

УДК 666.9.017:536.4:539.21:536.12 (575.2) (04)

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОРИСТОЙ ВОЛЛАСТОНитОВОЙ КЕРАМИКИ

А.Н. Айтимбетова

Установлено влияние на проницаемость изменения температуры и времени спекания волластонитовой керамики, содержащей армирующий материал. Установлена связь между проницаемостью и параметрами структуры пористой фильтрующей волластонитовой керамики.

Ключевые слова: волластонит; пористая керамика; проницаемость; пористость; режим течения.

Пористые керамические материалы обладают рядом преимуществ перед фильтрующими элементами из других материалов (прочность, стойкость к действию высоких температур и агрессивных сред) и широко используются в современном производстве. Эксплуатационные характеристики керамических фильтров предопределяются результатом фазовых превращений в процессе спекания. Существуют различные методы расчета проницаемости, связанные с заменой реальной структуры моделями [1–4], но для полидисперсных систем сложно рассчитать проницаемость с достаточной степенью точности.

В данной работе рассматривается влияние режимов спекания на проницаемость пористой волластонитовой керамики, изготовленной согласно [5], и устанавливается связь между проницаемостью и параметрами структуры.

Проницаемость – свойство пористого материала пропускать через себя жидкость или газ под действием приложенного градиента давления. Проницаемость характеризуется коэффициентом K , который обусловлен структурой пористого тела и связывает скорость фильтрации W_ϕ с градиентом давления $(p_{ax} - p_{вых})/l$ на пористом теле толщиной l [1]:

$$K = \mu W_\phi l / (p_{ax} - p_{вых}), \quad (1)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости жидкости или газа.

Водопроницаемость K_g связана с проницаемостью соотношением:

$$K_g = K / \mu_g, \quad (2)$$

где μ_g – динамическая вязкость воды.

Коэффициенты водопроницаемости фильтрующей волластонитовой керамики, определен-

ные согласно ГОСТу 15079-69, лежат в широком диапазоне от $8 \cdot 10^{-11}$ до $5 \cdot 10^{-9}$ м²/Па·с, что дает возможность, варьируя условия спекания, изменять водопроницаемость на два порядка. Для каждого вида наполнителя отмечается резкий скачок проницаемости при увеличении температуры спекания, объясняемый слиянием отдельных пор в бесконечный пористый кластер при приближении к порогу перколяции [2].

Наименьшую водопроницаемость $K_g = 9 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-10}$ м²/Па·с, несмотря на максимальные значения открытой пористости (33–35%) и практическое отсутствие закрытых пор, имеет волластонитовая керамика без наполнителя (50% волластонита), обожженная при 1000 и 1050°C с любой выдержкой. Это можно объяснить большой извилистостью и шероховатостью поверхности пор. С увеличением содержания волластонита до 70% и времени выдержки при 1150°C до 5 ч доля жидкой стеклофазы растет; волластонит, растворяясь, снижает коэффициент ее поверхностного натяжения. Стеклофаза обволакивает и смачивает стенки пор, уменьшая их извилистость и шероховатость и увеличивая водопроницаемость до $1 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-9}$ м²/Па·с (рис. 1). Размер пор при изотермической выдержке остается неизменным.

При увеличении времени обжига до $\tau = 5$ ч водопроницаемость волластонитовой керамики падает, поэтому данные образцы в дальнейших исследованиях не участвуют.

Максимальная водопроницаемость $K_g = 5 \cdot 10^{-9}$ м²/Па·с, несмотря на снижение открытой пористости, наблюдается для систем волластонит – 10–20% шамота при обжиге 1150°C, 1,5 часа (рис. 1 а”). Дальнейшее увеличение времени спекания не меняет открытую пористость (рис. 1 б”),

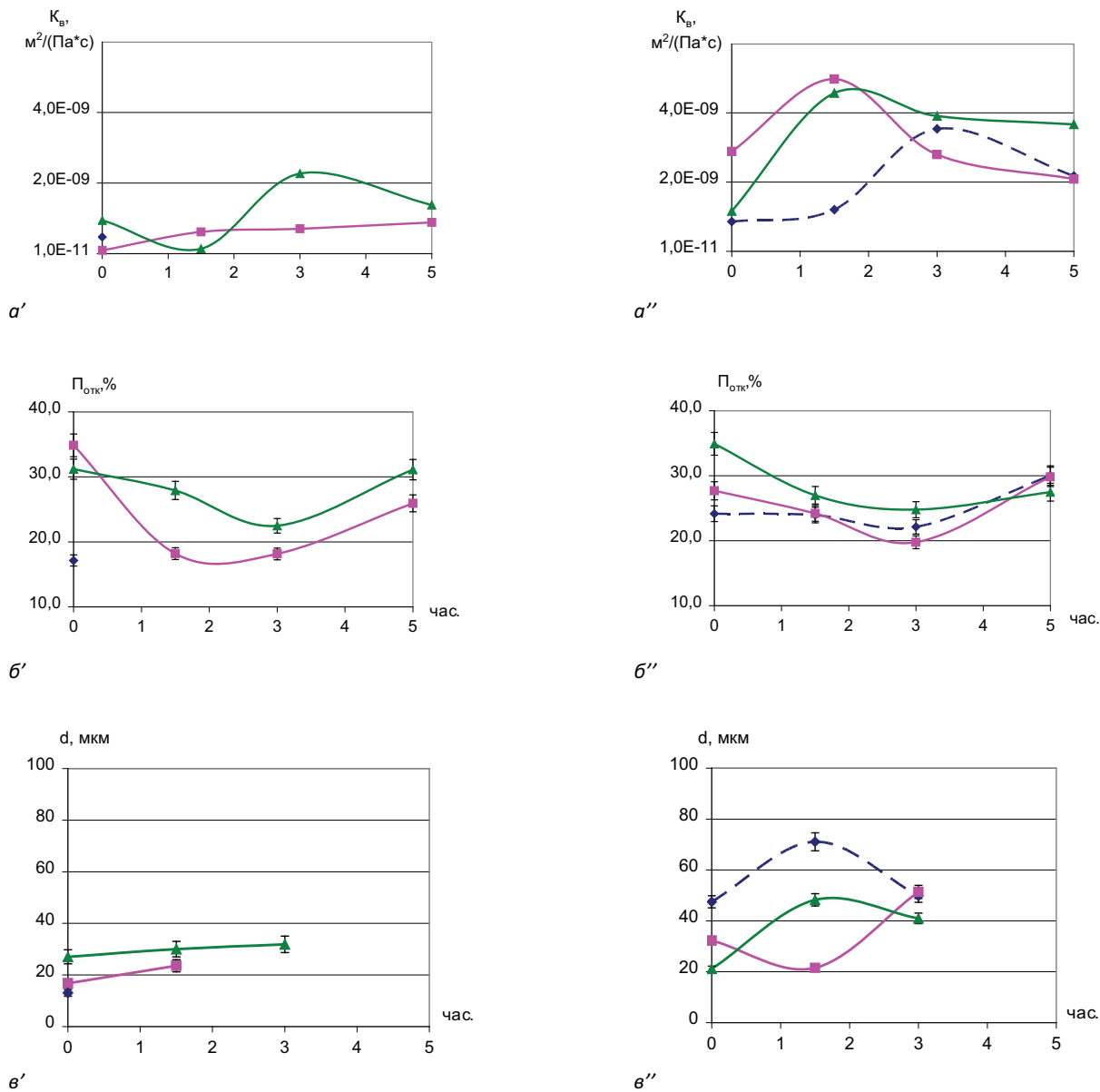


Рис. 1. Зависимость водопроницаемости (а), открытой пористости (б) и среднего размера пор (в) от времени выдержки при температуре спекания 1150 °С:
 ' – волластонит – глина, '' – волластонит – шамот; ◆ – 30 %, ▲ – 20 %, ■ – 10 % наполнителя.

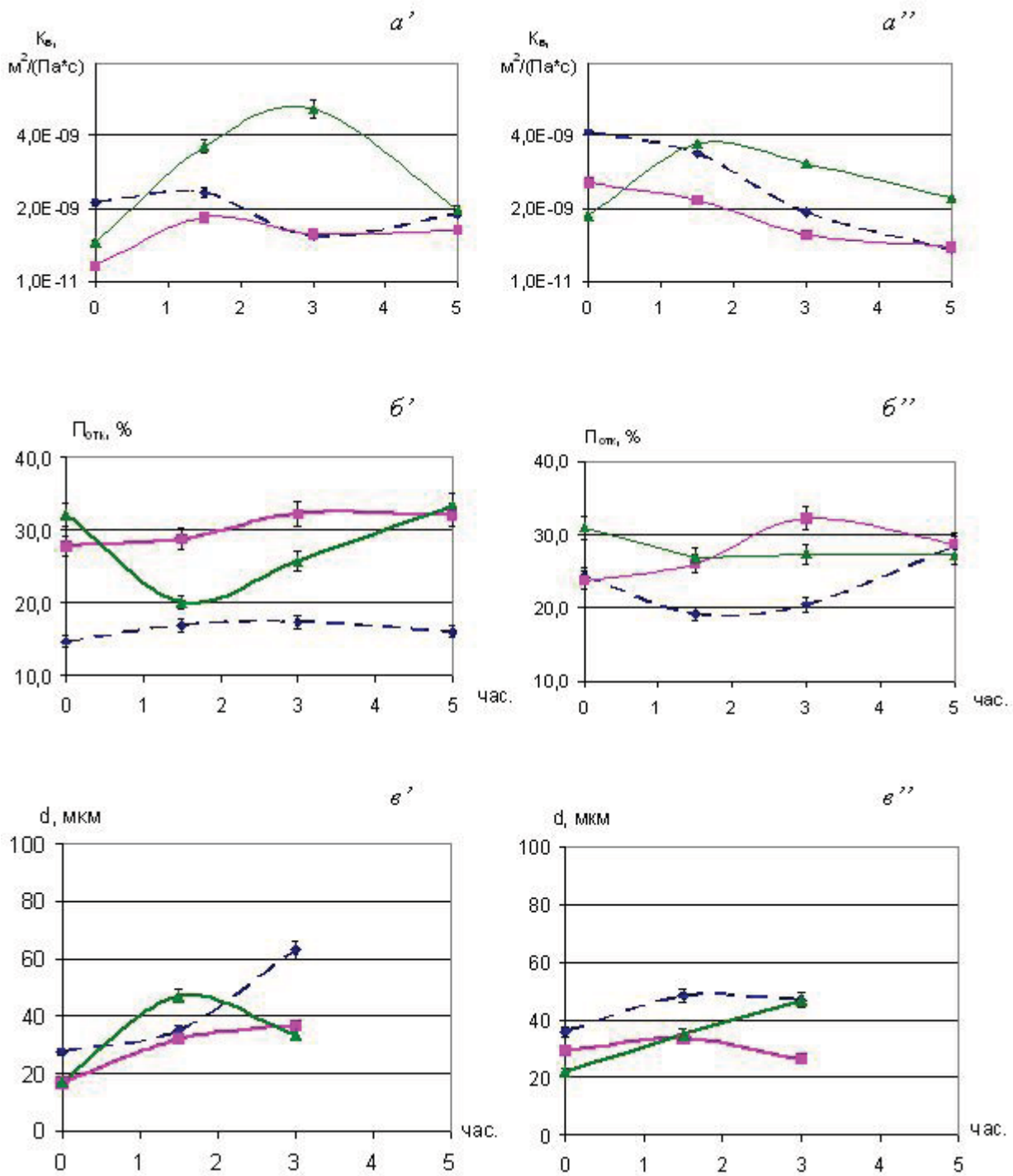


Рис. 2. Зависимость водопроницаемости (а), открытой пористости (б) и среднего размера пор (е) от времени выдержки при температуре спекания 1150 °С:

' – волластонит – кварцевый песок, '' – волластонит – кварцевое стекло;
 ◆ – 30 %, ▲ – 20 %, ■ – 10 % наполнителя.

но вследствие увеличения количества и снижения вязкости стеклофазы доля закрытых пор растет, что приводит к незначительному падению водопроницаемости. Увеличение содержания шамота для получения более высоких значений водопроницаемости оправдывает себя только при температурах обжига свыше 1150°C. Минимальное количество кварцевого песка (10%) позволяет после спекания 1,5–3 часа, несмотря на снижение открытой пористости в 1,5 раза, достигнуть высоких значений водопроницаемости $4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{Па} \cdot \text{с})$ (рис. 2 а). Это объясняется увеличением среднего размера пор от 20 до 35–45 мкм. При максимальном содержании кварцевого песка (30%) доля аморфной фазы возрастает, открытая пористость снижается до 15% и не позволяет даже при росте среднего диаметра пор до 60 мкм увеличить проницаемость.

В отличие от предыдущих систем для системы волластонит – кварцевое стекло максимальное содержание наполнителя (30%) позволяет с наименьшими энергозатратами достичь высокой проницаемости (рис. 2 б). Для объяснения снижения водопроницаемости при изотермической выдержке, не сопровождаемого ни падением открытой пористости, ни изменением среднего размера пор, необходимо перейти на более высокий уровень организации структуры – микроуровень – и говорить о состоянии поверхности порового пространства.

Анализ фазового пространства пористость – логарифм водопроницаемости (рис. 3) показывает, что в исследованных материалах, имеющих сложную структуру, можно в узком диапазоне открытой пористости (27–37%) выбо-

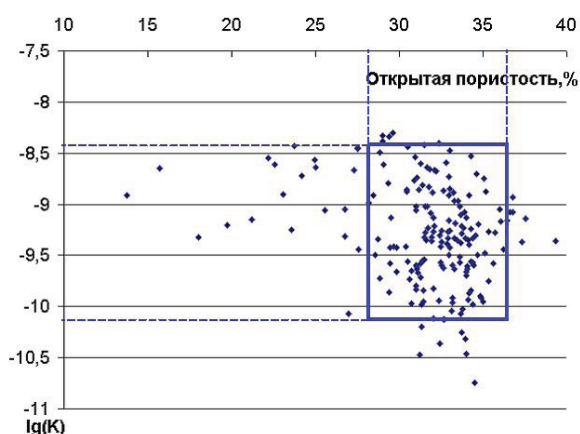


Рис. 3. Зависимость водопроницаемости $\lg(K_v)$ от открытой пористости $P_{отк}(\%)$.

ром наполнителя варьировать значения водопроницаемости в десятки раз.

В отличие от открытой пористости водопроницаемость сильно зависит от вида и содержания наполнителя, достигая наибольшего значения при его минимальном содержании и непродолжительном обжиге при максимальной температуре. При увеличении внешних воздействий – температуры обжига и времени выдержки – система эволюционирует, стремясь перейти от первоначально неравновесной структуры в более равновесное состояние. В процессе эволюции на первом этапе образуется каркас из оплавленных иголок волластонита и бесконечный пористый кластер, имеющий вследствие извилистости поверхности невысокую проницаемость. Пока доля стеклофазы незначительна, волластонит, растворяясь в ней, снижает коэффициент поверхностного натяжения и стеклофаза, смачивая и обволакивая поверхность пор, уменьшает их извилистость и увеличивает водопроницаемость. При дальнейшем увеличении внешних воздействий (T и τ) доля стеклофазы возрастает и залечивает поры, их проходимость уменьшается, и, как следствие, водопроницаемость падает. Продолжительность перехода системы из неравновесного состояния в равновесное зависит от внутренних параметров системы – структуры и содержания наполнителя.

Для анализа и прогнозирования коэффициента водопроницаемости можно рассмотреть диаграмму, представляющую собой тетраэдр (рис. 4), в вершинах основания которого лежат параметры внешнего воздействия на фильтрующую способность керамики – температура

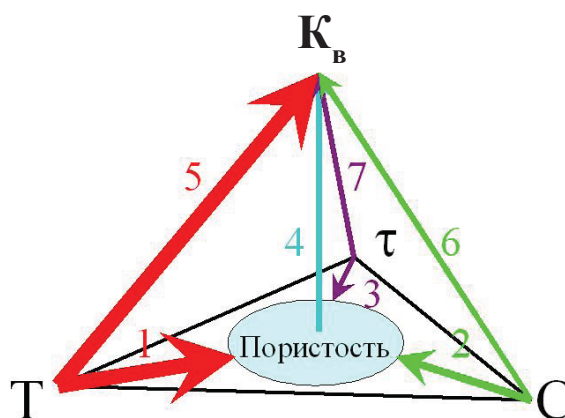


Рис. 4. Взаимные связи параметров спекания и водопроницаемости керамики.

спекания T , время выдержки при температуре спекания τ и внутренний параметр – содержание наполнителя C , а в вершине – коэффициент водопроницаемости K_e . В процессе спекания влияние параметров T , C и τ на открытую пористость обусловлено интенсивностью связей 1, 2 и 3, причем, как было отмечено, связь 1 является доминирующей. Водопроницаемость и открытая пористость не коррелируют друг с другом, поэтому связь 4 – открытая пористость – водопроницаемость – слабо выражена. Несомненно также наличие других связей – 5, 6, 7 – доминирующей из которых является связь 5 – температура спекания – водопроницаемость. Влияние связей 6 и 7 определяется видом наполнителя и температурой обжига. Таким образом видно, что выбор доминирующих внешних параметров и интенсивности их воздействия на водопроницаемость волластонитовых фильтров неоднозначен и зависит от комбинации внутренних параметров: природы наполнителя и его содержания. Определение оптимальной комбинации доминирующих связей позволит регулировать структурообразование порового пространства волластонитовой керамики и управлять водопроницаемостью фильтров.

При фильтрации жидкостей или газов в пористых материалах возможны ламинарный, турбулентный и переходный режимы течения, которые характеризуются критерием Рейнольдса [1]:

$$Re = \omega d / \nu, \quad (3)$$

где ω – скорость течения жидкости или газа; d – средний диаметр пор; ν – коэффициент кинематической вязкости.

При фильтрации воды с помощью волластонитовых керамических фильтров значение критерия Рейнольдса лежит в диапазоне от 0,3–4 при спекании без выдержки до 2–7,5 при $\tau=3$ часа, что свидетельствует о ламинарном режиме течения воды.

Существует множество методов оценки и расчета проницаемости K на основе параметров пористой структуры [1–4, 6]. В случае замены реальной структуры моделью пористой среды в виде извилистых цилиндрических капилляров проницаемость выражается формулой [2, 4]:

$$K = \Pi r^2 / 8\xi, \quad (4)$$

где Π – открытая пористость; d , r – средний радиус пор; ξ – извилистость капилляров.

При модельном представлении структуры пористого материала в виде моносферических частиц проницаемость можно оценить по формуле Козени-Кармана [1]:

$$K = r_p^2 \Pi / C_1, \quad (5)$$

где r_p – гидравлический радиус пор; C_1 – константа;

или по формуле Слехтера [1]:

$$K = \Phi^2 d_p^2 / [96(1 - \Pi)], \quad (6)$$

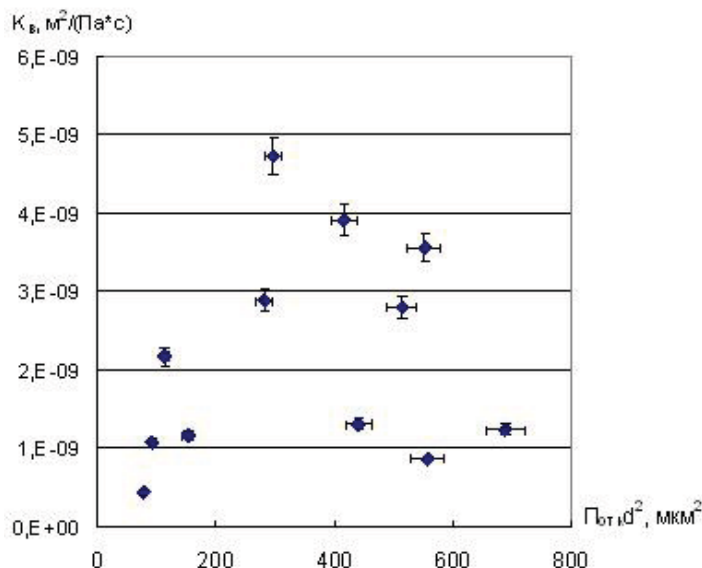


Рис. 5. Зависимость коэффициентов водопроницаемости $K_e = f(\Pi \cdot d^2)$ для пористой волластонитовой керамики.

где Φ – просвет; d_u – диаметр частиц.

В работе [6] на основе экспериментально определенной проницаемости керамических подложек предложена зависимость

$$K = CP \cdot d^2, \quad (7)$$

где C – коэффициент пропорциональности; d – средний диаметр пор.

На рис. 5 показана зависимость $K = f(P \cdot d^2)$ для образцов пористой волластонитовой керамики. Видно, что зависимости (4)–(7), установленные для монодисперсных материалов, нарушаются для всех полидисперсных систем волластонит – наполнитель. Это свидетельствует об отсутствии однозначной связи между проницаемостью и параметрами мезоструктуры и о необходимости перехода на следующий микроуровень, параметром которого является состояние поверхности порового пространства.

Таким образом, проницаемость пористой волластонитовой керамики лежит в широком диапазоне (от $8 \cdot 10^{-11}$ до $5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{Па} \cdot \text{с})$) и в большей степени зависит от температуры обжига, чем от времени изотермической выдержки. Существует перколяционная пороговая температура обжига ($1050\text{--}1100^\circ\text{C}$), зависящая от наполнителя и времени выдержки. При достижении данной темпе-

ратуры проницаемость скачком увеличивается на порядок. Введение наполнителей способствует росту водопроницаемости на два порядка и расширяет интервал спекания. Проницаемость не является однозначной функцией открытой пористости и среднего размера пор.

Литература

1. Пористые проницаемые материалы / Под ред. С.В. Белова. М.: Металлургия, 1987. 335 с.
2. Айтимбетова А.Н. Влияние технологического регламента на пористость фильтрующей волластонитовой керамики // Вестник КРСУ. 2005. Т. 5. №1. С. 66–71.
3. Крючков Ю.Н. Проницаемость пористых материалов // Стекло и керамика. 1997. №2. С. 23–25.
4. Волков Д.П. Проницаемость пористых материалов // ИФЖ. 1981. Т. 41. №3. С. 421–427.
5. Крючков Ю.Н. Оценка и определение проницаемости пористой керамики // Стекло и керамика. 1994. №11–12. С. 28–30.
6. Каграманов Г.Г., Дытнерский Ю.И., Ильин П.Г. Моделирование процесса фильтрации на многоканальных керамических мембранах // Огнеупоры и техническая керамика. 2001. №4. С. 5–12.