

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ПРОДУКТА ОТХОДА РАБОЧЕГО ЦИКЛА МОБИЛЬНЫХ ВОДОРОДНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

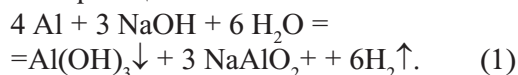
Д. А. Иванов, А. Ю. Омаров, А. Д. Шляпин

В работе предлагается технологическая схема обработки продукта отхода рабочего цикла мобильного водородного генератора – алюмооксидного материала из гидрата оксида алюминия. Свойства материала, полученного с помощью предлагаемой обработки отходов, сравниваются со свойствами его аналога, полученного из порошковой пробы $Al(OH)_3$ чда, пром. производства]. Сделан вывод о возможности широкого использования материала, полученного из отходов.

Ключевые слова: водородный генератор, гидроксид алюминия, алюмооксидная керамика.

Введение

В процессе работы водородного генератора в качестве побочного продукта выделяется гидроксид алюминия. Это происходит при воздействии водного раствора едкого натра на алюминий в объеме картриджа водородного генератора в соответствии со следующей основной химической реакцией:



Выделяющийся водород используется по прямому назначению в качестве топлива, а гидроксид алюминия удаляется как продукт отхода рабочего цикла генератора. Простой расчет с использованием реакции (1) показывает, что количество образующегося гидроксида весьма значительно (из 1 кг алюминия получается около 2 кг его гидроксида).

Реакция (1) может также рассматриваться как оригинальный технологический подход для получения порошка гидроксида алюминия с наноразмерными частицами, классифицирующийся в современной технической литературе как метод химического диспергирования [1, 2]. Выделяющийся гидроксид алюминия может выполнять функцию исходного вещества – прекурсора для получения наноразмерных порошков оксида алюминия (после термообработки $Al(OH)_3$ в окислительной среде) и чистого металла (в результате термообработки $Al(OH)_3$ в водороде).

Целью данной работы является разработка технологии получения алюмооксидного материала из гидрата оксида алюминия – продукта отхода рабочего цикла водородного генератора.

Для достижения данной цели определяли возможность применения традиционных технологических операций, обычно используемых в керамической технологии, для получения алюмооксидной керамики из порошка $Al(OH)_3$ из отходов, содержащих частицы наноразмерного диапазона.

Одновременно изучалась возможность адаптации параметров данных технологических операций (температура и время предварительной термообработки гидроксида алюминия, количество органической связки, режим ее удаления, давление прессования, температура и время спекания) для изготовления бездефектного спекленного материала.

В работе исследовались порошковая проба 1, полученная авторами как продукт отхода рабочего цикла водородного генератора, и порошковая проба 2, полученная по методу Байера (ГОСТ 10779-78).

Технологическая схема изготовления алюмооксидного материала

Технологическая схема изготовления образцов алюмооксидной керамики из гидроксида алюминия, образующегося в процессе работы

водородного генератора, состоит из стандартных технологических операций (1–6) и реализуется на оборудовании, широко применяемом в промышленности (рис. 1).

Достоинством данной технологии можно считать ее относительную простоту и отсутствие необходимости в разработке специально нестандартного оборудования.

Термообработка исходного гидроксида алюминия. Термообработка исходного порошка $\text{Al}(\text{OH})_3$ на воздухе (операция 1) является обязательной технологической операцией в данном процессе. Ее цель – проведение дегидратации гидроксида алюминия и его перевод в γ - и α -модификации Al_2O_3 .

Из экспериментальной практики известно, что переход гидроксида алюминия в γ - Al_2O_3 происходит в интервале температур 290–550 °С, а γ - Al_2O_3 в высокотемпературную α -модификацию Al_2O_3 – при температуре выше 1200 °С. Как правило, после нагрева $\text{Al}(\text{OH})_3$ в области температур 1200–1350 °С при определенной изотермической выдержке образуется смесь γ - и α -модификаций Al_2O_3 . Превалирование той или иной модификации корунда в смеси определяется выбранными температурно-временными параметрами термообработки.

Важность такой термообработки обусловлена необходимостью частичного или полно-

го завершения усадочных процессов в объеме порошка (объемная усадка $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода для Al_2O_3 составляет 14,3%). Недостаточная усадка в объеме порошка может стать причиной разрушения или деформации спеченного изделия, полученного методом прессования. В данном случае, даже при незначительной неравномерности усадки в объеме прессовки может происходить отрыв локальных областей спекаемого материала с нарушением его сплошности.

В то же время использование такого режима термообработки с полностью завершенным $\gamma \rightarrow \alpha$ переходом в исходном порошке является нецелесообразным, так как в этом случае способность порошка к спеканию резко снижается, вследствие чего будет невысокой прочность спеченного изделия. По-видимому, для получения удовлетворительных механических свойств материала следует стремиться к сохранению хорошей спекаемости порошка и завершению $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода в изделии в процессе окончательного обжига.

Таким образом, в данной части работы необходимо было выбрать режим термообработки порошка $\text{Al}(\text{OH})_3$, обеспечивающий достаточную степень усадки в его объеме и сохранение его хорошей способности к спеканию. Нахождение такого компромисса возможно только экспериментальным путем. На данном этапе

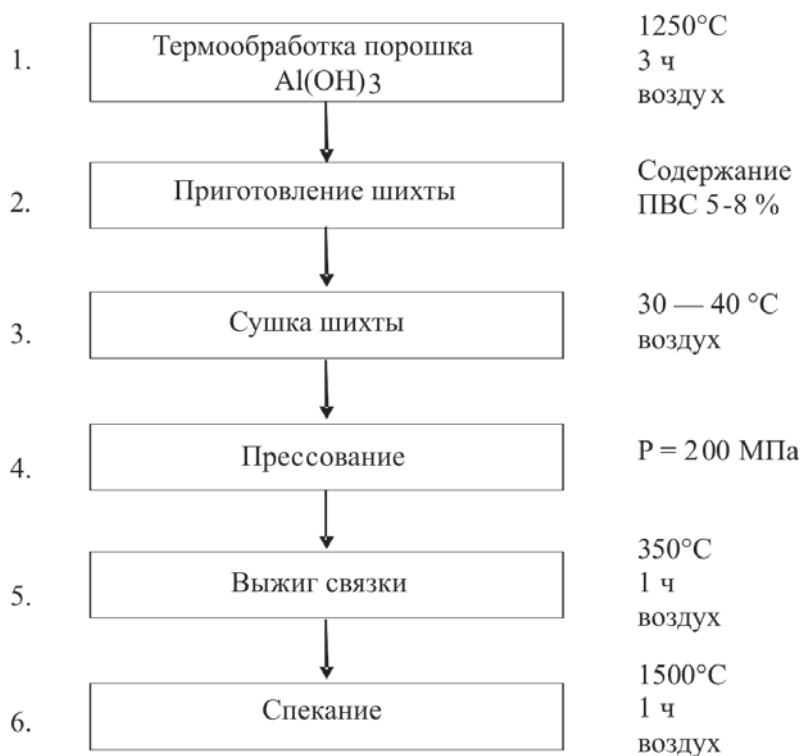


Рис. 1. Основные технологические операции для получения алюмооксидной керамики из $\text{Al}(\text{OH})_3$

исследования был выбран режим (рис. 2) с температурой 1250 °С и временем изотермической выдержки 3 ч.

Приготовление шихты и получение опытных образцов методом прессования. Для приготовления шихты (операция 2) в алюмооксидный порошок, полученный после термообработки $Al(OH)_3$, вводили временную органическую связку – поливиниловый спирт (ПВС). ПВС наиболее часто используется для пластификации керамических порошков, в данном случае шихты. Он представляет собой водорастворимый полимер $[-CH_2 - CH(OH) -]_n$, (где n может достигать 5000), в котором массовая доля ацетата натрия не превышает 1,5% (ГОСТ 10779 – 78).

Поливиниловый спирт вводили в алюмооксидный порошок через 10% водный раствор ПВС (марки *Mowiol 4-88*).

На основании предварительных экспериментов установлено, что оптимальным содержанием ПВС (в пересчете на сухой остаток вещества), обеспечивающим получение качественных, бездефектных прессовок, является 5,5 мас.% (для алюмооксидного порошка, полученного из порошковой пробы 2) и 8,3 % (для алюмооксидного порошка, полученного из порошковой пробы 1).

Процесс смешивания порошка со связкой проводили в смесителе планетарного типа САНД-3. Полученную влажную шихту помещали на поддон из нержавеющей стали и высушивали в сушильном шкафу СНОЛ-3,5 при температуре 30–40 °С.

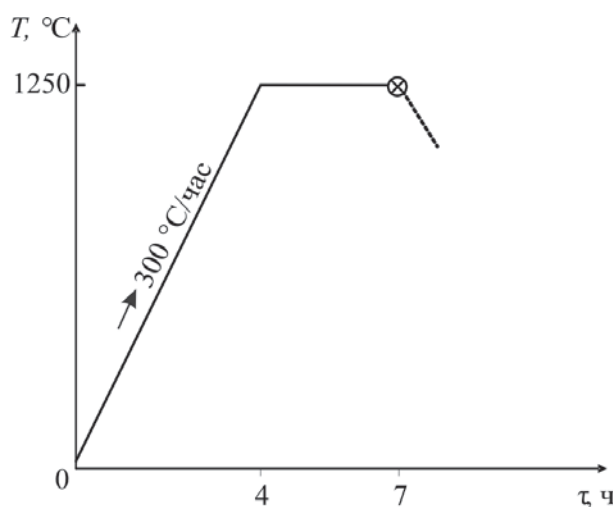


Рис. 2. Режим термообработки порошка гидроксида алюминия: T – температура; τ – время; $\otimes$ – выключение печи

Прессование образцов (диаметром 20 мм и высотой 5 мм) производили в стальной пресс-форме под давлением 200 МПа.

Выжиг органической связки и спекание образцов. Выжиг органической связки из отпрессованных образцов проводили на воздухе в сушильном шкафу СНОЛ-3,5. Для этого образцы устанавливали на огнеупорную керамическую подставку и помещали в сушильный шкаф. Режим удаления связки был подобран экспериментально (рис. 3).

Изотермическая выдержка (1 ч) при температуре 200 °С обусловлена началом интенсивного газовыделения продуктов сгорания ПВС из объема образцов. Выделяющиеся газы создают давление внутри образцов, поэтому во избежание их разрушения следует прекратить повышение температуры, обеспечив медленный отвод газов. Далее температуру увеличивали до 350 °С (изотермическая выдержка 1 ч). По завершении изотермической выдержки временная органическая связка считалась удаленной из прессовок (так как процент потери массы образцов соответствовал исходному процентному содержанию в них ПВС).

Процесс сгорания органической связки рассматривается как взаимодействие кислорода воздуха с углеводородной цепочкой полимера с образованием CO , CO_2 и H_2O (пар) (химическая реакция в системе «газ–твердое тело»). В случае неполного удаления связки в сырых образцах может сохраняться углеродный остаток, который приведет к образованию карбидных фаз в спеченном материале. Вследствие этого контроль полноты удаления связки весовым методом является весьма важным. Разумеется, температурно-временные параметры процесса выжига связки потребуют корректировки при изменении давления прессования, конфи-

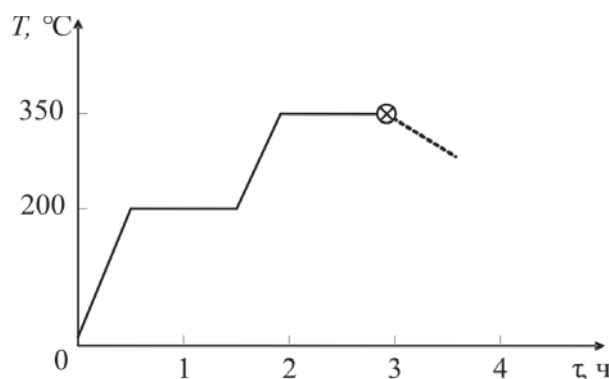


Рис. 3. Режим выжига органической связки (ПВС) из прессовок

гурации и объема изделий: при усложнении конфигурации, увеличении объема и давления прессования время изотермической выдержки при температуре 200 °С и 350 °С следует увеличивать.

Спекание образцов проводили на воздухе в электропечи с хромитлантановыми нагревателями (тип ВТП 06 М 10000). Для этого образцы на огнеупорной подставке переносили в печь, экранировали их от нагревателей корундовыми пластинками во избежание конденсации паров хромитлантана на спекаемых образцах. В режиме термообработки обжига (рис. 4) скорость нагрева до максимальной температуры (температура спекания – 1500 °С) составляла 300 °С/ч. Изотермическая выдержка при температуре спекания проводилась в течение 1 ч, после ее завершения печь отключали, а охлаждение образцов вместе с печью до комнатной температуры происходило в течение 24 ч.

Внешний вид образцов, полученных с помощью описанного выше технологического цикла, показан на рис. 5.

Определение свойств спеченного алюмооксидного материала

В работе определялись усадка, плотность и пористость спеченного алюмооксидного материала.

Относительную линейную усадку определяли измерением с помощью штангенциркуля диаметра и высоты образцов до и после спекания.

Плотность спеченных материалов ρ рассчитывали по измеренным линейным размерам и массам образцов.

Открытую пористость спеченных образцов ($P_{\text{откр}}$, %) определяли методом гидростатиче-

ского взвешивания [3] в соответствии с ГОСТ 2409–80, а общую пористость ($P_{\text{общ}}$, %) рассчитывали по формуле:

$$P_{\text{общ}} = (1 - \rho / \gamma) \cdot 100\%,$$

где $\gamma = 3,99 \text{ г/см}^3$ – теоретическая плотность корунда.

Полученные результаты приведены в таблице.

Образцы из порошковых проб 1 и 2 имеют обычный для алюмооксидной керамики белый цвет, при этом образцы из пробы 2 имеют очень высокую открытую и общую пористость (49–51 %) при незначительной усадке (5%). Последнее объясняется, по-видимому, замедлением диффузионных процессов при спекании промышленных порошков, тогда как интенсивность диффузии в образцах из порошковой пробы 1 (судя по усадке) значительно выше.

Перспективы использования разрабатываемого материала

Показатели плотности и пористости образцов, спеченных из порошковой пробы 1, уже на данном этапе исследования позволяют сделать предположение о возможном использовании этого материала в качестве термостойкого огнеприпаса для эксплуатации в воздушной атмосфере, защитных газовых средах и вакууме при рабочих температурах 1500–1700 °С [4]. Потребность в термостойком огнеприпаса (подставки и плиты для садки спекаемых изделий, тигли, составные емкости, элементы футеровки печных агрегатов и другие изделия) весьма высока. Отдельным направлением использования данной разработки может стать применение алюмооксидного порошка (полученного соответствующей термообработкой исходного

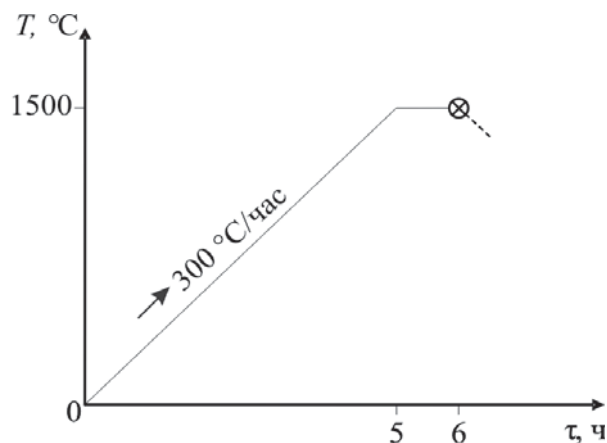


Рис. 4. Режим спекания алюмооксидного материала

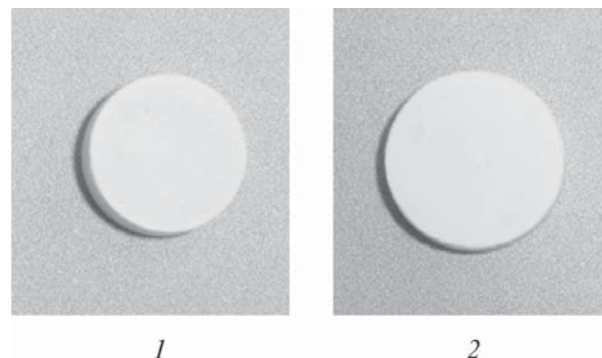


Рис. 5. Спеченные алюмооксидные образцы:
1 — материал из порошковой пробы 1 (Al + NaOH); 2 — материал из порошковой пробы 2 $[Al(OH)_3]$ чда, пром. производства

Таблица

Свойства спеченного материала

Материал	Относит. линейная усадка, %	Общая пористость, $P_{\text{общ}}$, %	Открытая пористость, $P_{\text{откр}}$, %	Плотность ρ , г/см ³
Из порошковой пробы 1 (Al + NaOH)	14	38	35	2,48
Из порошковой пробы 2 Al(OH) ₃ – чда, пром. производства.	5	51	49	1,97

гидроксида алюминия) в качестве добавки – активатора спекания огнеупоров зернистого строения. Добавка такого порошка в зернистую шихту (размеры зерен 0,1–1 мм) может обеспечить повышение механических свойств огнеупоров при снижении температуры спекания.

Изучение термомеханических свойств разрабатываемого материала в зависимости от соответствующих режимов термообработок позволит определить конкретные типы изделий для изготовления.

Следует отметить, что важным преимуществом представленной технологии (по сравнению с аналогичными технологиями, использующими в качестве сырья порошки с частицами наноразмерного диапазона) является достаточно высокая производительность наработки порошка гидроксида алюминия.

Заключение

На основе предварительных экспериментов показана возможность получения алюмооксидного материала (с применением операций традиционной керамической технологии) из гидроксида алюминия – продукта отхода рабочего цикла водородного генератора.

Был отработан режим термообработки на воздухе исходного гидроксида алюминия для его перевода в оксид алюминия, обеспечивающий хорошее спекание алюмооксидного порошка.

Экспериментально было подобрано оптимальное количество поливинилового спирта (ПВС) в качестве временной органической связки – для изготовления бездефектных прессовок при заданном давлении прессования.

Был подобран режим выжига органической связки из прессовок на воздухе, позволяющий исключить появление дефектов в образцах благодаря удалению из них газообразных продуктов разложения ПВС.

Также был отработан режим спекания алюмооксидных образцов и определены их основные свойства: относительная линейная усадка плотность и пористость.

Список литературы

1. Рыжонков Д. И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
3. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.
4. Беляков А.В. Технология машиностроительной керамики // Итоги науки и техники. ВИНТИ. 1988. Т. 1. С. 3–71.

Материал поступил в редакцию 05.12.2009

**ИВАНОВ
Дмитрий
Алексеевич**

Е-mail: ekm1@mail.msiu.ru
Тел. 8 (495) 677 2825

Кандидат технических наук, доцент РГТУ МАТИ. Область научных интересов – порошковая металлургия, композиционные керамические материалы. Автор и соавтор более 50 научных работ и 10 авторских свидетельств.

**ОМАРОВ
Асиф Юсифович**

Е-mail: kalash@mephi.ru
Тел. 8 (495) 324 3414

Аспирант кафедры материаловедения и ТКМ МГИУ. Область научных интересов – материаловедение композиционных материалов. Автор и соавтор 6 научных трудов.

**ШЛЯПИН
Анатолий
Дмитриевич**

Е-mail: ashliapin@list.ru
Тел. 8(495)675-61-92

Доктор технических наук, профессор. Проректор по научной работе МГИУ, заведующий кафедрой материаловедения и ТКМ МГИУ. Область научных интересов – металловедение, физика металлов и композиционных материалов. Автор и соавтор более 130 научных работ, из них 7 монографий, 35 авторских свидетельств и патентов.