб, МПа	7,7-8,8	6,4-11
III	Свойства материала после спекания		
3-1	Кажущаяся плотность, $г/см^3$	3,55-3,8	3,4-4,5
3-2	Пористость, %	29-35	19-39
3-3	Предел прочности на сжатие, МПа	93-112	90-167
3-4	Предел прочности на изгиб, МПа	25-30	21-43
3-5	Средний размер пор, мкм	25-30	20-43
3-6	Открытая пористость, %	24-31	16-33
3-7	Размер пор, мкм	0,7-45	0,9-60
3-8	Коэффициент извилистости пор	1,39-1,43	1,33-1,38
3-9	Коэффициент проницаемости, $м^2$	10^{-13} - 10^{-9}	10^{-13} - 10^{-9}
3-10	Коэффициент регулярной локальной проницаемости	0,03-0,7	0,03-0,8
3-11	Средний гидравлический диаметр пор, мкм	9-30	9-35

Созданный способ получения пористого керамического материала базируется на разработанных методиках структурно-химического и операциях технологического превращения исходных порошков:

целенаправленного выбора химико-минералогического состава наполнителя (наполнителей) и отвечающих ему (им) химических и фазовых составов вяжущего;

получения требуемых гранулометрических составов наполнителя и реологических свойств вяжущего;

создания на их основе литьевых шликерных систем, обладающих (в рамках программной формулы "состав - структура - свойство") высокими уровнями и показателями реотехнологических свойств, для разрабатываемого пористого керамического материала функционального назначения, используемого в различных технологических процессах и устройствах при обработке и управлении состояниями и свойствами газовых, жидких и других сред, например, при получении капиллярно-проницаемых диафрагм, используемых в электрохимических реакторах при обработке воды, водных растворов и получении

ВУ 21974 С1 2018.06.30

из них соответствующих реагентов с широким спектром свойств, предназначенных для различных областей техники и промышленного производства, в частности, при создании аналитов и катализаторов и других реагентов, используемых в сельском хозяйстве, медицине, биологии, химических и других отраслях.

Источники информации:

1. Патент RU 2456056 С2, МПК В 01D 39/20, С 04В 38/00.
2. Заявка RU на изобретение 95101198 А1, МПК С 04В 38/00.