

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БЛОЧНЫХ АДСОРБЕНТОВ

*Кандидаты техн. наук, доценты РОМАНЕНКОВ В. Е., СМЕРНОВ В. Г.,
канд. техн. наук СТАНКЕВИЧ М. В., студ. ИГНАТЕНКО Т. С.*

Белорусский национальный технический университет

В современном проектировании и производстве материалов актуальна проблема сочетания множества свойств с противоположной зависимостью одинаковых параметров. Одной из важнейших задач является получение пористых изделий с высокой удельной поверхностью и системой транспортных и сорбционных пор.

Создание материалов с заданными свойствами предполагает анализ многообразия технологических методов и исходного сырья, а также требует применения новых подходов к решению материаловедческих задач и описанию процессов формирования структуры материалов. Эффективный с точки зрения ресурсо- и энергосбережения метод гидротермального синтеза (ГТС) основан на способности реакционно-активных дисперсных порошков (в частности, алюминия) в определенных условиях энергично реагировать с водой и водяным паром [1–5].

Возможности порошковой металлургии в процессе варьирования показателей основных свойств пористых порошковых материалов достаточно широки: пористость – 30...70 %, коэффициент проницаемости – 10^{-12} ... 10^{-9} м², максимальный размер пор – до 1000 мкм, средний размер пор – 0,1...500 мкм, удельная поверхность – 0,01...100 м²/г, временное сопротивление при изгибе – 30...330 МПа, при растяжении – 20...480 МПа, коэффициент теплопроводности – 0,1...150 Вт/(м·град). Однако минимальный размер частиц порошков, как правило, не ниже 1 мкм, кроме высокоэнергетических методов (например, лазерная обработка). Поэтому материалы с сорбционными порами (радиусом не более 100 нм при удельной поверхности до 300 м²/г) получают коллоидно-химическими методами, суть которых – в осаждении коллоидных частиц из растворов солей металлов с последующим формованием адсорбентов механическим путем. Метод ГТС – новый способ получения пористых неорганических материалов, объ-

единяющий методы порошковой металлургии и коллоидной химии (рис. 1).

Возможность применения метода ГТС при производстве блочных адсорбентов и носителей вызывает научный и практический интерес. В промышленной практике широкое распространение получили минеральные адсорбенты (силикагели, алюмогели, цеолиты), используемые для осуществления процессов влагопоглощения (в частности, осушки газов). Целесообразность применения того или иного типа адсорбента зависит, в первую очередь, от влажности и температуры. Адсорбционные свойства и способность адсорбентов к регенерации определяются в основном химическим состоянием их поверхности и характером пористой структуры (размером пор).

В настоящем исследовании предполагается создание нового класса блочных адсорбентов и носителей, идеал которого состоит в получении материалов полидисперсной структуры на основе композитов, включающих порошки стандартных адсорбентов и порошки алюминия с применением метода ГТС. Формируется структура материала контролирующим механизмом растворения алюминия (образования раствора трехвалентных ионов, окруженных гидратными оболочками) с одновременной гетерогенной реакцией взаимодействия металла с водой и водными растворами и последующей кристаллизацией гидроксидов на поверхностях с отрицательной кривизной (области контактов исходных частиц адсорбентов и алюминия). За счет образования фазовых (кристаллизационных) контактов между частицами адсорбентов и частицами алюминия с механически прочным пористым телом (блок) создается макропористая структура, которая определяется структурой исходных адсорбентов и процессами образования и соединения в виде пористого поликристаллического агрегата первичных частиц термодинамически более устойчивого гидроксида

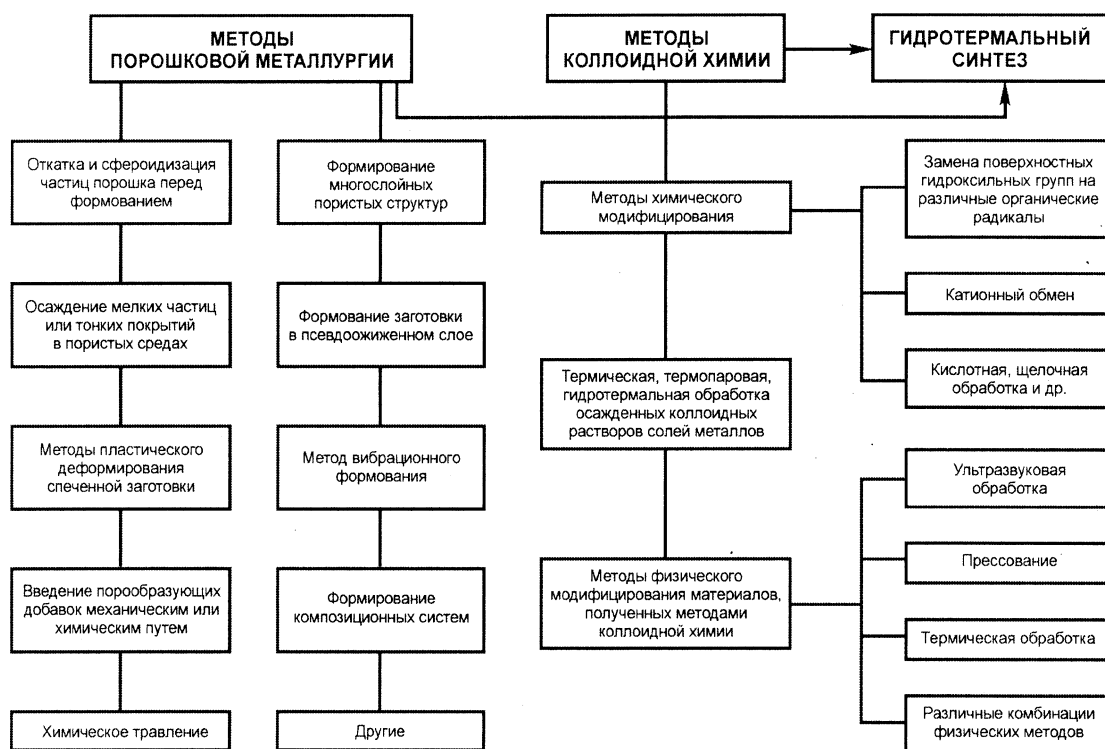


Рис. 1. Методы регулирования структуры пористых проницаемых материалов

алюминия. Они возникают в результате растворения и кристаллизации из водных растворов в гидротермальных условиях. Организация макро- и микроструктуры блоков будет осуществляться в результате управляемых процессов растворения алюминия и его соединений с последующим образованием кристаллической структуры за счет кристаллизации растворенных продуктов с одновременным оформлением полидисперсных контактов. В результате будут сформированы блоки с неоднородной пористой структурой, включающей адсорбционные поры, содержащиеся в исходных стандартных адсорбентах, а также полученные в процессе растворения–кристаллизации, и транспортные поры диаметром 40...250 мкм, образованные зазорами между контактирующими частицами исходных порошков.

В основе формирования структуры и свойств блочных адсорбентов, синтезированных в ходе исследований, лежат процессы растворения–кристаллизации в гидротермальных условиях. Формирование контактов между частицами порошка алюминия обусловлено стремлением системы к минимуму поверхностной энергии и к термодинамическому равновесию в ходе гидро-

термального синтеза. Осаждение твердой фазы из раствора происходит вследствие пересыщения последнего в результате испарения растворителя – воды и образования практически нерастворимых в данных условиях твердых продуктов, по отношению к которым раствор является пересыщенным практически при любых значениях концентрации. Лимитирующая стадия синтеза структуры материала – процесс растворения, который в значительной степени определяется химическими реакциями в системе $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействие порошка алюминия с водой начинается с интенсивного увеличения pH-раствора с 7 до 10, т. е. образования щелочной среды. При этом выделяется водород. Кинетика процесса позволяет судить об интенсивности протекания реакции. Предварительные исследования формирования блочных адсорбентов на основе активного оксида алюминия и цеолита показали, что характер реакции взаимодействия алюминия с водой в присутствии порошков этих адсорбентов практически такой же, как у исходного порошка алюминия. В результате формируется блок, прочностные свойства которого лишь незначительно уступают материалу, синтезирован-

ному из порошка алюминия. В присутствии порошка силикагеля картина совершенно иная: порошок алюминия не вступает в химическое взаимодействие, процессы растворения-кристаллизации не протекают, а блочный адсорбент не формируется. Предположительно, причиной данного явления может быть образование слабого раствора кремниевой кислоты, которая нейтрализует щелочную среду, возникающую в системе $Al-H_2O$ и необходимую для протекания химической реакции. Поэтому при формировании блока использовали не дистиллированную воду, а щелочной раствор (2,5 % NaOH), который позволил обеспечить необходимые условия для протекания химической реакции порошка алюминия с водой и сформировать блоки с требуемыми механическими и сорбционными свойствами.

В изученных образцах основу текстуры составляют пористые агрегаты, состоящие из частиц адсорбента и существенно меньших по размеру частиц алюминия (30...50 мкм против 600...1000 мкм). Частицы адсорбента, имеющие произвольную осколочную форму с широкими плоскостями хрупкого разрушения, образовавшимися при диспергировании гранул адсорбента, покрыты слоем частиц алюминия. Они в свою очередь связаны между собой и частицами адсорбента оксидными контактами, сформированными в процессе ГТС. Материал имеет полидисперсную структуру. Сформированы транспортные поры двух типов, представляющие собой промежутки между сросшимися частицами алюминия и пористыми агрегатами. Объединяясь, цепочки частиц алюминия образуют ажурный локально-упорядоченный пространственный каркас, в котором закономерно чередуются пустоты и частицы. Наблюдаются также области с неупорядоченной упаковкой частиц, что объясняется неравномерной толщиной слоя порошка алюминия, покрывающего частицы адсорбента вследствие несовершенства процессов формирования смеси порошков и их загрузки в форму.

Структура контактов между частицами алюминия и частицами алюминия и адсорбентов (рис. 2, 3) представляет собой связки агрегатов гидроксида алюминия, которые образовались в результате кристаллизации из раствора. Контакты имеют дискретный характер, обусловленный гетерогенным характером образования центров кристаллизации, ростом зародышей и присоеди-

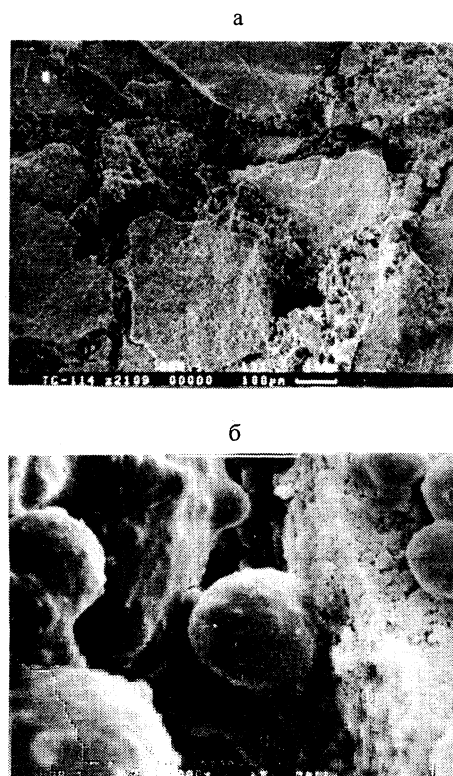


Рис. 2. Микроструктура пористого материала на основе активного оксида алюминия и порошка алюминия: а – $\times 100$; б – $\times 2000$

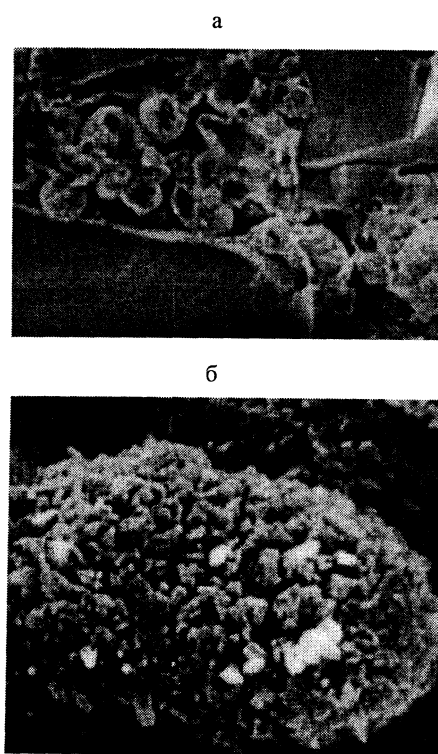


Рис. 3. Микроструктура пористого материала на основе порошка алюминия и силикагеля: а – $\times 250$; б – $\times 2500$

нением к ним новых кристаллических зародышей. Процесс образования и роста зародышей кристаллической фазы протекает до момента достижения системой термодинамического равновесия и обусловлен степенью пересыщения раствора. В результате между частицами смеси формируются фазовые (кристаллизационные) контакты, структура которых аналогична структуре адсорбентов на основе Al_2O_3 , т. е. в основе механизмов, протекающих при формировании пористой структуры адсорбентов и структуры контактов, лежат одни и те же процессы: растворение–кристаллизация.

Исходя из стереологического анализа микрофотографий при различных увеличениях также установлено, что пористая структура имеет систему взаимно пересекающихся каналов, сформированных сросшимися частицами алюминия и агрегатами частиц. Пористый скелет блочного адсорбента, таким образом, имеет корпускулярную структуру, содержит две системы размерно-пространственной организации – два вида взаимно пересекающихся макропор. На рис. 4 приведены гистограммы распределения пор по размерам. Процентное содержание транспортных пор зависит от дисперсности частиц порошка адсорбента и плотности упаковки агрегатов. Пористый материал, синтезированный из порошка алюминия, отличается более равномерным распределением пор по размерам вследствие сферической формы частиц порошка и равномерности их упаковки. Однако вследствие того, что размер частиц алюминия не превышает 30...50 мкм, средний размер пор – не выше 5...10 мкм.

Гидравлические свойства синтезированных материалов – коэффициент проницаемости, максимальный и средний размеры пор – определяли по ГОСТу 25283–82. Исследования проводились на экспериментальных образцах, полученных на основе композиций, включающих порошки адсорбентов – силикагеля, цеолита, активного оксида алюминия с размером частиц 0,63...1,0 мм и в качестве теплопроводного связующего – порошок алюминия АСД-1 со средним размером частиц 20...40 мкм. Образцы были изготовлены в виде дисков диаметром 35 мм, $h = 10$ мм.

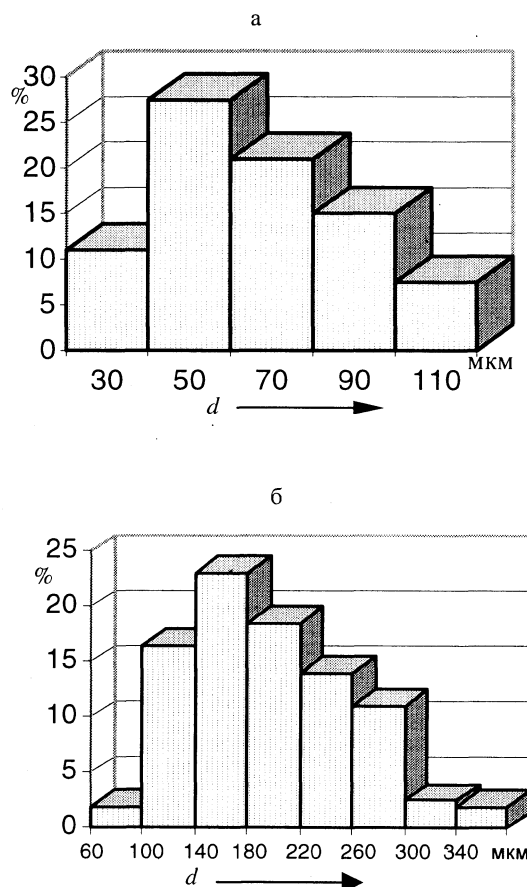


Рис. 4. Гистограммы распределения пор по размерам в пористых блоках на основе: а – порошка алюминия; б – порошков активного оксида

Результаты исследования гидравлических характеристик (максимальный и средний размеры пор) удовлетворительно совпадают с данными стереологических исследований (табл. 1, 2).

Таблица 1

Гидравлические свойства синтезированных материалов

Состав материала	Коэффициент проницаемости, $K \times 10^{13}, \text{м}^2$	Максимальный размер пор, $d_{\text{max}}, \text{мкм}$	Средний размер пор, $d_{\text{ср}}, \text{мкм}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$	2,8...5,5	41...77	21...37,8
Цеолит + Al	5,6...6,6	58...89	26...38
Силикагель + Al	1,9...4,0	49...84	20...35

Таблица 2

ЛИТЕРАТУРА

**Структурные характеристики
синтезированных пористых композиционных
материалов для различных адсорбатов**

Состав композиций	Адсорбат	Размер частиц цеолита, мм	Сорбционный объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Эффективный радиус пор, нм
NaA + Al (2:1)	Бензол	0,1...0,3	0,115	64	3,6
		0,3...0,5	0,07	48	2,9
		0,5...1,0	0,07	49	2,85
NaA (исх.)		0,3...0,5	0,02	—	—
NaA + Al (2:1)	Вода	0,1...0,3	0,267	477	1,1
		0,3...0,5	0,206	500	0,8
		0,5...1,0	0,190	370	1,0
NaA (исх.)		0,3...0,5	0,27	—	—
NaY + Al (3:1)	Бензол	0,1...0,3	0,34	420	1,55
		0,3...0,5	0,26	391	1,33
		0,5...1,0	0,29	441	1,3
NaY + Al (3:1)	Вода	0,1...0,3	0,313	504	1,2
		0,3...0,5	0,253	492	1,0
		0,5...1,0	0,286	504	1,1

1. Механизм агрегации порошкообразного алюминия в гидротермальных условиях / А. И. Ратько, В. Е. Романенков, М. В. Станкевич, В. Г. Смирнов // Доклады НАНБ. – 2000. – Т. 44, № 3. – С. 57–59.
2. Повышение качества пористых проницаемых материалов с использованием метода гидротермального синтеза / В. Г. Смирнов, М. В. Станкевич, В. Е. Романенков // Тез. докл. 54-й науч.-техн. конф. БГПА. – Мн., 2000. – Ч.1. – С. 4.
3. Формование изделий из реакционно-активных порошков без приложения внешнего давления / В. Г. Смирнов, М. В. Станкевич, В. Е. Романенков // Тез. докл. 54-й науч.-техн. конф. БГПА. – Мн., 2000. – Ч. 5. – С. 161.
4. Смирнов В. Г., Станкевич М. В., Романенков В. Е. Оксидно-металлические материалы для интенсификации теплообмена // Материалы I обл. межвуз. науч.-практ. конф. «Вузовская наука – региону», Вологда, 25–26 мая 2000 г. / М-во образования РФ; ВоГТУ. – Вологда, 2000. – Т. 2. – С. 132–134.
5. Совершенствование методов формирования структуры материалов с заданными свойствами в процессе гидротермального синтеза / В. Г. Смирнов, М. В. Станкевич, А. А. Прохоренко // Тез. докл. 50-й науч.-техн. конф. БГПА. – Мн., 1994. – Ч. 1. – С. 87.

УДК 517.938+519.711

ХАОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ЕГО ОПИСАНИЕ МЕТОДАМИ НЕСТАНДАРТНОГО АНАЛИЗА

Канд. физ.-мат. наук МИКЛАШЕВИЧ И. А.

Белорусский национальный технический университет

Развитие техники и технологий требует описания поведения технических систем при любых параметрах эксплуатации. Особый интерес представляет исследование критических режимов, которые могут привести к потере работоспособности и возникновению аварийных ситуаций. В связи с этим актуально исследование хаотического поведения динамических систем. Для этого может быть вычислена их энтропия. Эта задача достаточно трудна, что связано с внутренней сложностью динамических систем. Особенно усложняется задача вычисления энтропии для динамических систем, заданных на фрактальных функциях, или для иерархических систем. Построение энтропии Реньи для марковских иерархических систем требует введения нестандарт-

ных чисел для распределения меры. В этом случае может быть построена соответствующая энтропия Колмогорова–Синая и оценено хаотическое поведение системы.

Согласно общему определению, динамической называется система, состояние которой зависит от времени. Практически любая механическая система, которая реализует движение, есть динамическая система. Анализ ее эволюции от начального времени t_0 к конечному времени t_f с достаточной степенью общности может быть сведен к анализу системы обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\dot{y}(t) = Q(y, t, \mu),$$