

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр  
«Бакор»

На правах рукописи



**Сизова Анастасия Сергеевна**

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
ФИЛЬТРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ  
ВОЛОКОН С ПРИМЕНЕНИЕМ КРИОТЕХНОЛОГИИ**

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,

Красный Б.Л.

Научный консультант:

кандидат технических наук,

Иконников К.И.

Москва – 2024

## Оглавление

Список используемых сокращений.....	5
Введение.....	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Фильтрующие элементы для очистки высокотемпературных промышленных газов .....	13
1.1.1 Фильтр на основе алюмосиликатных волокон .....	13
1.1.2 Свойства фильтрующих элементов на основе минеральных волокон.....	14
1.1.3 Возможные области применения фильтрующих элементов на основе минеральных волокон .....	18
1.2. Волокна, используемые для изготовления фильтрующих элементов. ....	19
1.2.1. Алюмосиликатные волокна.....	20
1.2.2. Алюмооксидные волокна .....	22
1.2.3. Биорастворимые волокна .....	24
1.3. Неорганические связующие, используемые в технологии изготовления фильтрующих элементов на основе минеральных волокон.....	24
1.3.1. Кремнезоль (коллоидный диоксид кремния, коллоидный кремнезем) .....	25
1.3.2 Золь оксида алюминия.....	30
1.3.3 Золь диоксида циркония.....	32
1.4 Органические связки .....	34
1.5 Способы уменьшения миграции связующего при сушке .....	35
1.5.1. Миграция связующего при конвективной сушке .....	35
1.5.2. Устранение миграции с помощью реагентов .....	36
1.5.3. Вакуумная сушка .....	38
1.5.4. Микроволновая сушка. ....	38
1.5.5. Заморозка пропитанных золем заготовок с последующей конвективной сушкой .....	41
1.6. Способы формования изделий на основе минеральных волокон и введения связующего в матрицу волокон.....	43
1.6.1. Способы формования изделий на основе минеральных волокон. ....	43
1.6.2 Способы введения связующего в изделие .....	44
Выводы по обзору литературы .....	46
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1 Используемые материалы .....	48
2.2 Изготовление образцов.....	49
2.2.1 Изготовление образцов в виде дисков для изучения влияния параметров волокна на свойства ФГВК.....	49

2.2.2 Изготовление образцов ФГВК 60/40-125.....	50
2.2.3 Изготовление опытных партий ФГВК 60/40-1000, 150/110-3000.....	51
2.3 Методы исследования .....	52
2.3.1 Определение плотности кремнезоля.....	52
2.3.2 Определение сухого остатка кремнезоля.....	52
2.3.3 Метод определения водородного показателя рН катионного крахмала.....	52
2.3.4 Метод определения массовой доли азота, связанного при катионировании .....	52
2.3.5 Определение динамической вязкости гидромассы .....	53
2.3.6 Определение потерь при прокаливании .....	53
2.3.7 Электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия.....	53
2.3.8 Определение распределения волокон по диаметру.....	53
2.3.9 Определение длины волокон.....	54
2.3.10 Определение массовой доли оксидов кремния и алюминия в волокнах .....	54
2.3.11 Определение кажущейся плотности образцов керамики на основе алюмосиликатных волокон .....	55
2.3.12 Определение механической прочности .....	55
2.3.13 Аэродинамические характеристики ФЭ .....	58
2.3.14 Определение параметров пылегазового потока.....	60
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	61
3.1 Влияние параметров волокна на свойства образцов в форме дисков.....	61
3.2 Влияние параметров используемого ВТС на свойства ФЭ.....	63
3.3 Влияние способов сушки на миграцию кремнезоля .....	66
3.3.1 Миграция связующего при конвективной сушке .....	66
3.3.2 Микроволновая сушка .....	68
3.3.3 Заморозка образцов, пропитанных связующим, с последующей конвективной сушкой. ....	69
3.4 Влияние параметров кремнезоля на свойства ФЭ.....	75
ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ.....	79
4.1 Испытания на Новгородском металлургическом заводе (АО «НМЗ») .....	79
4.1.1 Результаты испытаний фильтра керамического ФКИ 9,8 в системе газоочистки печи «Кумера».....	79
4.1.2 Результаты испытаний фильтра керамического ФКИ 9,8 в системе газоочистки печи «Мерц».....	81
4.1.3 Результаты испытаний фильтра керамического ФКИ 9,8 в системе газоочистки печи «ТРОФ».....	83
4.2 Результаты испытаний на Подольском заводе алюминиевых сплавов «ЗАС» .....	86

4.3 Испытания на горно-обогатительных комбинатах.....	88
4.3.1 Результаты испытаний на Стойленском горно-обогатительном комбинате (СГОК) .....	88
4.3.2 Результаты испытаний на Соколовско-Сарбайском горно-обогатительном производственном объединении АО «ССГПО».....	89
Выводы. ....	91
Список литературы .....	94
Приложение А.....	105
Приложение Б .....	106
Приложение В .....	107
Приложение Г .....	108
Приложение Д.....	110
Приложение Е .....	111

## Список используемых сокращений

- АДС – аэродинамическое сопротивление;
- АСВ – алюмосиликатные волокна;
- ВТС – временная технологическая связка;
- ДЭС – двойной электрический слой;
- ЗАС – завод алюминиевых сплавов;
- МВ – микроволновая сушка;
- ПДК – предельно допустимая концентрация;
- Р.у. – рабочие условия: давление и температура газового потока, при которых выполняют измерение его параметров;
- СГОК – Столенский горно-обогатительный комбинат;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- УГН – Удельная газовая нагрузка; объем фильтруемого газа при р.у., приходящийся на один квадратный метр фильтровальной поверхности в час, ( $q, \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \times \text{ч})$ );
- ФГВК – фильтр газовый волокнистый керамический;
- ФГВК 150-110-3000 – Фильтрующий элемент газовый волокнистый керамический с внешним диаметром цилиндрической части 150 мм, внутренним диаметром 110 мм и полной длиной 3000 мм;
- ФГВК 60/40-1000 – Фильтрующий элемент газовый волокнистый керамический с внешним диаметром цилиндрической части 60 мм, внутренним диаметром 40 мм и полной длиной 1000 мм;
- ФГВК 60/40-125 – Фильтрующий элемент газовый волокнистый керамический с внешним диаметром цилиндрической части 60 мм, внутренним диаметром 40 мм и полной длиной 125 мм;
- ФКИ 0,02 – Фильтр керамический импульсный с общей площадью фильтрации  $0,002 \text{ м}^2$ ;
- ФКИ 5,3 – Фильтр керамический импульсный с общей площадью фильтрации  $5,3 \text{ м}^2$ ;
- ФКИ-9.8 – Фильтр керамический импульсный с общей площадью фильтрации  $9,8 \text{ м}^2$ ;
- ФЭ – фильтрующий элемент;
- ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

## Введение

Промышленное производство является одним из обязательных условий нормальной жизнедеятельности современного общества. На сегодняшний день промышленность достигает колоссальных размеров. Развитие данной сферы в свою очередь приводит к возрастанию антропогенного воздействия на окружающую среду. Выбросы предприятий загрязняют воду, почву и воздух, при этом наибольшее влияние оказывается на воздух. Больше всего выбросов производит энергетический центр. Продукты сгорания, выходящие из труб тепловых электростанций, котельных и других энергетических объектов, разносятся на многие километры, внося основной вклад в региональное загрязнение окружающей среды. С дымовыми газами электростанций в атмосферу выбрасывается большое количество твердых и газообразных загрязнителей, таких как зола, оксид углерода, диоксиды азота и серы, и пр. [1,2]. Пагубный вклад в состояние воздуха также оказывают металлургическая [3,4], нефтехимическая [5,6], цементная промышленности [7,8] и пр. [9]. Выбросы промышленных предприятий содержат такие вещества, как пыль, пары кислот, щелочей, цианистых и прочих соединений, фенол, полициклические ароматические углеводы, пленкообразующие вещества и пр. [2-18]. Некоторые соединения серы и азота выпадают из атмосферы в виде аэрозолей и пыли, в то время как другие растворяются в каплях воды и загрязняют почву и водоемы кислотными дождями. Химические вещества, поступающие в атмосферу, переносятся воздушными потоками, взаимодействуют с другими загрязнителями, и в некоторых случаях образуют соединения, воздействие которых на окружающую среду сильнее, чем воздействие каждого из них в отдельности. Особенно неблагоприятно воздействуют попадающие в атмосферу тяжелые металлы, являющиеся ядами широкого спектра. Наиболее опасными среди них являются свинец, ртуть и хром, цинк, медь, марганец и др. [5]. Загрязнения в атмосфере воздуха вызывают различные заболевания, в том числе и онкологические [19-27].

Температуры газов, отходящих от плавильных, стекловаренных и клинкерных печей, мусоросжигательных котлов и котельных могут достигать 1000 °С. Традиционную очистку высокотемпературных газов проводят с применением рукавных [28] или электрофильтров [29]. Данные агрегаты достигают высокой эффективности очистки, но температура их применения ограничена. При использовании электрофильтров температуру газов снижают до 400 °С и менее путем диспергирования в газодождевую воду [29,30]. Использование рукавных фильтров допустимо при температуре 110-250 °С [28,30]. Для охлаждения газов в данном случае также применимо диспергирование воды или подмес атмосферного воздуха [30]. Подмес атмосферного воздуха приводит к увеличению объема фильтруемого газа, а в случае диспергирования воды появляется необходимость создания замкнутой системы оборотной воды [28].

Для снижения энергозатрат при очистке горячих газов используют фильтрационные установки, содержащие в качестве фильтрующих элементов керамические фильтры на основе алюмосиликатных волокон [31]. Это позволяет осуществить фильтрацию газов без предварительного охлаждения. Высокотемпературное обеспыливание имеет преимущества, заключающиеся в превышении точки росы, улучшении рекуперации энергии при более высоких температурах, защите последующего оборудования для рекуперации тепла от загрязнения или эрозии и потенциальном упрощении всего процесса. Дополнительными преимуществами являются снижение энергопотребления и возможность одновременного улавливания газообразных загрязняющих веществ ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) за счет реакции газ-твердое вещество с впрыскиваемой щелочью или путем интеграции катализаторов для снижения выбросов  $\text{NO}_x$ , летучих органических соединений и пр [32]. Для обеспечения возможности фильтрации высокотемпературного газа фильтрующий элемент должен характеризоваться одновременно высокими показателями термостойкости, проницаемости и механической прочности. Для достижения требуемых свойств термостойкое связующее, скрепляющее волокна в каркас, должно равномерно распределяться по толщине стенки фильтра. Метод сушки, используемый при изготовлении такого фильтра, существенно влияет на распределение связующего. Во время удаления влаги, частицы связующего вместе с водой диффундируют к нагреваемой поверхности. Таким образом, связующее скапливается у внешней стенки изделия, создавая непроницаемый слой, что уменьшает проницаемость фильтра. Прочность внутреннего слоя волокон, не скрепленных связующим, уменьшается, как и суммарная прочность элемента [33].

### **Степень разработанности темы исследования.**

Исследованиями в разработке керамических волокнистых фильтрующих элементов для высокотемпературной очистки промышленных газов начали заниматься в 90-х годах прошлого столетия. В России исследованиями в этой области заинтересовались в 2008 году в ЗАО «НТЦ «Бакор». И на сегодняшний день ООО «НТЦ «Бакор» является единственным производителем данной продукции в РФ.

В литературе представлены исследования, посвященные формированию структуры фильтров на основе алюмосиликатных волокон для очистки высокотемпературных промышленных газов. Основной проблемой, решаемой при формировании требуемой структуры, является миграция высокотемпературного связующего, т.е. кремнезоля, из объема фильтрующего элемента к его внешней поверхности. В таком случае, все связующее распределяется на внешней поверхности фильтрующего элемента непроницаемой «коркой». В результате фильтр характеризуется низкой проницаемостью, или высоким аэродинамическим сопротивлением. Так

как все связующее расположено на внешней поверхности, волокна внутренних слоев при этом не скрепляются кремнеземом после сушки. При эксплуатации такого элемента, несвязанные волокна будут захватываться потоком очищенного газа и выбрасываться в атмосферу. К тому же нарушение образовавшейся на внешней поверхности корки кремнезема будет приводить к полному разрушению ФЭ.

В научной литературе представлено ограниченное количество способов устранения миграции кремнезоля при изготовлении волокнистых фильтрующих элементов для очистки высокотемпературных промышленных газов. В некоторых работах описано использование микроволновой сушки, как эффективного способа устранения миграции связующего. Использование данного способа так же позволяет сократить время, затрачиваемое на процесс удаления влаги. Однако данный метод дорогой и энергозатратный. Другой, представленный в литературе способ устранения миграции высокотемпературного связующего в процессе сушки, заключается преимущественно в использовании реактивов, вызывающих коагуляцию кремнезоля. Реактивы смешивают с кремнеземом и путем пропитки волокнистого каркаса вводят композицию в структуру. Как правило, коагуляция начинается до того, как заготовка полностью пропитается кремнеземом, в результате связующее неравномерно распределяется по толщине стенки элемента. При изготовлении крупноформатных элементов эта проблема усугубляется еще больше. В литературе описано свойство кремнезоля необратимо коагулировать при воздействии отрицательных температур. Сам процесс коагуляции малоизучен, а исследования по возможности использования данного процесса в технологии производства керамических волокнистых высокотемпературных фильтрующих элементов с целью устранения миграции связующего отсутствуют.

**Целью работы** является изучение формирования структуры на основе алюмосиликатных волокон в процессе получения высокотемпературных газовых фильтрующих элементов с применением криотехнологии.

**Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:**

1. Изучить влияние геометрических параметров алюмосиликатных волокон, на структуро-зависимые характеристики ФЭ: прочность и проницаемость;
2. Изучить модифицирующее действие катионного крахмала в системе золь-алюмосиликатное волокно путем определения влияния степени массовой доли связанного азота в крахмале на прочность и микроструктуру волокнистой керамики;
3. Исследовать влияние способов сушки на миграцию связующего в волокнистой структуре и физико-механические характеристики ФЭ;

4. Определить влияние массовой доли диоксида кремния в кремнезоле и количества вводимого связующего на характеристики волокнистой керамики: микроструктуру, прочность и проницаемость;

5. Верифицировать исследуемые закономерности в серийной технологии производства крупноформатных элементов (до 6 метров);

6. Валидация крупно-форматного ФЭ путем проведения опытно-промышленных испытаний в условиях действующего предприятия для определения параметров эффективности его работы.

#### **Научная новизна:**

1. Выявлены закономерности влияния массовой доли связанного азота в катионном крахмале на микроструктуру и физико-механические свойства волокнистой керамики. Молекулы крахмала адсорбируются на поверхности алюмосиликатных волокон, и в дальнейшем, за счет флокуляции, вызванной образованием мостиковых связей между функциональными группами катионного крахмала и кремнезема, обеспечивают закрепление отрицательно заряженных частиц диоксида кремния на поверхности волокна. Установлено, что прочностные характеристики волокнистой керамики увеличиваются с ростом массовой доли связанного азота.

2. Установлено влияние конвективной и микроволновой сушки на физико-механические и структурные характеристики волокнистой керамики. Низкие значения прочности при разрыве и высокое аэродинамическое сопротивление ФЭ, полученных с применением конвективной сушки, обусловлены неравномерностью распределения кремнезема в волокнистой структуре, за счет диффузии кремнезоля с удаляемой влагой из объема к поверхности. При использовании микроволновой сушки, из-за резкого вскипания связующего во всем объеме образца, кремнезем распределен по всей поверхности волокон в виде дезагрегированных частиц, что обуславливает низкие значения предела прочности при разрыве и аэродинамического сопротивления получаемой волокнистой керамики.

3. Предложенный метод получения керамики с равномерным распределением кремнезема в волокнистой структуре заключается в предварительной заморозке пропитанных кремнезолом образцов, с последующей конвективной сушкой. В процессе заморозки кристаллы льда отталкивают частицы кремнезоля от фронта замерзания в сторону алюмосиликатного волокна, переход свободной воды в твердое состояние сопровождается увеличением концентрации электролита и коллоидного кремнезема в жидкости, что приводит к сжатию двойного электрического слоя, снижению потенциального барьера и необратимой коагуляции коллоидного кремнезема на поверхности волокон. Образовавшиеся в результате коагуляции

агрегаты кремнезема закрепляются на волокнах и не переносятся с удаляемой влагой из объема к поверхности в процессе последующей конвективной сушки.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Результаты проведенных исследований реализованы в технологии промышленного производства высокотемпературных волокнистых керамических фильтрующих элементов ООО «НТЦ «Бакор» на опытно-экспериментальном участке. Разработаны технологический регламент ТР 15112213-037.01-2022 и технические условия ТУ 23.20.12-202-15112213-2022.

2. Успешно проведены опытно-промышленные испытания фильтрующих элементов в условиях действующих производств: ООО «Гринтэк», ООО «Завод ТЕХНО», ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат». На основании проведенных испытаний установлено, что фильтрующие элементы удовлетворяют требованиям по эффективности очистки отходящих газов от пылевидных частиц (концентрация твердых частиц на выходе из фильтровальной установки не более 10 мг/нм<sup>3</sup>);

3. Получены патенты:

«Фильтрующий элемент для очистки горячего газа от пыли и способ его изготовления» (регистрационный № 2020104814, дата подачи заявки: 03.02.2020; опубликован: 09.11.2021; Бюл. № 22);

«Способ изготовления фильтрующего элемента для очистки горячего газа» (регистрационный № 2022100662, дата подачи заявки: 14.01.2022; опубликован: 06.02.2023; Бюл. № 4).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследования влияния геометрических характеристик алюмосиликатного волокна на свойства ФЭ: кажущаяся плотность, прочность и проницаемость;

2. Результаты исследования влияния массовой доли связанного азота в катионном крахмале на микроструктуру и прочность образцов ФЭ;

3. Описание формирования микроструктуры пористых керамических материалов волокнистого строения с использованием различных способов сушки (конвективная сушка, СВЧ-сушка) а так же влияние способов сушки на свойства образцов ФЭ: предел прочности при разрыве, проницаемость;

4. Способ устранения диффузии высокотемпературного связующего из объема ФЭ к его внешней поверхности, путем предварительного замораживания с последующей конвективной сушкой, и результаты исследования влияния предложенного способа на формирование микроструктуры, предел прочности при разрыве и проницаемость фильтрующих элементов;

4. Исследование влияния массовой доли диоксида кремния в кремнезоле и количества вводимого связующего на характеристики волокнистой керамики: микроструктуру, прочность и проницаемость;

5. Результаты опытно-промышленных испытаний фильтрующих элементов в условиях действующего предприятия: эффективность пылегазоочистки, остаточная концентрация взвешенных частиц в очищенном газе менее 10 мг/нм<sup>3</sup>.

### **Апробация работы и публикации**

Всего по результатам изложенных в диссертации исследований опубликовано 4 печатные работы, перечисленные в списке публикаций, из них все четыре - в ведущих рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК. Основные положения защищены 2 патентами на изобретения.

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на 2 конференциях в виде устных докладов:

- «XIX Международная конференция огнеупорщиков и металлургов», Москва НИТУ МИСИС, 2022 г.;
- Международный научный симпозиум «Неделя Горняка-2023», Москва НИТУ МИСИС, 2023.

**Личный вклад автора** заключается постановке цели и задач, анализе научно-технической литературы, планировании и непосредственном участии в проведении экспериментальной работы, обработке и обобщении полученных экспериментальных и статистических данных, внедрении результатов исследований в технологический процесс производства фильтрующих элементов на основе алюмосиликатных волокон, подготовке публикаций по теме работы.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена использованием взаимодополняющих методов физико-химического анализа и воспроизводимостью экспериментальных данных в нескольких отдельных сериях экспериментов и при последующей организации производства опытной партии промышленных образцов изделий, а также согласованностью экспериментальных данных, в той части, где было возможно соответствующее сравнение, с данными литературных источников.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, включая литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и обсуждения, а также выводов. Работа представлена на 111 страницах машинописного текста, иллюстрирована 46 рисунками и 14 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 155 наименования.

## **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю генеральному директору ООО «НТЦ «Бакор», д.т.н., Красному Б.Л., научному консультанту начальнику исследовательского Центра Специальной Керамики ООО «НТЦ «Бакор», к.т.н., Иконникову К.И. а так же к.т.н, доценту кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Менделеева, Лемешеву Д.О. за консультации и общую поддержку; коллективу НИЦ Специальной Керамики ООО «НТЦ «Бакор» за помощь в проведении физико-механических и химических анализов образцов и обработке их результатов; начальнику лаборатории газоочистки ООО «НТЦ «Бакор», к.т.н., Серебрянскому Д.А. за помощь в проведении исследований аэродинамических показателей фильтрующих элементов и обработке их результатов; сотрудникам лаборатории газоочистки ООО «НТЦ «Бакор» за организацию и проведение промышленных испытаний опытных партий образцов разработанных высокотемпературных керамических фильтрующих элементов.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Фильтрующие элементы для очистки высокотемпературных промышленных газов

#### 1.1.1 Фильтр на основе алюмосиликатных волокон

Фильтрующие элементы для высокотемпературной очистки газов представляют собой свечи цилиндрической формы, с эллиптическим дном с одной стороны и открытым концом с фланцем с другой. Обычно изготавливаются на основе алюмосиликатных волокон [30, 31], или, при необходимости обеспечения максимальной безвредности элемента, на основе биорастворимых волокон [34]. Фильтрующие элементы на основе высокотемпературных волокон включены в семь европейских справочников по наилучшим доступным технологиям и в два российских [35]. В настоящее время фильтрующие элементы на основе алюмосиликатных волокон производит ряд зарубежных компаний: Rath, Unifrax, Glosfume [34]. ООО «НТЦ «Бакор» – первая компания, освоившая производство данных изделий в России [34, 35].

Керамические фильтрующие элементы имеют жесткую конструкцию и являются самонесущими, монтируются на встроенном фланце и не нуждаются в опорной клетке. [34,36,37], в связи с чем, данными элементами можно оснащать существующие корпуса рукавных фильтров [36]. Элементы вставляются в металлическую плиту-решетку с уплотнительными кольцами и прижимаются фиксирующей плитой (рис. 1.1). Фильтр работает следующим образом. Запыленный высокотемпературный газ поступает через входной патрубок в бункер фильтра. При этом наиболее крупные, а также агрегированные частицы пыли теряют скорость и попадают в бункерную часть фильтра. Остальные частицы осаждаются на наружной поверхности фильтрующих элементов. Газ, пройдя через стенку элемента, очищается и выводится из фильтра через выходной патрубок [38, 39].



Рис. 1.1. Общий вид керамического фильтра с указанием очищаемых компонентов из газового потока [35].

По мере накопления пыли на наружной поверхности элементов, происходит их регенерация путем обратной продувки поверхности элемента высокоскоростным потоком сжатого воздуха, из-за чего агрегаты частиц пыли стряхиваются и попадают в бункер фильтра [40-42].

### 1.1.2 Свойства фильтрующих элементов на основе минеральных волокон

Условия работы установок, осуществляющих высокотемпературную очистку промышленных газов, и нормы к очищенному газу определяют ряд требований к фильтрующим элементам. В атмосферу с отходящими газами, в зависимости от характера и назначения производства, поступает большое количество мелкодисперсной пыли с содержанием графита и различных легких и тяжелых металлов (алюминий, сурьма, мышьяк, ртуть, свинец, олово и т. д.). В металлургии при работе дуговой плавильной печи размер частиц отходящих газов изменяется в пределах от 0,41 до 21 мкм. Доля частиц размеров до 10 мкм составляет до 0,3%, а средний диаметр частиц от 1,1 до 18 мкм. Обычно мелких частиц в составе пыли больше, чем крупных. В большинстве случаев 60% частиц размером до 2 мкм, 10-20% – частицы от 2 до 5 мкм, и 10% – свыше 10 мкм [43]. После очистки рукавным фильтром в атмосферу поступает газ с размером пылевидных частиц от 0,4 до 1,7 мкм (рисунок 1.2) [44].

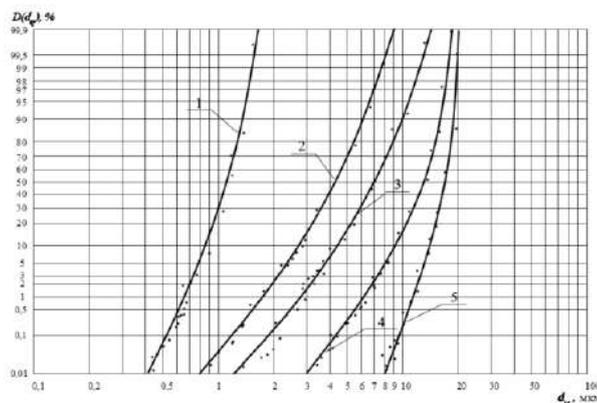


Рис.1.2. Интегральные функции прохода для частиц пыли, выделяющихся от неорганизованных выбросов через окна и дверные проемы [44]:

1 – после очистки в рукавном фильтре (выброс в атмосферу); 2 – в системе локализации вредных выделений после подкрышного зонта; 3 – в системе локализации вредных выделений после надвижного зонта; 4 – в воздухе электросталеплавильного цеха; 5 – в газоходе (после четвертого сводового отверстия).

Частицы размером 10 мкм и менее представляют наибольшую проблему, так как они могут проникнуть глубоко в дыхательные пути и легкие, или, в некоторых случаях в кровеносную систему [45]. Они могут служить причиной возникновения заболеваний сердечнососудистой системы, дыхательных путей, органов пищеварения, эндокринной и мочевыделительной системы

[45,24]. Из-за малых размеров и веса взвешенные частицы разносятся ветром на значительные расстояния, после чего они осаждаются на земную поверхность или в водоемы, оказывая негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека [45]. Наибольшую опасность для человека и окружающей среды представляют частицы с диаметром от 10 нм до 2,5 мкм. Эффективность очистки от данных частиц для большинства применяемых агрегатов не установлена и принимается, как правило, по степени очистки от общего объема пыли [3]. Во многих странах мира всё большее внимание уделяется принятию действенных мер по уменьшению загрязнения воздуха мелкодисперсными взвешенными частицами менее 10 мкм. Стандарты качества воздуха для мелких частиц установлены в официальных документах Всемирной Организации Здравоохранения ВОЗ и Евросоюза (EN 12341:2014), используются в документообороте организаций системы ООН (ЕЭК ООН, Евростат, ЕМЕП). В Российской Федерации постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 19.04.2010 N 26ГН 2.1.6.2604-10, дополнение №ГН 2.1.6.1338-2003 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» утверждены предельно допустимые концентрации взвешенных частиц от 10 мкм до 10 нм [46]. Таким образом, фильтрующие элементы, используемые для высокотемпературной очистки отходящих промышленных газов, должны обеспечивать высокую эффективность пылеулавливания даже для субмикронных частиц. Тонковолокнистая структура позволяет достичь очень высокой эффективности, а выбросы часто составляют менее 5 мг/Нм<sup>3</sup> [37].

Выбросы газов с высоким содержанием пыли, оксидов серы, азота и прочих загрязнителей происходят в результате работы высокотемпературных агрегатов. Температуры отходящих газов достигают 1000 °С. Использование фильтрующих элементов на основе минеральных волокон позволяет расширить диапазон применения сухой фильтрации газов и избежать сооружения дорогостоящих систем предварительного охлаждения газообразных выбросов. Отходящие очищенные высокотемпературные газы могут быть направлены на рекуперацию [31,32,36,37]. Следовательно, для осуществления фильтрации в области высоких температур, необходимо подобрать волокна, структура которых, не разрушается при высоких температурах.

Для удаления слоя пыли, набранного на поверхности фильтрующего элемента в процессе газоочистки, используется импульсная регенерация. Из чистой газовой камеры, обратно потоку очищаемого газа, подается импульс сжатого воздуха, который сбивает слои пыли с поверхности элемента. Для импульсной регенерации используют атмосферный воздух, температура которого не достигает 50 °С. После регенерации снова начинается процесс очистки горячего промышленного газа. Воздействие высокой температуры (до 1000 °С) при фильтрации сменяется воздействием низких температур при импульсной регенерации [47]. Следовательно, фильтрующие

элементы на основе минеральных волокон должны обладать стойкостью к термоударам, что достигается за счет высокопористой структуры таких изделий.

Высокотемпературные выбросы стекловаренных и плавильных печей, мусоросжигательных котлов и прочих тепловых агрегатов содержат оксиды серы и азота, пары кислот, которые являются токсичными раздражителями. Все это представляет агрессивную среду. Для того, чтобы целостность фильтрующего элемента в процессе высокотемпературной очистки газов не была нарушена, элемент должен обладать стойкостью к воздействию агрессивных сред в течение всего времени эксплуатации. Как правило, ФЭ изготавливают на основе алюмосиликатных волокон, которые имеют хорошую химическую стойкость. Следовательно, сам ФЭ противостоит большинству кислых и щелочных сред (за исключением плавиковой кислоты) [36,37]. Фильтрующие элементы изготовлены из алюмосиликатного волокна, связанного кремнеземом или оксидом алюминия устойчивы к воздействию большинства кислот при температурах до 900 °С [37].

Важными эксплуатационными характеристиками керамического фильтра являются скорость фильтрации, начальный перепад давления (аэродинамическое сопротивление, перепад давления при обеспыливании), и исходящий из совокупности данных свойств, срок эксплуатации [40]. Скорость фильтрации определяет производительность установки и в свою очередь зависит от аэродинамического сопротивления фильтрующего элемента [31]. Также скорость фильтрации влияет на пористость кека, образующегося на поверхности фильтрующего элемента [41].

Перепад давления или аэродинамическое сопротивление определяется до начала эксплуатации фильтрующего элемента, а также после каждой импульсной регенерации. Показатель выражается как разница давления на входе в фильтрующий элемент и на выходе из него, отнесенная к площади рабочей поверхности фильтра. Данная величина изменяется в процессе эксплуатации после каждой импульсно-струйной очистки. Аэродинамическое сопротивление фильтрующего элемента увеличивается в процессе фильтрации за счет утолщения слоя пыли, налипающего на внешнюю поверхность фильтра. При достижении максимального значения давления импульсом сжатого воздуха пыль сбрасывается с поверхности элемента [36]. Эффективность импульсной очистки, остаточный перепад давления и количество циклов очистки зависят от скорости фильтрации, давления импульса и максимального аэродинамического сопротивления самого элемента. На рисунке 1.3 представлены зависимости аэродинамического сопротивления от скорости фильтрации и давления импульса [42]. Если процесс фильтрации протекает при сравнительно высоких скоростях потока очищаемого газа, аэродинамическое сопротивление фильтра растет быстро. Частота импульсов регенерации, исходя из зависимости (рисунок 1.3) будет составлять приблизительно 10 импульсов в минуту. Снижение скорости

потока очищаемого газа даже на 0.3 см/с замедлит скорость роста сопротивления фильтрующего элемента, а частота регенерации сократится приблизительно в 6 раз. Для сокращения частоты регенерации эффективно увеличить давление импульса. Увеличение давления на 2 бара, исходя из работы [42], позволит сократить частоту регенерации приблизительно в 3 – 4 раза.

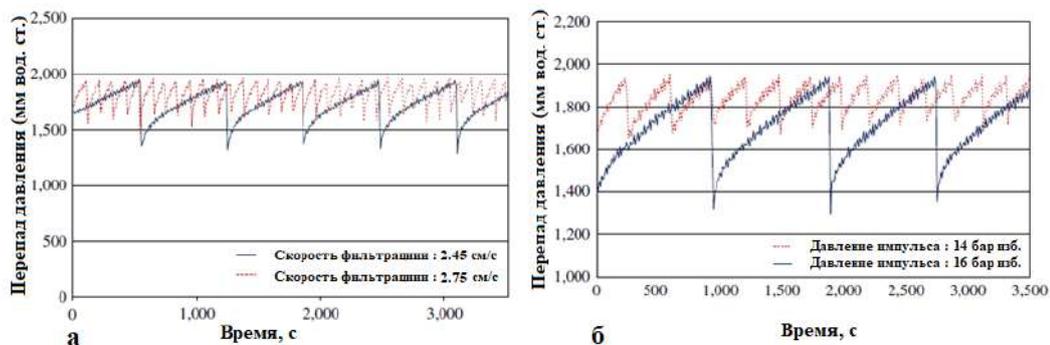


Рис. 1.3. Влияние на перепад давления фильтрующих элементов [42]:

а) – скорости фильтрации; б) – давления импульса регенерации.

Частота регенерации в свою очередь влияет на остаточное аэродинамическое сопротивление фильтрующих элементов. Так как, некоторое количество пыли остается на поверхности фильтра из-за неоднородной очистки, фильтрующий элемент никогда не восстанавливается до первоначального состояния. Дополнительный перепад давления, вызванный остаточными частицами пыли, увеличивается с каждым циклом очистки. Для возвращения фильтра в первоначальное состояние необходима полная регенерация ФЭ, например промывкой струей воды под давлением [40]. Аэродинамическое сопротивление увеличится также при повышении рабочей температуры при заданной скорости фильтрации [41]. При значительном увеличении аэродинамического сопротивления в процессе фильтрации газа появляется необходимость учащения импульсной регенерации, что влечет за собой увеличение расхода чистого воздуха. Что бы минимизировать число импульсных очисток, и связанный с ними расход воздуха, необходимо использование фильтрующих элементов, характеризующихся низким начальным аэродинамическим сопротивлением.

Прочность элементов должна позволять производить с ними операции по транспортировке и монтажу. Транспортировочную и монтажную прочность волокнистых элементов обеспечивают органические связующие вещества [33,38]. Следовательно, для сохранения наличия органического связующего, высокотемпературная обработка ФЭ перед поставкой потребителю не целесообразна. Кроме того, устранение стадии высокотемпературной обработки приведет к сокращению энергозатрат, которые ушли бы на процесс обжига.

Преимущественно волокнистые фильтрующие элементы изготавливаются на основе алюмосиликатных волокон [34]. Пыль волокна может оказывать вредное воздействие на дыхательные пути и кожные покровы человека [48]. Следовательно, все волокна, составляющие каркас ФЭ должны быть прочно связаны между собой связующим, для устранения возможности захвата пыли волокон с объема ФЭ потоком воздуха при очистке, или выделения пыли при транспортировке и монтаже изделий. Фиксация частиц в теле фильтрующего элемента по толщине стенки, как уже говорилось, достигается за счет правильно подобранного высокотемпературного связующего и способа сушки изделий. Кроме того, так как ФЭ на основе высокотемпературных волокон изготавливаются по безобжиговой технологии [38], недопустимо использование сырьевых компонентов, а именно органических связующих, при термообработке которых в воздух будут выделяться опасные для человеческого здоровья продукты горения.

Таким образом, можно составить список требований, которым должны соответствовать фильтрующие элементы на основе высокотемпературных волокон: высокая эффективность пылеулавливания; низкое и равномерное дифференциальное давление (аэродинамическое сопротивление); длительный срок эксплуатации при температурах до 900 °С; стойкость к термоударам; устойчивость к воздействию кислот и щелочей (продолжительная работа в агрессивных средах); возможность изготовления по безобжиговой технологии; безопасность для здоровья. Для того, что бы ФЭ соответствовал предъявляемым свойствам, как уже было указано ранее, необходимо правильно подобрать волокна, составляющие каркас ФЭ, органическое и высокотемпературные связующие, а также обеспечить их равномерное распределение в структуре ФЭ.

### **1.1.3 Возможные области применения фильтрующих элементов на основе минеральных волокон**

Как уже было описано ранее, ФЭ на основе оксидсодержащих высокотемпературных волокон обладают превосходными теплофизическими свойствами и стойкостью к агрессивным средам. Высокопористая структура позволяет проводить очистку промышленных газов от пыли и прочих загрязнителей с эффективностью свыше 99% [38]. Возможности применения волокнистых фильтрующих элементов охватывает различные области промышленности: утилизация отходов [14,15]; металлургия [12,35]; стекловаренная [9,10] и цементная промышленности [8,13] и пр. [33, 36].

Производство стекла – энергоемкий процесс, связанный с большим объемом выбросов во время подготовки, обработки и использования сырья. Основным этапом производства является - варка сырья в стеклоплавильной печи, при высоких температурах (1150-1500 °С) [9,10].

Отработанные газы на выходе состоят из продуктов сжигания топлива, которые связаны с химическими реакциями, протекающими в стеклоплавильной печи. Химическими загрязняющими веществами в производстве стекла преимущественно являются: оксиды серы и азота, в редких случаях монооксид углерода (свидетельствующий о нарушении технологии сжигания топлива), диоксид углерода, а также выбросы тяжелых металлов [9, 10].

Существенной проблемой цементного производства являются газообразные выделения от системы печей, выбрасываемые в атмосферу. В основном эти газы состоят из частиц пыли, оксида азота и диоксида серы. Другие менее вредные соединения – аммиак, хлороводород, и тяжелые металлы. Сера, содержащаяся в сырье в виде сульфидов, легко улетучивается при низких температурах от 400 до 600 °С, что может привести к значительным испарениям через дымовые трубы [8]. В составе выбросов помимо пыли присутствуют оксиды азота, серы и углерода, предельные углеводороды, фториды и фтористые соединения, металлы и их соединения: Ва, Ве, As, Ni, Ca, Fe, Hg, Cu, Ag и другие, в том числе и шестивалентный хром [8, 13].

Процессы черной металлургии тоже характеризуются формированием большого количества отходов. На 1 тонну выплавляемой стали в печах переменного тока образуется около 30 кг пыли. Мировые запасы пыли, с учетом производительности сталеплавильных заводов, составляют 5,6 млрд. т. Выбрасываемая пыль на 80% состоит из частиц размером менее 1 мкм. Столь малый размер пыли затрудняет процесс пылеочистки, так как большинство используемых систем не способны обеспечить эффективное улавливание частицы субмикронного размера. Также в составы выделяемых в металлургии газов входят различные токсичные растворимые в воде вещества, такие как цианиды, радониды, Pb, Cd, AS, F [11], оксид хрома (VI) [12].

При сжигании бытовых отходов (пластиковых бутылок) в воздух выбрасываются оксид углерода, образующий фосген в присутствии хлора [14]. Труднорешаемой остается проблема очистки дымовых газов от диоксинов, фуранов, бензопиринов, оксидов азота [15].

## **1.2. Волокна, используемые для изготовления фильтрующих элементов.**

В химической технологии волокна и волокнистые материалы имеют большое значение. С современным уровнем развития техники появились возможности получать волокна из различных веществ и материалов, обеспечивая необходимый комплекс физико-химических характеристик для соответствующих сфер применения. Керамические волокна – это волокна с высокими эксплуатационными характеристиками для передовых технических применений в основном в областях, где требуется высокая термическая и химическая стойкость. Керамические волокна подразделяются на оксидные и неоксидные. Основную группу оксидных волокон представляют

волокна из оксидов алюминия, диоксида кремния, магния, кальция, диоксида циркония и их комбинаций [49-54]. Неоксидные керамические волокна представлены карбидкремниевыми [55], нитридкремниевыми [56] или волокнами из оксинитрида кремния [57]. Как карбидные, так и оксидные керамические волокна имеют свои преимущества и недостатки. Например, волокна SiC обладают высокой стойкостью к термическому удару, что делает их уникальным компонентом для производства композиционных материалов для авиакосмической отрасли и атомной энергетики [58]. Однако такие волокна резко теряют эксплуатационные характеристики из-за частичного окисления в интервале температур от 1100 до 1200 °С. Кроме того, их массовое применение ограничено высокой стоимостью ( $\approx 1000$  долларов США за кг) [58]. Волокна из диоксида циркония выделяют как наиболее перспективный материал для применения в окислительной среде при высоких температурах. Интерес к данному материалу обусловлен его превосходными свойствами: высокой температурой плавления  $\sim 2700$  °С, низкой теплопроводностью, высокими механической прочностью и износостойкостью, биологической инертностью, высокой химической стойкостью и пр. [59,60]. Однако в мире не так много производителей данного типа волокон [34], в виду чего возникают проблемы в их приобретении. Поэтому в данной работе будут рассмотрены наиболее доступные оксидные минеральные волокна.

### **1.2.1. Алюмосиликатные волокна**

Среди прочих оксидных волокон, алюмосиликатные волокна, по тоннажу производства, занимают первое место. Традиционно волокна на основе SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изготавливают путем расплава сырьевых материалов при температуре 2000 °С с дальнейшим вытягиванием волокон различными способами [61-63].

В процессе формования волокон высокотемпературным методом образуется большое количество брака из капель расплава, застывших в виде сфер. Наличие так называемого «королька», содержание которого может достигать до 50%, негативно сказывается на теплофизических свойствах волокнистых изделий [64, 65], а также на процессе их изготовления.

В последнее время набирает обороты метод, заключающийся в получения волокон, прядением из коллоидных неорганических прекурсоров (золь-гель метод), с последующей термической обработкой сырьевых волокон, которая включает сушку и пиролиз [66-70].

Полученные золь-гель методом волокна, как правило, характеризуются однородностью поверхности, к тому же, устраняется такая проблема, как наличие «королька». Однако сам процесс изготовления осложняется добавочными стадиями сушки и пиролиза. На данный момент формование волокон по золь-гель технологии не столь распространено. Преимущественно

производители волокон все также придерживаются традиционного высокотемпературного метода [20]. Выпускаемые промышленностью волокнистые материалы в виде рулона, ваты и матов содержат замасливатели – вещества, позволяющее волокнам при укладке на конвейере после выхода из распылительного устройства скользить при соприкосновении друг с другом. Замасливатель покрывает волокна тончайшим слоем. Это предотвращает деформацию волокна при его получении и облегчает формирование на конвейере. Покрытые замасливателем волокна не смачиваются большинством связующих. В результате волокна оказываются несвязанными, а связка распределяется хаотично и не выполняет функцию упрочнителя [71, 72]. В связи с чем, при работе с данными волокнами, их необходимо «освободить» от замасливателя, путем прокаливания при температуре выгорания замасливателя.

Некоторые производители, такие как АО «Сухоложский огнеупорный завод» предлагают в своей номенклатуре термообработанные волокна [34]. Но зачастую, волокна, представленные на рынке, не проходят процесса термообработки, и проведение данной процедуры остается за потребителем. Следовательно, подготовка волокна включает в себя термическую обработку волокон перед их использованием. Она необходима для удаления гидрофобного смачивателя с поверхности волокон. Процесс термообработки влияет на структурные и прочностные свойства волокон. В работах [73-75] описывается влияние высокотемпературной обработки на фазовые превращения, структурные изменения и механическую прочность волокон. В зависимости от используемых волокон, исходные прочности на разрыв данного материала в различных исследованиях рознились от 1,8 до 2,0 ГПа. В работе [73] после термообработки при температурах 800, 1200 и 1400 °С прочность волокон на разрыв снижалась до 1,78 МПа, 1,02 и 0,52 ГПа соответственно. Значительное снижение прочности авторы объясняют протеканием фазовой реакции, в результате которой образуется муллитовая фаза ромбической структуры. Наблюдалось значительное увеличение размера зерен вновь образовавшегося муллита при более высоких температурах. Как фазовый переход, так и размер зерна привели к образованию большего количества дефектов в микроструктуре, что существенно повлияло на механические свойства волокна. В статье [75] изучено влияние фазового превращения на эволюцию микроструктуры и механические свойства алюмосиликатных волокон в диапазоне температур от 1100 до 1300 °С. В таком узком диапазоне температур микроструктура и механические свойства претерпели большие изменения. Температура фазового превращения оксида алюминия начиналась ниже 1100 °С. При температуре 1150 °С выделяли две основные фазы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Стабильная фаза  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  формировалась при температуре 1200 °С. По мере того, как происходила реакция образования фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , прочность волокон на растяжение увеличивалась с повышением температуры. В частности, нити характеризовались наибольшей прочностью при разрыве  $1,98 \pm 0,17$  ГПа при 1150

°С. После 1200 °С протекает реакция образования фазы муллита с кристаллизацией орторомбической сингонии. Плотность поверхностных дефектов быстро увеличивалась, что приводит к резкому снижению прочности до  $1,01 \pm 0,15$  ГПа. Предел прочности значительно уменьшается до  $0,64 \pm 0,14$  ГПа при температуре 1300 °С.

Исходя из анализа литературных данных, фазовые переходы, оказывающие значительное влияние на снижение прочности при разрыве волокон начинаются при температуре термообработки выше 1000 °С. Температура эксплуатации ФЭ составляет 900 °С, следовательно, воздействие температуры на прочностные характеристики и эксплуатационные свойства ФЭ будет незначительным. Но, для устранения даже незначительного воздействия исходные волокон рекомендуется прокалить перед изготовлением ФЭ для удаления замазливателя.

Алюмосиликатные волокна, обладают низкой теплопроводностью и теплоемкостью, высоким сопротивлением к тепловому удару и низкой плотностью [76,77]. В зависимости от химического состава максимальная температура конечного использования волокон может достигать 1250 °С [76]. Данный тип волокон отличается высокой химической устойчивостью к воздействию различных углеводородов, гидроксила аммония, соляной, азотной и серной кислот. Материалы из алюмосиликатных волокон эффективно работают в условиях высокой влажности, в агрессивных средах, при повышенной радиации [78]. Известными в мире производителями фильтрующих элементов на основе алюмосиликатных волокон являются: корпорация Unifrax [34], Glosfume [34], компания RATH выпускает фильтрующие элементы, в том числе с каталитической пропиткой [34]. Алюмосиликатные волокна и теплоизоляционные изделия из них производятся рядом отечественных и зарубежных компаний. В России самым известным производителем алюмосиликатных волокон являются АО «Сухоложский огнеупорный завод» [34] и ООО «Белоярская фабрика асбокартонных изделий» [34]. За рубежом алюмосиликатные волокна и изделия на их основе производят компания RATH [34], корпорация Unifrax [34], 3M™ Nextel™ [34], в Китае Luyang Energy – SavingMaterials Co [34].

### **1.2.2. Алюмооксидные волокна**

Волокно из оксида алюминия представляет собой неорганическое волокно, основным компонентом которого является  $Al_2O_3$ , а также небольшое количество  $SiO_2$ ,  $MgO$  и пр. [79]. Алюмооксидное волокно обладает исключительной термической стойкостью, чрезвычайно низкой теплопроводностью и превосходной химической стабильностью [64, 80, 81]. Поскольку высокая температура плавления оксида алюминия (2044 °С) и низкая вязкость расплава исключают получение волокон высокотемпературным способом [64], данные волокна производят посредством золь-гель метода [64, 79-82]. Компания Rath производит алюмооксидные волокна с

содержанием оксида алюминия от 72 до 90% [34]. Волокна фирмы Unifrax на основе оксида алюминия производятся с помощью процесса экструзии из раствора. По заявлению производителей, этот метод позволяет получить алюмооксидные волокна с высочайшим уровнем чистоты и минимально возможным уровнем содержания неволоконистых включений, а также контролировать диаметр волокна со средним значением около 3 мкм [34]. В Китае компания LuYang производит алюмосиликатные волокна с массовой долей оксида алюминия 71 – 73% и рабочей температурой до 1600°C [34].

Температурная обработка данных волокон с целью избавления органического замасливателя не нужна, ввиду его отсутствия при получения волокон золь-гель методом [79-82]. Однако волокна подвергаются высокотемпературному воздействию в процессе эксплуатации изделий, изготовленных на их основе.

В литературе [83] также приведены результаты изучения влияния высокотемпературной обработки на прочность при разрыве волокон. Согласно исследованиям, предел прочности при разрыве для данного типа волокон сохраняется при обработке ниже 1200 °С и составляет 1,2 ГПа , но при нагреве свыше 1200°C прочность уменьшается до 0,72 МПа [38]. Авторы [83] резюмируют, что алюмооксидные волокна можно использовать после обработки при температурах ниже 1200 °С. Однако для обеспечения максимальной прочности волокон в интервале температур 1000-1200 °С необходима стабилизация аморфной фазы [83].

Рабочая температура термоизоляционных материалов на основе оксида алюминия (1600 °С) значительно выше, чем материалов на основе алюмосиликатных волокон (1200 °С). Однако теплоизоляционные материалы в основном находятся в статическом состоянии и не испытывают разрушающих нагрузок, в отличие от газовых фильтров. Волокна, входящие в состав элемента подвергаются разрывающей нагрузке в процессе фильтрации, и в процессе импульсной регенерации. Прочность алюмооксидных волокон после термообработки при 1200 °С, исходя из исследований, снижается до 0,72 ГПа. Данное значение прочности уступает значению прочности алюмосиликатного волокна после термообработки при той же температуре (1,01 ГПа) [75].

В литературе известно не так много примеров изготовления фильтрующих элементов на основе алюмооксидных волокон. В патенте [84] в перечне волокон, которые возможно использовать для изготовления газовых фильтров приводятся алюмооксидные волокна, но в описание изготовления фильтрующих элементов указаны алюмосиликатные волокна, а также биорастворимые волокна на основе систем CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> и MgO-SiO<sub>2</sub>. Низкий уровень

использования алюмооксидных волокон в качестве материалов для изготовления ФЭ обусловлен их дороговизной низкой коммерческой доступностью [34].

### **1.2.3. Биорастворимые волокна**

Традиционные тугоплавкие керамические волокна системы  $Al_2O_3-SiO_2$  потенциально опасны для здоровья, если они попадают в легкие человека [48]. Для исключения и уменьшения неблагоприятного воздействия на здоровье человека, разработаны волокна из силикатов щелочноземельных металлов с высокой растворимостью в жидкостях легких человеческого тела [51]. Как правило, составы волокон включают системы  $CaO-MgO-SiO_2$  [52],  $MgO-SiO_2$  [51] или  $CaO-SiO_2$  [53] и производятся по технологии, используемой в производстве тугоплавких керамических волокон, а именно плавление шихты с последующей формовкой волокон выдуванием [54]. Известны методы получения биорастворимых волокон по золь – гель технологии с формованием волокон электропрядением [54,85,86].

Биорастворимые волокна обладают хорошими температурными характеристиками. В зависимости от состава температура применения данного класса волокон от 1000 до 1260°C или выше [87]. В мире не так много производителей биорастворимых волокон: Unifrax [34], компания Rath [34] и Luyang Energy – SavingMaterials Co [34]. Следовательно, появляются проблемы легкодоступности данного сырья, что значительно осложнит производство фильтрующих элементов. В добавок, биорастворимые волокна характеризуются низкой химической стойкостью [88], следовательно изделие, изготовленное на их основе, не будет пригодно для работы в агрессивных средах.

### **1.3. Неорганические связующие, используемые в технологии изготовления фильтрующих элементов на основе минеральных волокон**

Роль связующего при изготовлении изделий из волокон заключается в придании заготовке транспортировочной и эксплуатационной прочности. Для этого используют временные технологические связующие, представленные в основном органическими материалами [88-96], и неорганические связующие [22, 34]. Неорганические вещества, выполняют роль высокотемпературных связующих. Они обеспечивают прочность волокнистого каркаса после воздействия высоких температур и в процессе эксплуатации изделия, за счет связывания волокон в местах их переплетения. Помимо воздействия высоких температур, фильтры на основе минеральных волокон, подвергаются импульсному удару, разрывной нагрузке под действием слоя налипшей пыли и ее абразивному воздействию. Физико-механические и теплофизические свойства фильтров будут обусловлены распределением связующего вещества в каркасе, его природой и взаимодействием с волокнами. В качестве связующих в технологии волокнистых

теплоизоляционных материалов в литературе приведены следующие: фосфатные [97-98], спекающая добавка карбид бора [100, 101] или легкоплавкие волокна [102-104]. Но наиболее применимы в качестве связующих для оксидсодержащих волокон коллоидные системы оксидов кремния [105-118], алюминия [119-129] или циркония [131-132].

### 1.3.1. Кремнезоль (коллоидный диоксид кремния, коллоидный кремнезем)

Кремнезоль называют стабильные дисперсии, состоящие из дискретных частиц аморфного кремнезема. Поскольку частицы оксида кремния стабилизируются посредством «сольватации» или «гидратации», кремнезоль считают гидрофильным. Такое определение исключает растворы поликремневых кислот, в которых полимерные молекулы нестабильны в виду своего малого размера.

Коллоидный кремнезем является динамической системой, следовательно, его частицы претерпевают изменения в течение времени своего существования. При этом кремнезем склонен к полимеризации и увеличению среднего размера своих частиц [106]. Энергия активации процесса гелеобразования также изменяется с увеличением концентрации частиц. В результате снижения числа противоионов, уменьшается плотность двойного электрического слоя (ДЭС), что приводит к росту энергии активации [106]. Энергия активации процесса гелеобразования достигает минимума в диапазоне pH 5,0 ÷ 6,5 [106, 108]. Данный минимум наблюдается вблизи изоэлектрической точки золя кремнезема и подтверждает снижение потенциального энергетического барьера при взаимодействии частиц золя оксида кремния в данных условиях pH. Процесс перевода золя в гель является одной из стадий золь-гель метода получения материалов. Гель из золя получают за счет дестабилизации последнего, обычно путем изменения pH коллоидного раствора. При образовании геля происходит пространственное структурирование и фиксация коллоидных частиц, раствор теряет текучесть. Процесс перехода золя в гель можно описать так же, как и для жидкого стекла [108]. Процесс заключается в совместном связывании частиц золя, и последующем формировании трехмерных пространственных сеток из связанных между собой коллоидных частиц (рис.1.4).

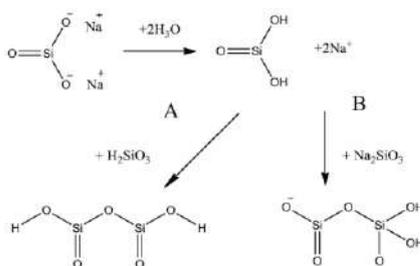


Рис. 1.4. Подкисление молекулы силиката натрия с получением кремниевой кислоты и реакции с другой молекулой (А) кремниевой кислоты или (В) силиката натрия [108].

Продолжительность перехода из золя в гель определяется условиями процесса и может составлять от нескольких секунд до многих месяцев [108, 109]. В процессе сушки геля жидкость, заполняющая пространство между частицами, удаляется, сырой гель претерпевает огромную усадку и приобретает свойства твердого тела. На рисунке 1.5 приведена схема, иллюстрирующая эволюцию структуры материала на различных стадиях золь-гель синтеза.

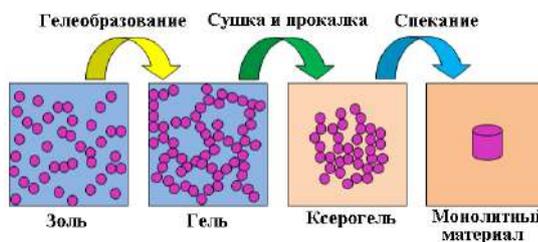


Рис. 1.5. Схема, иллюстрирующая эволюцию материала в процессе золь-гель синтеза [108].

Процесс перехода золя в гель довольно сложен. Допускается, что при столкновении частиц может происходить их адгезия. В случае частиц кремнезема есть основание предполагать, что их сцепление происходит через образование связей Si-O-Si (рис. 1.6). Золи, состоящие из определенных сферических частиц, наименее быстро образуют гель при pH - 2, и этот процесс можно ускорить при низких значениях pH фторид-ионами. Когда частицы кремнезема сталкиваются друг с другом, то имеющиеся на их поверхности нейтральные группы  $\equiv\text{SiOH}$  и ионизированные группы  $\equiv\text{SiO}^-$  взаимно конденсируются с образованием связей Si-O-Si. Это осуществляется посредством того же самого механизма, что и при полимеризации кремнезема из разновидностей с низкими молекулярными массами. Присутствие мономера  $\text{Si}(\text{OH})_4$  в точке контакта соударяющихся частиц может стимулировать формирование первоначальной силоксановой связи. Растворимость кремнезема при отрицательных значениях радиуса кривизны будет меньше, чем растворимость массивного кремнезема. При соприкосновении двух сферических частиц кремнезема в точке контакта будет существовать бесконечно малый отрицательный радиус кривизны, и растворимость в ней будет равна нулю. Следовательно, мономерный кремнезем будет немедленно осаждаться около такой точки [110].

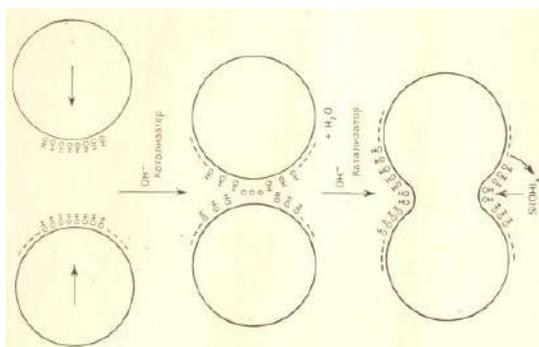


Рис. 1.6. Образование связей между частицами кремнезема [110].

В качестве связующего коллоидный диоксид кремния используется для изготовления керамики на основе минеральных волокон. Кремнезоль представлен на рынке широкой номенклатурой. Одной из главных характеристик данного продукта является концентрация диоксида кремния в коллоиде. Влияние количества, вводимого связующего, и его концентрации на свойства керамических волокнистых материалов описано в литературе [104, 111-118]. Так, например, волокнистая керамика на основе алюмооксидных волокон с использованием кремнезема в качестве высокотемпературного связующего была изготовлена в работе [104]. Заготовка, полученная вакуумной инфльтрацией суспензии, содержащей волокно и связующее, была высушена и термообработанная в диапазоне температур от 1100 до 1500 °С. Была изучена микроструктура полученного материала, и сделаны выводы о влиянии содержания связующего на фиксацию волокон в каркасе связующим и свойства изделия. При недостатке кремнезоля волокна были скреплены между собой за счет контактов сплавления друг с другом, с увеличением концентрации связующего, контакты сплетения волокон все больше скреплялись кремнеземом (рис. 1.7). А при избытке связующего кремнезем скапливался в поровых каналах каркаса волокон. При увеличении концентрации кремнезоля от 0 мас. % до 22,5 мас. %, пористость уменьшилась с 91,80 % до 82,70 % плотность увеличилась с 0,26 г/см<sup>3</sup> до 0,48 г/см<sup>3</sup>. Прочность изделия на сжатие также увеличивалась при увеличении количества связующего от 0,08 МПа до 1,33 МПа.

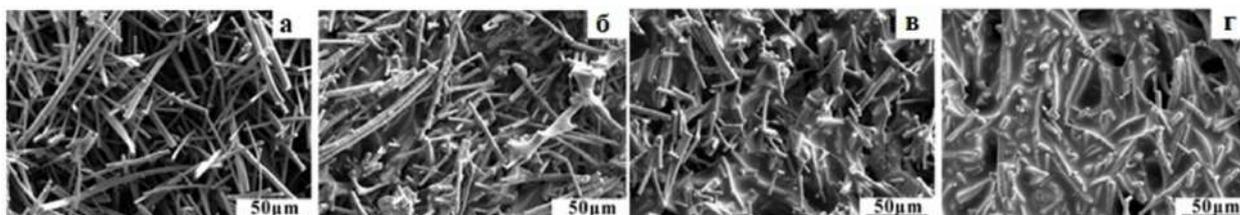


Рис. 1.7. Микроструктура изделий, полученных из суспензий с разной концентрацией связующего кремнезоля [104]:

а – 0 мас.%; б – 7,5 мас.%; в – 15 мас.%; г – 22,5 мас.%

В работе [112] заготовку волокнистого материала готовили методом фильтрования из суспензии, содержащей поликристаллические муллитовые волокна, кремнезоль и крахмал, который играл как роль временного технологического связующего, так и порообразователя. Полученную заготовку термообрабатывали при температуре 1400 °С. Как и в предыдущей работе, недостаток связующего приводил к образованию несвязанного каркаса волокон, а при избытке связующего кремнезем занимал поровое пространство. Авторы сообщают, что при 40% содержании кремнезоля в суспензии структура волокнистого материала напоминала муллитовую керамику, армированную волокнами (рис. 1.8).

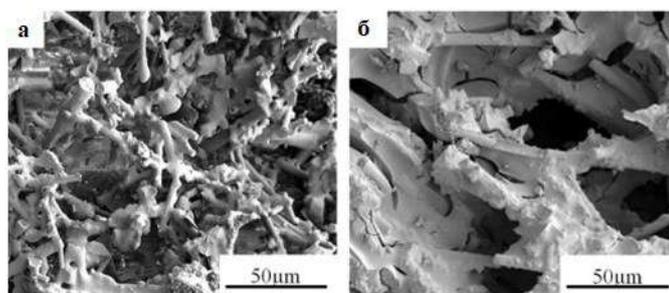


Рис. 1.8. Микроструктура образцов керамики из муллитовых волокон, спеченных при 1400 °С при содержании кремнезема [112]:

а – 30 мас.%; б – 40 мас.%.

Керамика на основе поликристаллических муллитовых волокон с использованием коллоидного диоксида кремния была получена в работе [114]. Волокнистый каркас получен методом фильтрования, с дальнейшей пропиткой связующим. Свежеприготовленный золь оксида кремния смешивали с борной кислотой для образования стеклофазы в контактах связующего с волокном, в процессе термообработки образцов при 1200-1300 °С. В полученном каркасе сплавленное связующее покрывало места переплетения волокон, и не находилось в пространстве между ними. Пористость полученного образца составляла 83 %. Авторы сообщают о высокой степени эластичности полученного материала, за счет образования структуры из сшитых волокон. Таким образом, материал может служить хорошим уплотнителем. Схожая работа по применению комбинированного связующего кремнезоля и борной кислоты проводилась в работе [115]. Результаты данной работы аналогичны предыдущим. Подтверждается образование эластичного трехмерного каркаса волокон, связанных стеклофазой в точках пересечения. В работе [116] керамика на основе муллитовых волокон была получена с использованием связующего золя  $\text{SiO}_2\text{--AlPO}_4$ . Свойства данной керамики сравнивали со свойствами материала, полученного с использованием связующего золя  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ . Волокнистая керамика на связке  $\text{SiO}_2\text{--AlPO}_4$  имеет меньшую плотности (0,560 – 0,595 г/см<sup>3</sup>), меньшую теплопроводность (0,157 – 0,165 Вт/мК), высокую упругость при отскоке (77 – 90 %) и высокий уровень прочности на сжатие (1,1 – 2,1 МПа). Стоит отметить, что данный тип связующего целесообразно использовать при получении мягких эластичных материалов, при изготовлении жестких каркасов, таких как у ФЭ, данное связующее не применимо.

Золь оксида кремния в качестве связующего использовали в работе [117] для изготовления по безобжиговой технологии волокнистой теплоизоляционной керамики с покрытием. Теплоизоляционный материал на основе муллитовых волокон, являющийся подложкой, пропитывали суспензией, содержащей кремнезоль, высокодисперсные порошки оксида алюминия, карбидов молибдена и карбида кремния. В ходе работы были изготовлены изделия с компактной

структурой, в которой все частицы покрытия равномерно связаны кремнеземом. Частицы кремнезема также связывали волокна в подложке, но наблюдалось скопление частиц микрокремнезема у поверхности изделия (рис. 1.9.,а), что говорит о миграции связующего. На поверхности покрытия существуют микротрещины (рис. 1.9.,б).

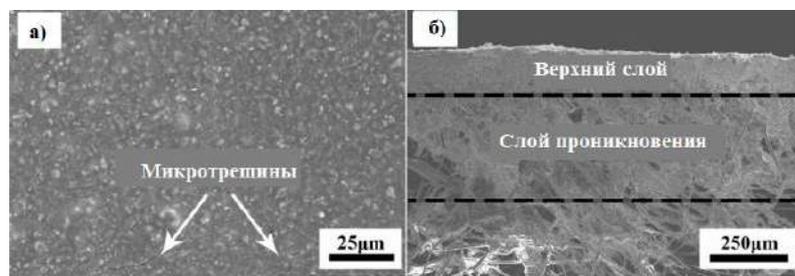


Рис. 1.9. СЭМ-изображения образца с нанесенным покрытием [117]:

а – поверхности; б – сечения.

Мембраны для высокотемпературной очистки газов, с применением кремнезоля в качестве связующего, изготавливали в работе [118]. Образцы формовали вакуумной фильтрацией из суспензии, содержащей смесь волокон и свежеприготовленного кремнезоля. В данной работе авторы не стремились добиться равномерного распределения связующего по толщине стенки мембраны. Процесс миграции обеспечивает выполнение задачи авторов – получение двухслойной керамики, состоящей из поддерживающего тела (каркаса муллитовых волокон, скрепленных небольшим количеством связующего) и фильтрующего слоя (оксид кремния, армированный муллитовыми волокнами) (рис. 1.11).

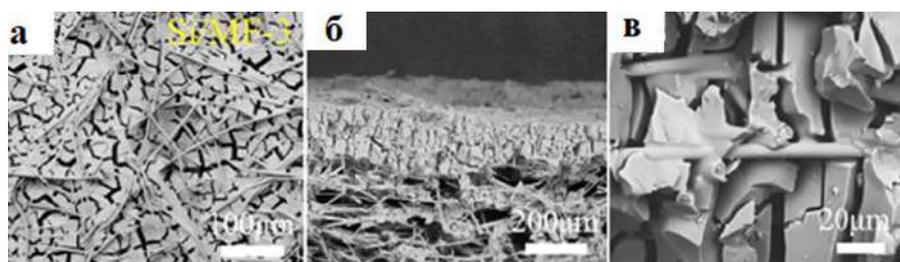


Рис. 1.11. Микроструктура композитной мембраны Si/MF с различным массовым соотношением Si-sol/MF [118]:

а – поверхности; б – участка излома; в – поверхностных микротрещин до спекания; г – – поверхностных микротрещин после спекания; д-е – поверхностных микротрещин до спекания участка излома фильтрующего слоя Si/MF.

По мнению авторов работы, такая структура наиболее эффективна для удаления пыли в процессе очистки газов. Полученный материал обладает низкими значениями перепада давления от 200 до 600 Па при скорости воздушного потока 1,1 м/с (66 м/ч). Как отмечают авторы, данные показатели достигаются за счет получения высокопроницаемой пористо-волоконистой подложки и

тонкого фильтрующего слоя. Однако прочность при сжатии полученной мембраны составляет всего 0,55 МПа. Что в сравнении с прочими исследованиями является довольно низким показателем. К тому же, как отмечалось в предыдущих разделах, тонкий фильтрующий слой может повредиться в процессе эксплуатации, что вызовет разрушение материала и нарушений процесса фильтрации.

### 1.3.2 Золь оксида алюминия

Алюмозоль представляет собой водный коллоидный раствор оксида алюминия с размерами частиц 80–200 нм, который, при нанесении на поверхность и последующей сушке и прокалке, образует стекловидную пленку, покрывающую всю поверхность материала [119, 120]. Алюмозоль обладает свойствами тиксотропии – при длительном стоянии застудневает и после механического перемешивания возвращается в исходное состояние. В связи с тем, что после прокалки алюмозоля получается весьма пористый оксид алюминия, его можно использовать для развития поверхности носителей катализаторов и адсорбентов. При разработке технологии создания материалов с использованием алюмозолей важно знать температуры фазовых переходов оксида алюминия при прокалке. Производители продукта сообщают, что для получения фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  алюмозоль достаточно прокалить в интервале температур 500-600 °С [120], но авторы работы [119], в ходе проведения термографических исследований определили, что в данном интервале температур формируется преимущественно метастабильная  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фаза, что подтверждает данные представленные в работе [121].

Авторы работы [122] при описании фазовых переходов, связанных с термообработкой алюмозоля для получения наноматериалов из растворимых соединений алюминия, рассматривают фазовую диаграмму системы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ – $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1.11). При описании процесса дегидротации псевдобемита авторы опровергают предположение о возможности формирования  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при термообработке алюмозолей при 500 – 600 °С.

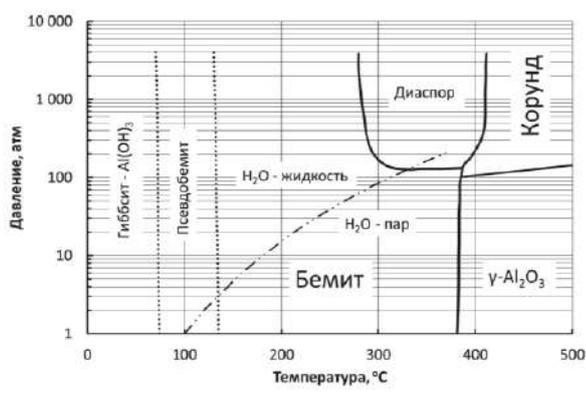


Рис. 1.11. Фазовая диаграмма равновесия в системе  $\text{Al}(\text{OH})_3$ – $\text{H}_2\text{O}$  [122].

После высыхания алюмозоль образует твердую массу, но при добавлении воды и механическом перемешивании вновь образует коллоидную систему [120]. Коллоидная система в данном случае, вероятно, образуется в процессе пептизации. Данный процесс используется как один из способов для получения алюмозолей методом осаждения [123]. Пептизация – это обратный коагуляции процесс, то есть обратный произвольный распад агрегатов, образованных скоплением слипшихся коллоидных частиц на агрегаты меньших размеров или отдельные первичные частицы. При пептизации не происходит изменения степени дисперсности частиц, наблюдается только их разрыхление. Вокруг коллоидных частиц образуются двойные электрические слои или сольватные оболочки, силы сцепления частиц подавляются, и они равномерно распределяются по всему объему жидкости [123]. Мицеллы алюмозоля не образуют прочных нерастворимых агрегатов при коагуляции в отличие от кремнезоля. Как сказано ранее, при высыхании кремнезоля высыхание образуется прочные трехмерные кремнекислородные каркасы [108]. При коагуляции коллоидного оксида алюминия прочной сетки не образуется в виду нестабильности алюмокислородных тетраэдров и нарушения плотности упаковки за счет вкрапления гидроксильных групп [122]. Из-за чего при пептизации частицы с легкостью дезагрегируются. Данное свойство связующего является препятствием для использования его в технологии изготовления фильтрующего элемента на основе минеральных волокон [92, 124]. Коллоидный оксид алюминия в качестве связующего используют в технологии изготовления огнеупоров материалов [125-127], и в технологии изготовления волокнистых теплоизоляционных материалов [77,78,128].

Высокопористая керамика со структурой птичьего гнезда (3D) на основе муллитовых волокон была изготовлена в работе [128]. Алюмозоль с концентрацией частиц 25% использовали в качестве высокотемпературного связующего. Связующее вводили в каркас волокон посредством вакуумной пропитки. После сушки заготовку керамики обжигали при 1550 °С. На рисунке 1.13 приведены СЭМ-изображения волокнистой керамики. Соседние волокна связаны друг с другом окружающими неорганическими частицами в точке пересечения, поры равномерно распределены по образцу. После однократной пропитки значения прочности материала при сжатии достигали 1,03 МПа. Причиной низкой прочности материала является слабая связь между волокном и связующим (рис. 1.12.,а). Для увеличения прочности материала при сжатии авторы работы используют циклическую пропитку, что также влияет на плотность и пористость материала.

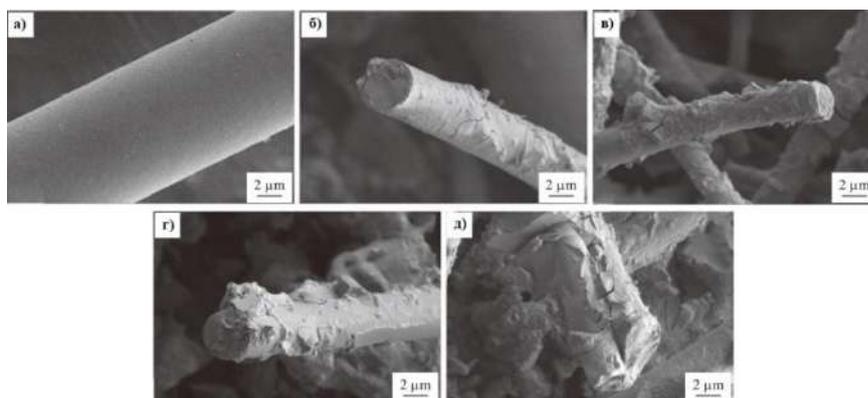


Рис. 1.12. СЭМ-изображения образцов [128]:

а – до пропитки; б-д – после пропитки одно-, двух-, трех- и четырехкратной соответственно.

Алюмозоль использовали в работе [129] для получения связанной муллитоволокнистой керамики с высокой пористостью методом литья водного геля. Из волокон была создана структура птичьего гнезда с трехмерным ретикулярным скелетом, обеспечивающая определенную механическую прочность. В зависимости от содержания муллитового волокна полученная керамика обладала пористостью от 66,9 до 78,6 %, плотностью от 0,70 до 1,17 г/см<sup>3</sup>, теплопроводностью от 0,236 Вт/мК до 0,479 Вт/мК и относительно высокой прочностью на сжатие 0,80–2,78 МПа. С увеличением количества муллитового волокна увеличивалась кажущаяся пористость, уменьшалась насыпная плотность и теплопроводность. При доле муллитовых волокон 67 % керамика имела максимальную пористость 78,6 %, минимальную теплопроводность 0,236 Вт/мК и относительно высокую прочность на сжатие 1,12 МПа. Керамика, полученная в данной работе, по мнению авторов полностью соответствует требованиям, применимым к теплоизоляционным материалам.

В патенте [130] сообщается об изготовлении фильтрующего элемента на основе огнеупорных керамических волокон с применением алюмозоля, в качестве одного из возможных связующих. Фильтрующий элемент изготавливали методом вакуумного формования из суспензии, содержащей смесь волокон. Сформованную заготовку пропитывали алюмозолем и после сушки обжигали в интервале температур от 926 до 1260 °С. Таким образом, волокна были связаны воедино и полученный фильтрующий элемент мог работать при температурах до 870 °С. В патенте [84] алюмозоль также предлагается как один из вариантов связующего для изготовления фильтрующего элемента на основе неорганического волокна, но в основном в качестве связующего рассматривается кремнезоль.

### 1.3.3 Золь диоксида циркония.

Еще один из представителей коллоидных систем оксидов металлов, используемый в качестве связующего при изготовлении керамики на основе высокотемпературных волокон, это

золь диоксида циркония. Гидрозоль диоксида циркония обладает хорошей агрегативной устойчивостью по отношению к однозарядным ионам. Коагуляция золя не наблюдается даже при использовании насыщенных растворов различных электролитов. Уникальная агрегационная устойчивость золя диоксида циркония указывает на наличие на поверхности частиц мощного гидратного слоя, который обуславливает адсорбционно-сольватный фактор. Гидратный слой может формироваться на поверхности частиц  $ZrO_2$  за счет образования водородных связей между молекулами воды и кислородом, и оксо-связей оксида, между молекулами воды и поверхностными гидроксильными группами. А также за счет гидратации поверхности катионов циркония. Особенностью золя диоксида циркония, как и алюмозоля, является то, что гель, образующийся при полном упаривании золя при температуре  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , обладает способностью к самопроизвольному диспергированию. Иными словами, при внесении его в воду снова образуется золь любой желаемой концентрации [131].

Золь диоксида циркония в качестве высокотемпературного связующего использовали в работе [132]. Муллитовая волокнистая керамика была получена вакуумной формовкой, свежеприготовленное связующее вводили в каркас волокон методом вакуумной пропитки. После сушки заготовки обжигали при  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В данной работе время пропитки являлось важнейшим параметром, влияющим на микроструктуру и свойства образцов, так как от времени пропитки зависела толщина слоя связующего на поверхности волокон и содержание неорганических частиц в образцах. Волокна накладывались друг на друга, образуя трехмерную каркасную структуру, наподобие птичьего гнезда (рис. 1.13), а поры образовывались волокнами и неорганическим связующим.

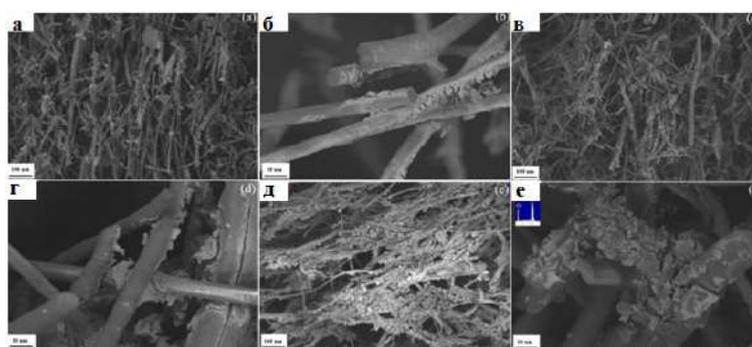


Рис. 1.13. СЭМ-изображения поверхности излома образцов, спеченных при  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , с разным временем пропитки [132]:  
а, б – 30 с; в, г – 60 с; д, е – 90 с.

В образцах с наименьшим временем пропитки количество волокна превосходило содержание неорганических частиц связующего (рис. 1.14. а, б). В теле можно наблюдать

множество крупных пор, между беспорядочно расположенными волокнами. С увеличением времени пропитки, содержание частиц неорганического связующего увеличивается, а микроструктура становится более компактной (рис. 2.18., в, г). Толщина покрытия на поверхности волокон увеличивается, прочность соединения возрастает, а количество и размер пор резко уменьшаются, что свидетельствует об уменьшении кажущейся пористости.

#### 1.4 Органические связки

Органические связующие выполняют роль временной технологической связки [89-96], а также, обеспечивают транспортировочную и монтажную прочность фильтрующего элемента [38], и в некоторых случаях способствуют адгезии неорганического связующего на поверхности волокна [94]. Органические связки вводятся на стадии приготовления суспензии и удаляются в процессе эксплуатации при прогреве фильтрационной установки в интервале температур 250-600 °С с образованием газообразных продуктов [89]. В качестве органических связующих в технологии различных волокнистых материалов используют стиролакриловые эмульсии [89], агары [90], полиакриловые дисперсии [91], полиакриламид [67, 69], катионные крахмалы [38, 80, 92, 94, 101, 112].

Стиролакриловые эмульсии, полиакриловые дисперсии используют для изготовления гибких эластичных волокнистых изделий [89-92]. При изготовлении фильтрующего элемента необходимо получить жесткий каркас, который будет сохранять транспортировочную и эксплуатационную прочность. Полиакриламиды не способствуют связыванию волокон неорганическим связующим [96] и уменьшению миграции последнего. Наиболее подходящим связующим, для получения желаемого эффекта, является катионный крахмал.

Крахмал как природный полимер вызвал значительный интерес и в настоящее время используется во многих отраслях промышленности. Это связано с его возобновляемостью, биоразлагаемостью и когезионными пленкообразующими свойствами. Кроме того, гидроксильные (-ОН) группы, связанные с ангидроглюкозными звеньями, обеспечивают несколько возможностей модификации. Эти особенности привели к расширению возможностей его использования в нескольких передовых функциональных материалах [92, 93]. Самое главное, с промышленной точки зрения, он намного дешевле других полимерных материалов. Крахмал используют не только для пищевых целей, но и в текстильной, клеевой промышленности, бумагоделательной, косметической. Катионно-модифицированный крахмал широко используется для улучшения растворимости в воде за счет регулирования поверхностного заряда частиц в водных растворах, в качестве целлюлозного клея в бумажной промышленности или адсорбента для очистки промышленных сточных вод благодаря своим водорастворимым характеристикам [93]. В качестве

связующих крахмал используют при изготовлении волокнистой керамики на основе смеси кремниевых и муллитовых волокон [80, 101], а также в качестве порообразователя [112].

Катионный крахмал также выполняет своего рода роль модификатора между алюмооксидными волокнами и частицами кремнезоля. Частицы кремнезема и волокна обладают отрицательным зарядом, следовательно, абсорбция силикатных частиц на волокнах не происходит [94]. Молекулы катионного крахмала, модифицированные четвертичными аммониевыми группами [95] или алкилкатионом [95], сохраняют положительный заряд в широком диапазоне pH. Они флокулируют на отрицательно заряженные волокна частицы кремнезоля (рис. 1.14). Данная система удерживания, состоящая из системы золь кремнезема и катионного крахмала, в литературе называется «системой микрочастиц» [95].

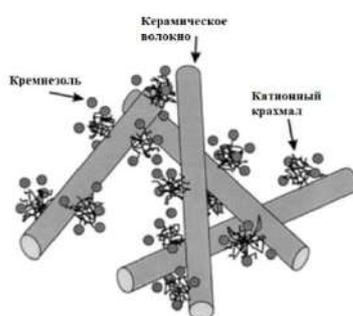


Рис. 1.14. Схематический рисунок флокуляции отрицательно заряженных волокон и частиц кремнезоля с катионным крахмалом [94].

Молекулы крахмала адсорбируются как на мелких частицах кремнезема, так и на длинных волокнах под действием электростатических сил, и образуются слабо связанные хлопья. Следует отметить, что и крахмал, и золь кремнезема выполняют двойные функции. Они являются компонентами системы удержания, помимо того, что являются очень эффективными связующими веществами. Молекулы крахмала придают продукту высокую «сырую» прочность примерно до 250 °C (при температуре около 300 °C крахмал выгорает), а кремнеземное связующее действует как высокотемпературное связующее (при эксплуатации элементов при температуре до 1000 °C). Сырая прочность очень важна, поскольку огнеупорные волокнистые изделия изготавливают, преимущественно, по безобжиговой технологии. Таким образом, сырая прочность определяет, насколько материал устойчив к манипуляциям, транспортировке и монтажу [94].

## 1.5 Способы уменьшения миграции связующего при сушке

### 1.5.1. Миграция связующего при конвективной сушке

Конвективная сушка представляет собой суммарный процесс тепло- и массообмена. Теплота передается материалу от сушильного агрегата за счет конвекции. Влажный материал нагревается, и влага под воздействием теплоты перемещается из глубины материала к его

поверхности. Затем влага испаряется с поверхности в сушильный агент и вместе с ним отводится из зоны сушки [133]. В непористых материалах, например в полимерах, молекулы воды разобщены и ее перенос происходит путем активированной молекулярной диффузии молекул воды через матрицу материала. В капиллярно-пористых материалах перенос влаги происходит в порах материала в жидкой и паровой фазах [134].

Скорость процесса сушки зависит от внутренней структуры материала, его теплофизических свойств, размеров, формы и состояния внешней поверхности. Кроме этого она зависит и от параметров сушильного агента - температуры, влагосодержания и скорости движения относительно материала. Интенсификация процесса конвективной сушки и ее продолжительность при соответствующем качестве изделий в производстве керамики во многом определяются внутренней капиллярно-пористой структурой изделий и их массопроводными свойствами [135].

В процессе сушки связующее диффундирует с водой на поверхность материала, что влияет на однородность керамики. Это означает, что частицы связующего, используемого при получении изделий из керамических волокон, могут диффундировать изнутри, а затем агрегировать на поверхности керамики на стадии сушки, что приводит к неравномерному распределению фазы связующего и формированию неравномерной структуры с твердой оболочкой и рыхлым центром. Следовательно, если поверхность данной волокнистой керамики разрушится в процессе использования, обнажится рыхлая сердцевина, что может привести к резкому снижению ее прочности и значительному ухудшению ее свойств [96, 136]. Таким образом, при изготовлении фильтрующих элементов необходимо подобрать способ устранения миграции связующего.

### **1.5.2. Устранение миграции с помощью реагентов**

Одним из способов устранения миграции связующего при сушке является использование реагентов, вступающих в реакцию полимеризации или коагуляции со связующим. Один из таких реагентов – катионный крахмал. О специфике его взаимодействия с коллоидным диоксидом кремния уже было упомянуто ранее. Использование катионного крахмала при изготовлении керамики на основе муллитовых волокон с целью снижения миграции описано в работе [96]. На этапе сушки гранулы катионного крахмала фиксировали золь кремнезема и предотвращали диффузию отрицательно заряженных мицелл с водой на керамическую поверхность в процессе влагопереноса. Кроме того, набухшие частицы крахмала крепко связывают волокнистый каркас, что способствует формированию превосходной трехмерной структуры.

Для определения эффективности влияния крахмала на диффузию связующего в процессе сушки, параллельно с изделиями из муллитовых волокон, также были изготовлены образцы керамики с использованием смеси полиакриламида и додецилбензолсульфоната натрия в качестве

временного связующего. Диффузию исследовали энергодисперсионной рентгеновской спектрометрией. Изучая содержание элемента кремния в типичной части волокнистой керамики, авторы сделали выводы о содержании золь кремнезема, а также проанализировали поведение диффузии. Что бы избежать влияния оксида кремния, содержащегося в составе муллитовых волокон, на обнаружение связующего в каркасе волокнистой керамики, алюмосиликатные волокна были заменены на алюмооксидные. Образцы были изготовлены на основе оксида алюминия с 15 мас. % крахмала и 12,5 мас. % золь диоксида кремния, чтобы смоделировать волокнистую муллитовую керамическую систему и исследовать процесс диффузии золь. Для определения диффузии связующего исследовали четыре точки, расположенные на разной глубине, относительно внешней стенки изделия (рис. 1.15).

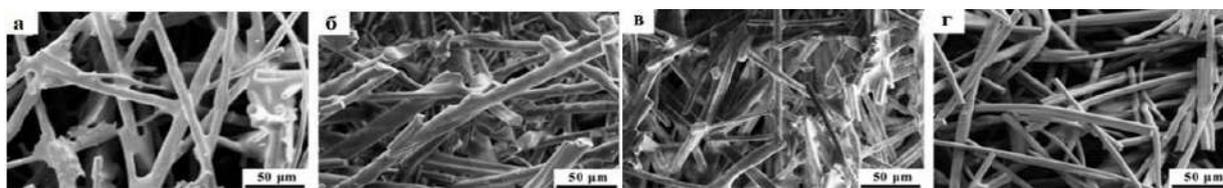


Рис.1.15. СЭМ-изображения образца алюмоволокнистой керамики без добавления крахмала [96]:  
а – на поверхности; б, в – в точках между поверхностью и центром; г – в центре.

В центре волокнистой керамики, изготовленной без применение катионного крахмала, содержание кремнезема составляло всего 4,9 мас. % относительно массы тела керамики. В то время как во внешнем слое содержание кремнезема составляло 22,5 %. Для волокнистой керамики, изготовленной с применением консолидирующего связующего распределение связки практически равномерно по всей толщине образца. Так содержание кремнезема на внешней стенке составляет 22 %, а во внутренней 23,5 % (рис. 1.16).

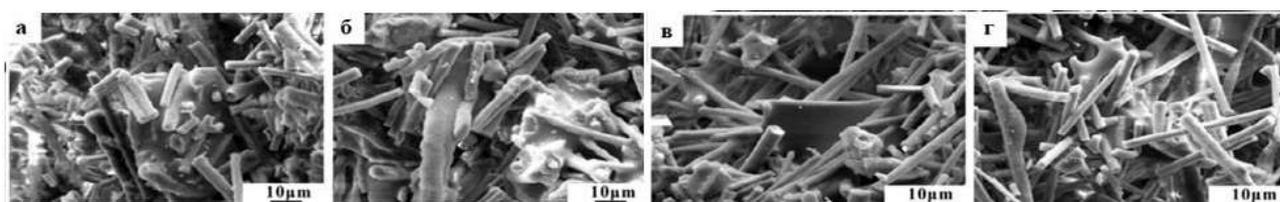


Рис.1.16. СЭМ-изображения образца алюмоволокнистой керамики с добавлением крахмала [96]:  
а – на поверхности; б, в – в точках между поверхностью и центром; г – в центре.

В работе [136] в качестве антимиграционного агента использовали оксид полипропилена. Керамику на основе муллитовых и алюмооксидных волокон изготавливали по методу аналогичному предыдущей работе. Оксид полипропилена демонстрирует тот же эффект, что и катионный крахмал. Связующий кремнезем равномерно распределен в каркасе волокон. Прочность при сжатие керамики, изготовленной с применением антимигранта достигает 1,715

МПа, тогда как прочность при сжатии керамики без оксида полипропилена составляет всего 0,868 МПа.

Однако у данного агента есть недостаток. При добавлении оксида полипропилена в золь оксида кремния начинается процесс гелирования. Золь может перейти в гель за 20 минут, суспензия может загустеть и даже затвердеть еще до пропитки во время перемешивания. Правильный подбор молярного соотношения оксида полипропилена и  $\text{SiO}_2$  позволит увеличить время начала гелирования до 43 минут. Но с повышением температуры это время может сократиться до 29 минут. К тому же, после пропитки заготовки волокнистой керамики, удаленный излишек связующего необратимо превратится в гель [136]. Пустить в оборот такой золь уже нельзя, что повлечет издержки и не бережную растрату связующего.

### **1.5.3. Вакуумная сушка**

Один из способов сушки, используемый в технологии изготовления фильтрующих элементов на основе алюмосиликатных волокон – вакуумная сушка [84]. Вакуумная сушка, принцип которой заключается в снижении температуры испарения воды под действием вакуума, может быть использована с целью ускорения процесса [137]. При использовании данного способа сушки к внешней поверхности заготовки, пропитанной связующим, подают горячий воздух, а в полости заготовки создают разрежение, побуждающее горячий воздух перетекать от внешней поверхности к внутренней. Направленный поток горячего воздуха увлекает за собой влагу и основное связующее, препятствуя его миграции в сторону более нагретой внешней поверхности. После завершения сушки пропитанная заготовка превращается в готовый фильтрующий элемент, который характеризуется более равномерным распределением связующего по толщине стенки фильтра, а также сравнительно высокими значениями газопроницаемости и механической прочностью [84]. Однако данная сушка не эффективна с точки зрения устранения миграции. Миграция связующего в теле пропитанной заготовки, хотя и несколько снижается, но все равно происходит в заметном объеме, поскольку сохраняются факторы, благоприятствующие данному процессу. Связующее мигрирует не по воздуху, а по влаге, при этом частицы связующего по-прежнему остаются способными к подвижности в жидкой среде и вместе с ней. Эффект от протекания горячего воздуха сквозь пропитанную заготовку в основном выражается в ускорении процесса сушки [84].

### **1.5.4. Микроволновая сушка.**

Микроволновая сушка довольно эффективный способ сушки, позволяющий снизить миграцию связующего [139-141] и сократить время процесса [142, 143]. Особенностью

микроволновой сушки является то, что процесс нагревания начинается изнутри, за счет кинетической энергии движения молекул [142]. Молекулы и атомы любых веществ связаны друг с другом силами межмолекулярного и межатомного взаимодействия. При воздействии на вещество переменного электромагнитного поля заряды начинают смещаться. На перемещение заряженных частиц затрачивается работа, совершаемая против сил межмолекулярного взаимодействия, возникает внутреннее трение, которое переходит в теплоту. Это явление называется «диэлектрическим нагревом». При большой скорости микроволнового нагрева внутри влажного материала резко вскипает вода и создается высокий градиент избыточного давления паровоздушной смеси. Все виды диффузионного переноса тепла и влаги подавляются, и преобладает молекулярный массоперенос, протекающий по типу фильтрации газа через дисперсные среды. Благодаря такому процессу существенно снижаются удельные затраты энергии [143]. В процессе испарения влаги поверхность охлаждается, а температура внутри тела остается выше. Это является движущей силой процесса, влага стремится выйти из внутренних областей к поверхности. Таким образом, отсутствует процесс теплообмена, как передача теплоты от нагревателя к объекту и сушка происходит быстрее, чем при конвективном способе.

Об использовании микроволновой сушки в технологии фильтрующих элементов на основе алюмосиликатных волокон сообщается в работах [139-140]. В работе [139] исследовано применение микроволновой сушки с целью устранения миграции связующего в процессе термообработки. Керамический фильтрующий элемент на основе алюмосиликатного волокна был изготовлен методом вакуумного формования из суспензии, содержащей смесь волокон и кремниевой кислоты. Заготовку сушили тремя разными способами для определения эффективности устранения миграции связующего: струйная, микроволновая и вакуумная сушка. Полученные мембраны имели форму диска диаметром 120 мм и высотой 20 мм. На рисунке 1.1 представлены микроструктуры изделий, полученных с применением разных методов сушки. Краевая часть мембран, изготовленных с применением струйной (рисунок 1.1., а, б) и вакуумной сушки (рисунок 1.1., в, г), имеет значительно более высокое содержание связующего, чем средняя часть. В то время, как фильтрующий элемент, полученный с применением микроволновой сушки, имеет равномерное распределение связующего, а структура пор средней части аналогична краевой (рисунок 1.17., д, е).

Все волокна в фильтрующем элементе, полученном с применением микроволновой сушки, хорошо скрепляются друг с другом благодаря равномерному распределению связующего, таким образом, фильтрующий элемент имеет превосходную прочность на изгиб (0,57 МПа). В то время

как изделия, изготовленные с применением струйной и вакуумной сушки, характеризуются сравнительно низкой прочностью на изгиб, всего 0,47 и 0,48 МПа соответственно.

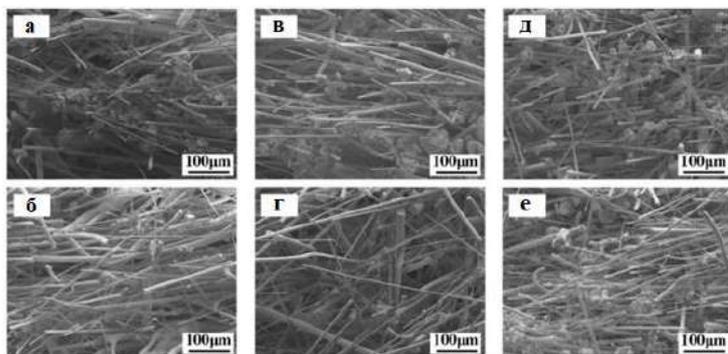


Рис. 1.17. Микроструктура фильтрующих элементов, изготовленных различными способами сушки [139]:

а, е – струйной; в, г – вакуумной; д, е – микроволновой; а, в, г – краевая часть мембраны; б, г, е – средняя часть мембраны.

В работе [140] микроволновую сушку использовали для снижения эффекта миграции при изготовлении каталитического фильтрующего элемента. Сформованные заготовки пористой волокнистой керамики, сформованной в виде дисков диаметром 120 мм и высотой 20 мм, пропитывали золем оксида титана. Золь оксида титана в данной работе использовали в качестве носителя катализатора. Заготовки сушили разными методами для определения влияния способа сушки на миграцию связующего. На рисунке 1.18 представлена микроструктура образцов волокнистой керамики, изготовленных с применением электронагревательной струйной сушки и микроволновой сушки с разной выходной выходной мощностью.

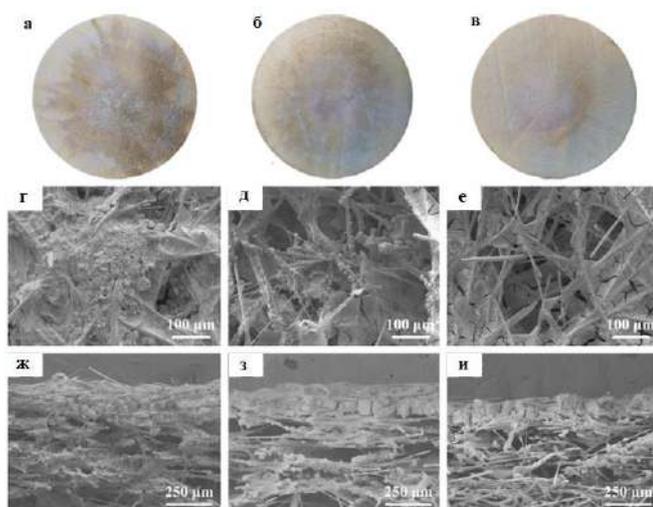


Рис. 1.18. Микроструктура керамики, полученной с применением разных методов сушки [140]:

а, г, ж – электронагревательной струйной; б, д, з – СВЧ с выходной мощностью 33%; в, е, и – СВЧ с выходной мощностью 55 %: (а-б) общий вид; г-е – микроструктура верхней поверхности; ж-и – микроструктура верхней части продольного сечения.

При использовании электронагревательной струйной сушки в микроструктуре (рис. 1.19., а, г, ж) наблюдаются явные скопления золя оксида титана на поверхности керамики. В процессе сушки золь титана из центра постепенно мигрировал к поверхности под действием капиллярных сил, градиента концентрации и термодиффузии. Как показано на рис. 1.19., (ж), миграция золя титана вызвала накопление большого количества носителя катализатора в краевых частях образца, что привело к сильной агломерации, которая повлияла на каталитические характеристики. Однородность и дисперсность носителя катализатора,  $TiO_2$ , были значительно улучшены при использовании микроволновой сушки. На рисунке 1.19., (б, д, з) представлена микроструктура керамики, полученной с помощью микроволновой сушки со средней выходной мощностью 231 Вт. Микроволновое нагревание может эффективно ингибировать миграцию золя титана в процессе сушки. В теле керамики, полученной с применением микроволновой сушки со средней выходной мощностью 385 Вт (рисунок 2.25., в, е, и), загруженный катализатор имеет хорошую дисперсию и однородность. Также в работе было изучено влияние условий сушки на морфологию частиц  $TiO_2$  (рис. 1.19).

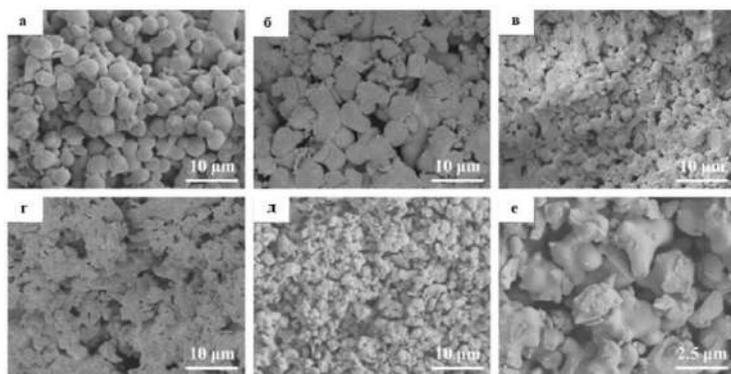


Рис. 1.19. СЭМ-изображения золя оксида титана, высушенного с применением разных способов сушки [140]:

а – струйной сушки с электронагревом; б – СВЧ с выходной мощностью 33%; в – СВЧ с выходной мощностью 55%, г – СВЧ с выходной мощностью 77%; д, е – СВЧ с выходной мощностью 100%.

Частицы  $TiO_2$ , подвергнутые электронагревательной струйной сушке, имели приблизительно сферическую форму, в то время как частицы  $TiO_2$ , подвергнутые микроволновой сушке имели неправильную форму, также имелись существенные различия в размерах частиц  $TiO_2$ , полученных при разных условиях сушки. Размер частиц  $TiO_2$ , после микроволновой сушки, был значительно меньше, чем у частиц  $TiO_2$ , после струйной сушки с электронагревом. С увеличением выходной мощности СВЧ размер частиц уменьшался, что было связано с сокращением времени сушки, что, в свою очередь, может препятствовать росту частиц геля.

#### 1.5.5. Заморозка пропитанных золем заготовок с последующей конвективной сушкой

Применение данного метода основано на свойстве кремнезоля необратимо переходить в гель в результате замораживания. Под действием низких температур вода в составе связующего переходит в кристаллическое состояние. Фронт кристаллизации движется с внешней более холодной области во внутрь. Когда молекулы воды начинают кристаллизоваться, они отталкивают коллоидные частицы от центров затвердевания. Это повышает концентрацию коллоида в незамерзшей области и увеличивает возможность агрегации коллоидного золя - предшественника гелеобразования. Концентрация свободного коллоидного кремнезема значительно снижается [144].

Для понимания того, почему кремнезоль необратимо превращается в твердое тело, рассмотрим механизмы протекания этого процесса на уровне молекулярного взаимодействия [110]. Для системы кремниевой кислоты формирование геля описывается следующим образом. Конденсация мономера  $\text{Si}(\text{OH})_4$  происходит путем образования силоксановых цепочек, которые затем разветвляются и образуют поперечные связи, что приводит к формированию трехмерной молекулярной сетки. Силоксановая сетка может возникать, когда деполимеризация протекает в наименьшей степени, поэтому процесс конденсации необратим, а силиксановые связи не могут гидролизироваться сразу же после их образования. Вследствие нерастворимости кремнезема в системе силоксановые цепочки сконденсированного полимера не могут претерпевать перестройку, приводящую к образованию частиц. Превращение золь кремнезема, состоящих из относительно больших дискретных сферических частиц с известным одинаковым размером, в твердые однородные тела подтверждает, что большинство сеток силикагеля может восполняться за счет цепочек из индивидуальных  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров. Самые ранние стадии процесса полимеризации монокремниевой кислоты включают и формирование циклических, а затем трехмерных полициклических полимерных единичных образований, которые в действительности представляют собой небольшие частицы оксида кремния, несущие на поверхности группы  $\text{SiOH}$ . Однородные тонкодисперсные силикагели имеют корпускулярную структуру. В геле кремниевой кислоты частицы кремнезема увеличиваются в размере, становятся более анизотропными и коагулируют за счет агрегации. В одном и том же объеме геля число индивидуальных частиц при увеличении их размера уменьшается [110].

В литературе есть данные об использовании заморозки в технологии изготовления волокнистых изделий, однако, не в качестве метода снижения миграции связующего, а как способ формирования трехмерного каркаса [145-148]. Керамика на основе муллитовых волокон с неориентированной трехмерной структурой была получена в работе [146] литьем суспензии, содержащей волокна и золь диоксида кремния, с различной концентрацией частиц  $\text{SiO}_2$  (2, 5, 10 и

15 %) в качестве связующего. После удаления излишка воды, заготовку замораживали при  $-50^{\circ}\text{C}$  в вакууме 10 Па. Как и в работах, описанных ранее, здесь авторами изучалось влияние концентрации используемого связующего на свойства изделий. При использовании кремнезоль с концентрацией 2 %, волокна недостаточно скреплялись связующим, а при использовании более концентрированного золя (10 и 15 %) связующее блокировало каналы между волокнами, в результате чего, уменьшалась пористость, а плотность и, соответственно, вес увеличивались.

## **1.6. Способы формования изделий на основе минеральных волокон и введения связующего в матрицу волокон.**

### **1.6.1. Способы формования изделий на основе минеральных волокон.**

В литературе рассмотрены различные методы формования изделий на основе минеральных волокон: гелевое литье [147,150,151], литье с заморозкой [145, 146, 152], формование изделия фильтрацией суспензии [101,116,138,152], вакуумное формование [141], центробежное литье [123] и литье под давлением [36].

При формировании изделия методом гелевого литья в стабильную суспензию, содержащую связующее и волокна, вводят полимеризатор, например тетрабутиловый спирт [150]. Полимеризация происходит непосредственно в форме. Процесс должен пройти быстро, чтобы волокна не успели осесть и образовался трехмерный волокнистый каркас. После завершения полимеризации сырые тела извлекают, сушат и обжигают. При формировании изделий данным способом необходимо подобрать режим сушки и обжига, чтобы избежать усадок и деформирования материала. Волокна в материалах, сформованных данным методом, расположены хаотично, что обеспечивает композиту изотропные механические свойства. Про литье с последующей заморозкой описывалось ранее. Суспензии, содержащие смесь волокон и связующих замораживают в форме при температуре от  $-20$  до  $-50^{\circ}\text{C}$  [145,146,152]. Волокнистый каркас формируется за счет замерзания суспензии до момента осаждения волокон. Формируемый каркас имеет хаотичную трехмерную структуру.

При изготовлении волокнистого материала методом инфильтрации, суспензию, содержащую смесь волокон и связующего выливают в емкость с перфорированным дном, через которое отфильтровывается вода, а твердая фаза остается на дне емкости, образуя сырец волокнистого материала в виде диска [91, 101, 116, 139, 153]. Фильтрация воды может идти самостоятельно [101, 116, 139], так и за счет вакуума, создаваемого роторным или водокольцевым насосом [91, 101]. Последний вариант фильтрации называют вакуумным формованием [91]. Как показано на рисунке 1.20, скелет муллитовых волокон с квазислоистой структурой, полученный

методом формования фильтрации суспензии, преимущественно ориентирован в направлении z, что делает его анизотропным в направлениях x/y и z [101].

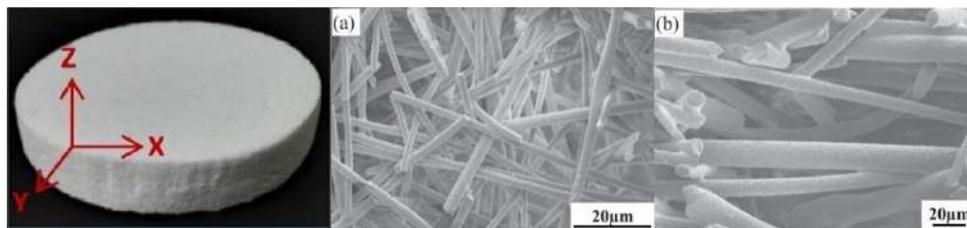


Рис. 1.20. Микроструктура волокнисто-пористой муллитовой керамики с 10 мас. % неорганического связующего в различном направлении[101]:

а – в направлениях x/y; б – в направлении z.

Метод центробежного литья приемлем для формования блоков легковесных теплозащитных материалов, но используется редко. Метод позволяет создавать градиентные материалы при использовании суспензий со смесью волокон разной массы, так как скорость движения тяжелых частиц быстрее. При этом наиболее плотная часть материала располагается на наибольшем расстоянии от центра вращения. Но применение данного метода ограничено размерами формируемого изделия, в связи с чем данный метод не распространен [123].

Вакуумным формованием можно получить изделия, имеющие форму вращения. Перфорированную форму, имеющие размеры, соответствующие внутренним размерам изготавливаемого изделия, опускали в емкость с суспензией, содержащей смесь волокон и связующего. Посредством вакуумной инфильтрации слой волокна оседает на поверхность перфорированной формы. Толщина данного слоя зависит от времени фильтрации. Сформованную заготовку извлекали из формочной емкости и удаляли избыток влаги вакуумным отсосом, с последующей сушкой [141].

Известен метод формования изделий путем фильтрации волокнистой суспензии на пористой форме под избыточным давлением. В данном случае суспензия волокна должна поступать под избыточным давлением в зазор между пористой проницаемой формой и центрирующим стержнем, причем форма должна быть разъемной и своей внутренней поверхностью определять цельноформованное изделие [36].

### 1.6.2 Способы введения связующего в изделие

При изготовлении изделий на основе минеральных волокон известны следующие способы введения связующего: введение связующего в суспензию, содержащую смесь волокон перед формованием изделия [104, 112, 118, 129], введение связующего в каркас волокон методом пропитки перед сушкой [114, 132] и введение связующего в каркас волокон после сушки

волокнутой заготовки [130, 140]. При введении связующего в суспензию перед формированием изделия, необходимо подбирать оптимальные соотношения органического и неорганического связующего, чтобы исключить преждевременное гелирование высокотемпературной связки при взаимодействии с органикой [136]. Исключение составляет случай, если изделие формируют гелевым литьем [129]. При пропитке изделия после формовки, но перед сушкой, связующее, профильтровываемое через влажный каркас волокон, будет смешиваться с влагой из изделия. Таким образом концентрация связки будет изменяться. Использовать фильтрат в оборот не будет представляться возможным без проведения процесса выпаривания или доведением более концентрированного связующего до нужной концентрации.

При пропитке высушенного изделия связующим риска преждевременного гелирования связующего нет, и фильтрат связующего можно использовать в рецикл. Важными параметрами при применении данного способа введения связки в матрицу волокон являются концентрация связующего [104, 112], время пропитки [132] и количество циклов пропитки [128]. Влияние концентрации связующего на свойства материалов уже было рассмотрено при описании вариантов связующих, используемых в технологии изготовления волокнустых материалов [111, 112]. При небольшой концентрации связующего, в каркасе волокон содержится недостаточное количество связки, следовательно прочность материала не большая. При повышенной концентрации в каркасе волокон наблюдается избыток связующего, которое перекрывает пространство между волокнами и поровые каналы, что повышает плотность изделия и понижает воздухопроницаемость. Влияние времени пропитки также было рассмотрено ранее [132]. При недостаточном времени пропитки каркас волокон также связан малым содержанием неорганического связующего. А при повышении времени пропитки толщина слоя связующего увеличивается, и также, как и при повышении концентрации связующего, связка перекрывает пространство между волокнами и поровые каналы.

Влияние количества циклов пропитки на свойства высокопористой керамики было рассмотрено в работе [128]. Образец становился более компактным, а поры становились меньше с увеличением количества циклов пропитки. По сравнению с другими структурами, у образца, полученного после четырех циклов пропитки, большие поры заполнены слишком большим количеством неорганических частиц. Таким образом, в структуре отсутствуют крупные поры. С увеличением количества циклов пропитки увеличивается усадка изделия при термообработке. Пористость керамики уменьшается от 85,3 до 73,8 %, а плотность увеличивается от 0,51 до 0,74 г/см<sup>3</sup>. Также уменьшается размер. Увеличивается прочность керамики на сжатие от 1,03 до 5,31 МПа и теплопроводность 0,037 до 0,217 Вт/(м·К).

## Выводы по обзору литературы

Анализ литературных источников позволяет сформулировать следующие выводы:

1. Фильтрующие элементы, предназначенные для очистки высокотемпературных промышленных газов, должны обеспечивать высокую эффективность пылеулавливания, низкое и равномерное аэродинамическое сопротивление, быть устойчивы к воздействию агрессивной среды и высоких температур на протяжении всего срока эксплуатации, и быть безопасны для здоровья. Последнее подразумевает, что в процессе транспортировки, монтажа и эксплуатации фильтрующий элемент не должен выделять летучих токсичных веществ и пыли волокон, опасных при вдыхании человеком. Все перечисленные требования реализуются при правильном подборе волокон, слагающих каркас ФЭ, ВТС, обеспечивающего транспортировочную и монтажную прочность, и высокотемпературного связующего, которое связывает волокна и обеспечивает прочность изделия в течение всего времени эксплуатации. Немаловажным является равномерное распределение высокотемпературного связующего по толщине стенки фильтрующего элемента. Таким образом, способ сушки, выбранный для изготовления ФЭ, вносит существенный вклад в эксплуатационные характеристики.

2. Высокотемпературные волокна, составляющие каркас ФЭ, должны иметь высокую устойчивость к воздействию агрессивных сред и рабочих температур, не подвергаться разрушению в течение всего срока эксплуатации ФЭ и быть легкодоступными для приобретения. Алюмосиликатные волокна представлены широкой номенклатурой на рынке. Они сравнительно дешевые и коммерчески доступны. Данный тип волокон, обладает превосходными теплофизическими свойствами и стойкостью к воздействию агрессивных сред. Некоторые производители алюмосиликатного волокна проводят термообработку продукта для удаления замасливателя и завершения переходов всех фаз во избежание механических изменений волокон в процессе эксплуатации. Для проведения исследования были выбраны алюмосиликатные волокна с разными геометрическими параметрами.

3. Среди прочих высокотемпературных связующих, коллоидные системы оксидов металлов, являются наиболее предпочтительными, в технологии изготовления ФЭ на основе алюмосиликатных волокон. Коммерческие золи представляют собой готовый стабильный продукт с большим сроком годности и высокой степенью чистоты. В технологии изготовления ФЭ на основе алюмосиликатных волокон наиболее предпочтителен золь диоксида кремния. Кремнезоль представлен широкой номенклатурой на российском рынке. В продаже имеются продукты с разными значениями рН, размерами мицелл и концентраций. В настоящей работе для проведения

исследования был выбран золь производства ООО «Промстекло» с различными концентрациями диоксида кремния.

4. Катионно-модифицированный крахмал вызывает интерес как экологически безопасное и сравнительно дешевое органическое связующее. Катионные крахмалы помимо обеспечения связывания волокон и транспортировочной и монтажной прочности также, исходя из анализа литературных данных, способствуют адсорбции кремнезоля на поверхности волокон, что, возможно способствует снижению миграции связующего в процессе сушки. Для проведения исследования использовались марки крахмала катионного производства Danmark с различной массовой долей связанного азота.

5. Как уже было сказано, способ сушки оказывает большое влияние на миграцию и распределение связующего в процессе удаления влаги. Использование реактивов, взаимодействующих с кремнезolem и вызывающих его коагуляцию, рационально при изготовлении небольших образцов. При производстве крупноформатных изделий в условиях производства небольшое время коагуляции делает применение этого способа затруднительным. Вакуумная сушка, исходя из анализа литературы, позволяет только ускорить процесс сушки, не устраняя миграцию связующего. Микроволновая сушка же позволяет сократить время, затрачиваемое на сушку, а также снизит миграцию связующего. В качестве альтернативы и основного способа устранения миграции в настоящем исследовании была применима заморозка пропитанных связующим заготовок с последующей конвективной сушкой. Способность кремнезоля, необратимо коагулировать при воздействии низких температур способствует снижению миграции. Для сравнения влияния используемых методов на снижение миграции также изготавливали образцы с применением конвективной сушки.

6. Формование изделий на основе алюмосиликатных волокон осуществляется преимущественно вакуумным способом. Метод литья под давлением в перфорированную форму ограничивает получаемое изделие в геометрических размерах. Поэтому предпочтение отдано способу формования путем погружения перфорированного сердечника в суспензию, с последующим набором слоя волокна на форму посредством вакуума. В литературе приведены варианты формования из суспензий, содержащих смесь волокон и ВТР или суспензий из волокон, ВТР и кремнезoley. Последний вариант не рассматривался в настоящей работе, так как кремнезоль и катионный крахмал коагулируют при взаимодействии, что является нежелательным при вакуумном формовании. Связующее в каркас волокон вводили посредством пропитки, после сушки заготовки и ее механической обработки. Применение данного способа позволяет сделать возможным обратного использования кремнезоля.

## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Используемые материалы

В качестве сырья для формирования каркаса фильтрующего элемента использовали алюмосиликатные волокна производства LuYang. Химический состав и параметры представлены в таблице 2.1. В работе использовали волокна, предварительно прошедшие термообработку у производителя с целью устранения замасливателя с поверхности волокон. Для выявления остаточного наличия замасливателя, сырье прокаливали для определения потерь.

Таблица 2.1

п/п	Содержание оксидов, %		Средний диаметр, мкм	Диапазон длины волокна, мкм	Рабочая температура, °С	Потери при прокаливании, %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>				
1	49,6	50,1	1-9 (3)	150-1130	1100	0,07
2	48,2	51,7	1-9 (3)	80-15000	1100	0,10
3	48,5	51,0	1-9 (3)	84-19000	1100	0,05
4	48,6	51,3	1-17 (4)	80-15000	1100	0,07
5	48,4	51,3	2-20 (5)	80-15000	1100	0,06

В качестве временного технологического связующего использовали холоднозатворимый катионный крахмал производства LCC Vanmark. Свойства крахмала представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

п/п	Водородный показатель, рН	Массовая доля связанного азота, %
1	6,7	0,48
2	5,6	0,33
3	5,7	0,29
4	5,4	0,19

В качестве высокотемпературного связующего опробованы золи кремниевой кислоты (кремнезоли) (ТУ 2145-012-61801487-2016) с различными массовыми долями диоксида кремния. Производство ООО «Промстекло». Характеристики используемых кремнезольей представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3.

п/п	Водородный показатель, рН	Массовая доля диоксида кремния, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	10,8	21,2	1,15
2	10,6	29,7	1,21
3	10,4	39,9	1,30

## 2.2 Изготовление образцов

### 2.2.1 Изготовление образцов в виде дисков для изучения влияния параметров волокна на свойства ФГВК

*Подготовка образцов в форме диска.*

Для определения влияния геометрических параметров волокна и массовой доли связанного азота в катионном крахмале на свойства фильтрующего элемента изготавливали образцы в виде дисков диаметром 60 мм и высотой 10 мм (рисунок 2.1).



Рис. 2.1. Образец ФГВК в виде диска.

Для изготовления одного образца в виде диска алюмосиликатное волокно в количестве 15 г (3 мас. % от массы воды, сверх 100 %) смешивали с катионным крахмалом в количестве от 3 до 10 мас. % (от массы волокна) в 0,5 л дистиллированной воды при скорости перемешивания 600 об/мин фрезерной мешалкой в течение 15 минут. Образцы в форме диска с диаметром 60 мм и высотой 10 мм изготавливали методом вакуумной фильтрации. Гидромассу заливали в цилиндрическую форму с перфорированным дном. Через перфорированное дно, форма сообщалась с резервуаром, к которому подавался вакуум. Давление вакуума при формировании диска составляло 0,08 МПа. Вакуум поддерживался за счет использования водокольцевого насоса. Слой волокна оседал на перфорированное дно формы, в то время как вода отфильтровывалась через слой волокна и перфорацию в резервуар. За счет поддерживаемого вакуума при фильтрации и «просушки» заготовки диска, волокно «спрессовывалось». Временем «просушки» регулировали остаточную влажность заготовки.

Сформованную заготовку извлекали из формы и сушили в сушильном шкафу СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И1 при 110 °С до постоянной массы. Постоянную массу определяли по ГОСТ 2642.1-2016. Высушенную заготовку с помощью наждачной бумаги подшлифовывали для получения диска требуемой толщины 10 мм. Подготовленную заготовку пропитывали высокотемпературным связующим с содержанием твердого 20 % посредством вакуумной

филтрации. Давлением вакуума и временем «просушки» контролировали содержание связующего в заготовке. Пропитанную заготовку сушили в сушильном шкафу СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И1 при 110 °С до постоянной массы.

### 2.2.2 Изготовление образцов ФГВК 60/40-125.

Для определения влияния используемого высокотемпературного связующего, а также способа сушки на параметры изготовления изделий и свойства фильтрующего элемента изготавливали образцы в виде полый свечи с эллиптическим дном с одной стороны и открытым концом с фланцем с другой размера 60/40-125 (рисунок 2.2). Схема изготовления образцов представлена на рисунке 2.3.

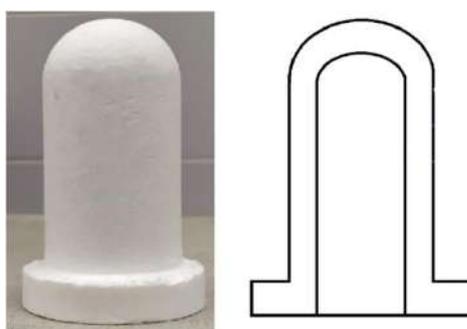


Рис. 2.2. Образец волокнистого фильтрующего элемента в виде полый свечи размера 60/40-125.

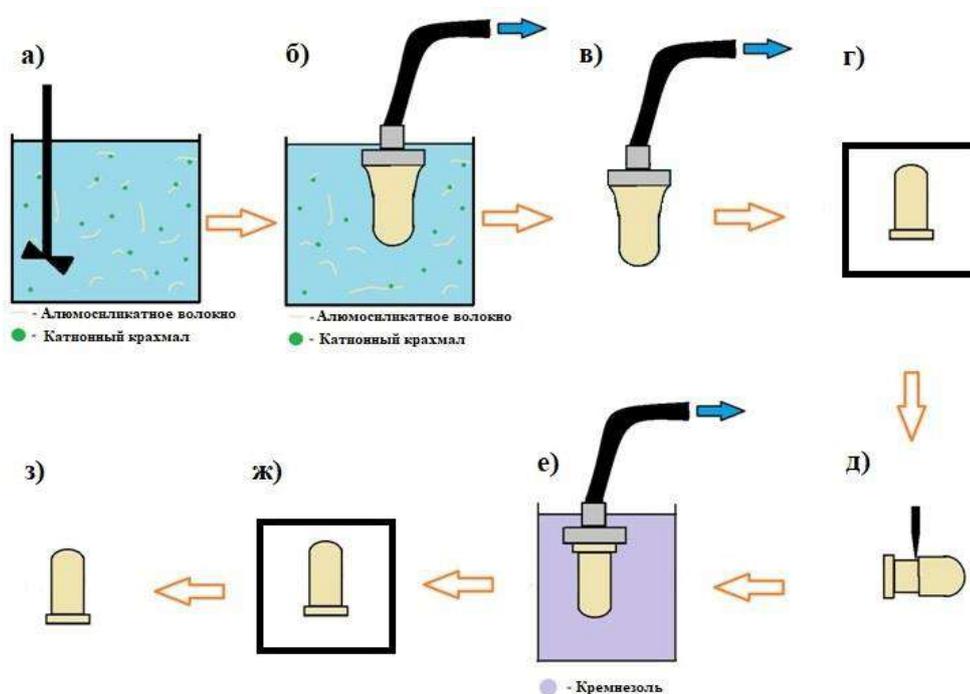


Рис. 2.3. Схема изготовления образца ФЭ:

а – замес гидромассы; б – вакуум-формование заготовки; в – «просушка» заготовки с помощью вакуума; г – сушка заготовки; д – механообработка заготовки; е – пропитка заготовки кремнезолью; ж – сушка пропитанной заготовки исследуемым способом; з – готовый ФЭ.

Для изготовления одного образца в виде полый свечи 60/40-125 алюмосиликатное волокно в количестве 300 г смешивали с катионным крахмалом в количестве 7 мас. % (от массы волокна) в 10 л дистиллированной воды при скорости перемешивания 600 об/мин фрезерной мешалкой в течении 30 минут. Затем, перфорированную форму, повторяющую внутреннюю форму формуемого образца, опускали в емкость с полученной суспензией. Посредством вакуумной фильтрации слой волокна оседал на перфорированной форме. Вакуум 0,08 МПа поддерживался за счет водокольцевого насоса. Время набора слоя волокна варьировалось в зависимости от типа и количества используемого катионного крахмала. Сформованную заготовку извлекали из формовочной емкости, удаляли избыток влаги посредством «просушки» при помощи вакуума, затем снимали с перфорированной формы и сушили при 110 °С до постоянной массы (~8 часов). Высушенную заготовку механически обрабатывали (обтачивали) на фрезерном станке, для придания заготовке требуемых геометрических размеров и качества поверхности. Обработанную заготовку пропитывали высокотемпературным связующим кремнезолью с помощью вакуума. Заготовку, помещенную на перфорированную форму, опускали в кремнезоль и подавали вакуум к форме. Заготовку пропитывали при давлении вакуума 0,05 МПа в течение 5 секунд. Избыток золя удаляли посредством «просушки» также при помощи вакуума. Временем «просушки» регулировали количество вводимой высокотемпературной связки. Пропитанные связующим заготовки сушили способами, исследуемыми в данной работе.

### **2.2.3 Изготовление опытных партий ФГВК 60/40-1000, 150/110-3000.**

Для проведения полупромышленных испытаний изготавливали образцы в виде полый свечи с эллиптическим дном с одной стороны и открытым концом с фланцем с другой. Внешний диаметр цилиндрической части составляет 60 мм, внутренний 40, диаметр фланцевой части 80 мм, общая высота фильтрующего элемента 1000 мм. Также изготавливали фильтрующие элементы больших размеров. Внешний диаметр цилиндрической части составляет 150 мм, внутренний 110, диаметр фланцевой части 180 мм, общая высота фильтрующих элементов 3000 мм. Образцы для промышленных испытаний изготавливали на базе производственного цеха ООО «НТЦ «Бакор» согласно разработанным и утвержденным технологическим условиям ТУ 23.20.12-202-15112213-2022 и технологическому регламенту ТР 15112213-037.01-2022.

## **2.3 Методы исследования**

### **2.3.1 Определение плотности кремнезоля**

Пробу кремнезоля объемом около 500 мл вылили в мерный цилиндр, который на 3-4 см больше диаметра ареометра. Медленно погрузили в раствор выбранный из набора ареометр. Когда ареометр достигал положения равновесия, слегка нажимали на него и дожидались его возвращения в положение равновесия. Плотность определяли по шкале ареометра по верхнему мениску жидкости.

### **2.3.2 Определение сухого остатка кремнезоля**

Сухой остаток кремнезоля определяли для косвенного определения массовой доли диоксида кремния в коллоидном связующем. Так как кремнезоли химически чистые связующие, было предположено, что сухой остаток представляет диоксид кремния без примесей. Для определения сухого осадка кремнезоль налили в выпарную чашу и выдерживали в сушильном шкафу СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И1 при 110 °С до постоянной массы. Сухой остаток в процентах рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(m_2 - m) \cdot 100}{m_1} \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса выпарной чаши, г;  $m_1$  – масса выпарной чаши с кремнезолью, г;  $m_2$  – масса выпарной чаши с сухим остатком, г.

### **2.3.3 Метод определения водородного показателя рН катионного крахмала**

Водородный показатель катионного крахмала определяли по ГОСТ Р 56095-2014 «Крахмал катионный. Технические условия». Сущность метода заключается в потенциометрическом определении активности ионов водорода (рН).

### **2.3.4 Метод определения массовой доли азота, связанного при катионировании**

Массовую долю азота, связанного при катионировании определяли по ГОСТ Р 56095-2014 «Крахмал катионный. Технические условия». Сущность метода заключается в определении азота методом Кьельдаля по разнице между массовой долей связанного азота в катионном и исходном крахмалах. Исходный крахмал для проведения анализа приобретали у производителя катионного крахмала.

### **2.3.5 Определение динамической вязкости гидромассы**

Динамическую вязкость гидромассы определяли с помощью ротационного вискозиметра серии SMART при использовании шпинделя R2 и скорости его вращения 200 об/мин.

### **2.3.6 Определение потерь при прокаливании**

Потери при прокаливании алюмосиликатных волокон, с целью определения наличия замасливателя, определяли по ГОСТ 2642.2-2014. Метод заключается в определении относительного изменения массы пробы в результате прокаливании до постоянной массы при заданной температуре.

### **2.3.7 Электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия**

Исследование особенностей микроструктуры исходных волокон и микроструктуры пористой керамики на основе алюмосиликатных волокон проводили на сканирующем электронном микроскопе с (SEM) Phenom Pro XG6 до увеличения  $\times 350000$  при ускоряющем напряжении 4,8-20,5 КВ, остаточном давлении в камере 1-60 Па в режиме детектора отраженных (SED) и вторичных электронов (BSD). Источник электронов – катод из гексаборида церия ( $\text{CeB}_6$ ). Режим низкого вакуума в камере образцов (при давлении не более 10 Па) позволяет проводить исследования непроводящих объектов без предварительного их запыления. Элементный анализ проводили методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с применением поэлементного картирования на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Phenom Pro XG6 при ускоряющем напряжении 20 КВ, режиме «Map» и остаточном давлении в камере менее 1 Па. Окно детектора ЭДС из ультратонкого нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Активная область – 25 мм<sup>2</sup>.

Управление микроскопом осуществляется с помощью встроенной ПЭВМ с использованием специализированного программного обеспечения (ПО). Программное обеспечение (ПО) «Pro Suite» является специализированным ПО микроскопа и предназначено для управления микроскопом, составления измерительных программ и обработки результатов измерений.

### **2.3.8 Определение распределения волокон по диаметру**

Исследование распределения волокон по диаметру проводили на сканирующем электронном микроскопе с (SEM) Phenom Pro XG6 до увеличения  $\times 350000$  при ускоряющем напряжении 4,8-20,5 КВ, остаточном давлении в камере 1-60 Па в режиме детектора отраженных (SED) и вторичных электронов (BSD). Для расчета распределения волокон по диаметру использовали программный модуль Fiber Metric.

### 2.3.9 Определение длины волокон

Длину волокна до 1 мм (1000 мкм) оценивали с помощью микроскопа стереоскопического МБС-10 при увеличении в 450-720 раз. Пучок волокон с помощью пинцета клали на оптическое стекло, рядом с пучком наносили каплю воды. Волокна с помощью иголки перераспределяли в капле воды на предметном стекле. Предметное стекло с нанесенными волокнами затем выдерживали в течение 30 минут в сушильном шкафу при температуре (105) °С.

Остывшее предметное стекло устанавливали в препаратодитель столика микроскопа, включали освещение и движением ручек препаратодителя совмещали центр стекла с оптической осью микроскопа. Измерения начинали с волокна, расположенного наиболее близко к центру поля зрения. Движением одной ручки препаратодителя волокно переводили в центр поля зрения. Вращением столика микроскопа ориентировали волокно в поле зрения вертикально. Измерение длины волокна производили в делениях окуляра и записывали результат. Затем добивались появления в поле зрения последующих волокон, которые все подряд без пропуска измеряли в точке пересечения их с центром поля зрения. Длину волокна ДВ (мкм) рассчитывали по формуле:

$$ДВ = д \cdot Ц \quad (2.2)$$

где д - длина волокон в делениях окуляр-микрометра; Ц - цена деления окуляр-микрометра, мкм. При оценке длины волокна используют интервал от наименьшего до наибольшего значения.

### 2.3.10 Определение массовой доли оксидов кремния и алюминия в волокнах

Массовую долю оксида кремния определяли по ГОСТ 2642.3-2014 гравиметрическим методом. Метод основан на обезвоживании кремневой кислоты в солянокислой среде и ее коагуляции с помощью желатина в кремнеземистых и алюмосиликатных материалах. Массовую долю оксида кремния (IV) определяют по разности массы прокаленного осадка до и после обработки фтористоводородной и серной кислотами.

Массовую долю оксида алюминия определяли по ГОСТ 2642.4-2016 комплексометрическим методом без отделения оксида кремния (IV). Метод основан на разложении алюмосиликатных и глиноземистых огнеупоров сплавлением со смесью, состоящей из равных по массе частей углекислого натрия, углекислого калия, тетраборнокислого натрия, с последующим переводением алюминия в алюминат и комплексометрическом титровании его в среде ацетатного буферного раствора при рН (4,8-5,0) с использованием раствора сернокислой меди в качестве второго титранта и индикатора 1-(2-пиридил-азо)-2-нафтола (ПАН).

### 2.3.11 Определение кажущейся плотности образцов керамики на основе алюмосиликатных волокон

Для определения кажущейся плотности образцы в виде дисков высушивали до постоянной массы при температуре 110 °С. Для определения плотности свечных фильтров из элементов вырезался образец в виде цилиндра таким образом, что бы высота цилиндра была равна его диаметру. Вырезанные образцы также предварительно высушивали. Измеряли массу образцов на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и линейные размеры с помощью штангенциркуля с точностью 0,05 мм. Кажущуюся плотность вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{сух}}}{V} \quad (2.3)$$

где  $m_{\text{сух}}$  – масса сухого образца, г;  $V$  – объем образца, см<sup>3</sup>.

Объем полого цилиндрического образца вычисляли по формуле:

$$V = \frac{h \cdot \pi \cdot D^2}{4} - \frac{h \cdot \pi \cdot d^2}{4} \quad (2.4)$$

Объем образца в виде диска вычисляли по формуле:

$$V = \frac{h \cdot \pi \cdot D^2}{4} \quad (2.5)$$

где  $h$  – высота образца, см;  $D$  – диаметр образца диска, см.

Ошибка определения кажущейся плотности составляла до 0,02 %, открытой пористости образцов – до 0,05%.

### 2.3.12 Определение механической прочности

Методики для определения механической прочности ФЭ были выбраны исходя из анализа данных работы [38]. Авторы работы исследовали способы разрушающего контроля, среди которых были такие методы, как испытания на диаметрально сжатие о-образного кольца (предел прочности при диаметральной сжатии) и прочность при растяжении (предел прочности при разрыве). На основании этой работы на базе Исследовательского центра специальной керамики была разработана, валидирована и утверждена методика для определения механической прочности ФЭ.

#### Определение предела прочности при диаметральной сжатии

Для определения прочности при сжатии свечных фильтров из элементов вырезался образец в виде цилиндра таким образом, чтобы высота цилиндра была равна его диаметру. Предел

прочности при диаметральном сжатии определяли на испытательном стенде МЕГЕОН-031005 (ООО «Мегеон», Россия) с максимальным усилием 5 кН. Измерение нагрузки фиксировали на динамометре МЕГЕОН-43005 (ООО «Мегеон», Россия). Точность измерения нагрузки составляла 0,5 %. Образцы представляли собой кольца высотой равной диаметру. Расчет величины разрушающего напряжения производили по формуле:

$$\sigma_p = \frac{0.954p(D-\delta)V}{H\delta^2}, \quad (2.6)$$

где  $p$  – разрушающее усилие, Н;  $D$  – наружный диаметр втулки, м;  $\delta$  – толщина стенки втулки, м;  $H$  – высота втулки, м.

Коэффициент  $V$  рассчитывали по формуле:

$$V = 1 - \frac{k^3}{3(1-k)^2} + \frac{4k^4}{45(1-k)^4} \quad (2.7)$$

где  $k = \frac{\delta}{D}$ .

Предел прочности при сжатии определяли на образцах, изготовленных с применением ВТС без введения кремнезоля, для определения прочности заготовок. А также на образцах с введением кремнезоля не прошедших высокотемпературную обработку для определения транспортировочной и монтажной прочности, и на образцах, прошедших термообработку, для определения эксплуатационной прочности. Для определения эксплуатационной прочности образцы прокаливали в печи камерной ТК.10.1300.К.1Ф при температуре 1000 °С. Подъем температуры осуществлялся со скоростью 60 °С/час до максимальной температуры, время выдержки при максимальной температуре составляла 3 часа. Охлаждение образцов производилось с печью.

При использовании данной методики не удавалось выявить влияние миграции связующего на прочность ФЭ. В связи с чем, была рассмотрена методика, определения прочности при разрыве.

### **Определение предела прочности при разрыве**

Испытания для определения предела прочности при разрыве проводили на испытательном стенде МЕГЕОН-031005 (ООО «Мегеон», Россия) с максимальным усилием 5 кН. Измерение нагрузки фиксировали на динамометре МЕГЕОН-43005 (ООО «Мегеон», Россия). Точность измерения нагрузки составляла 0,5 %. Из стенки изделия вырезали образцы в виде галтели с толщиной перешейка 5 мм (рисунок 2.4).

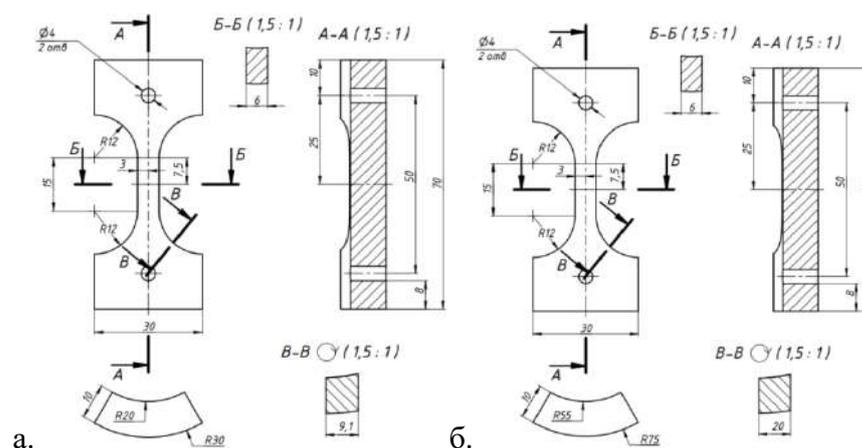


Рисунок 2.4. Галтель для испытаний на прочность при разрыве, вырезанная:

а – из фильтрующего элемента с толщиной стенки 10 мм; б – из фильтрующего элемента с толщиной стенки 20 мм.

Галтели помещали в печь, нагретую до 1000 °С с предельно допустимым отклонением ± 20 °С и выдерживали в течение 3 часов. Галтель охлаждали в эксикаторе, затем фиксировали на испытательном стенде на подвешивающем устройстве. Нагружали образец с постоянной скоростью 30 мм/мин и регистрировали максимальную нагрузку, приложенную к образцу. В местах разрыва галтели определяли ширину и толщину перешейка с точностью до 0,05 мм. На каждой половине галтели измерения величин проводили по три раза и высчитывали среднее значение. Если разрыв происходил не в месте перешейка галтели, то полученный результат не засчитывали и проводили повторное испытание на новом образце.

Предел прочности при разрыве ( $\sigma_{раз}$ ) в МПа рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{раз} = \frac{P}{S} \quad (2.8)$$

где  $P$  – нагрузка, при которой происходит разрушение образца, Н;  $S$  – площадь сечения галтели, мм<sup>2</sup>, рассчитанная по формуле:

$$S = a \cdot b \quad (2.9)$$

где  $a$  – ширина перешейка галтели, мм;  $b$  – толщина перешейка галтели, мм.

За окончательный результат принимали среднее арифметическое результатов определений на трех образцах при условии, что расхождение между параллельными определениями не превышало 10 %. Результат округляли до 0,01 МПа.

Для определения влияния миграции связующего на прочность фильтрующих элементов, на внутреннюю и внешнюю поверхность перешейка галтели наносили засечку глубиной 1 мм. При

наличии миграции связующего к внешней стенке фильтрующего элемента, образовавшаяся корка при нанесении засечки разрушалась, и прочность фильтрующего элемента значительно снижалась.

### 2.3.13 Аэродинамические характеристики ФЭ

Методика для определения аэродинамических характеристик ФЭ была разработана, валидирована и внедрена лабораторией газоочистки ООО «НТЦ «Бакор». Аэродинамическое сопротивление газовых волокнистых керамических фильтрующих элементов оценивалась по разнице давлений воздуха при входе в фильтрующий элемент и при выходе из фильтрующего элемента, отнесенной к площади фильтрующей поверхности фильтра.

Схема установки для проведения испытаний газовых волокнистых керамических фильтрующих элементов 2.5.

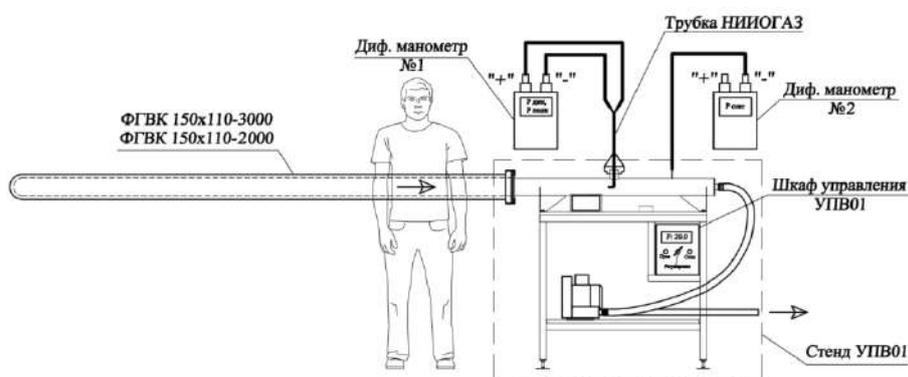


Рис. 2.5. Схема установки для определения аэродинамического сопротивления газовых волокнистых керамических фильтрующих элементов

Для определения расходов воздуха использовались два ротаметра РМ-06-25ГУЗ с рабочим диапазоном 5-25 м<sup>3</sup>/ч и РМ-04-6,3 ГУЗ с рабочим диапазоном 1,26-6,3 м<sup>3</sup>/ч. Наблюдение перепадов давления велись при помощи прибора Testo 445 с зондом давления 100 гПа. Геометрические размеры элемента замерялись штангенциркулем с точностью 0,05 мм и измерительной рулеткой с точностью 1 мм для расчета площади фильтрующей поверхности.

Обработку результатов определения аэродинамического сопротивления пористой стенки волокнистых керамических фильтрующих элементов проводили расчетным путем. Проводили расчёт расхода воздуха в измерительном газоходе, согласно методике, изложенной в ГОСТ 17.2.4.06-90 п. 3 и 4. Скорость ( $v_i$ ) в м/с и физический расход газов ( $Q_i$ ) в м<sup>3</sup>/час (при заданном расходе вентилятора) определяли методом измерений динамического и полного давления газа:

$$Q_i = v_i \cdot s \cdot 3600 \quad (2.10)$$

где,  $v_i$  – скорость газов в газоходе при заданном расходе вентилятора, м/с;  $s$  – площадь измерительного сечения газохода, м<sup>2</sup>.

$$v_i = \sqrt{\frac{2P_{динi}}{\rho}} \quad (2.11)$$

где,  $P_{динi}$  – динамическое давление газа при заданном расходе вентилятора, Па;  $\rho_i$  – плотность газа при рабочих условиях при заданном расходе вентилятора, кг/м<sup>3</sup>.

$$\rho_i = 2,695 \cdot \rho_N \cdot \frac{P_{атм} + P_{статi}}{273 + T} \quad (2.12)$$

где,  $\rho_N$  – плотность газов при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>;  $P_{атм}$  – атмосферное давление воздуха, кПа;  $P_{статi}$  – статическое давление газов в газоходе при заданном расходе вентилятора, кПа;  $T$  – температура газов в газоходе, °С.

$$P_{динi} = P_{динi} \cdot \beta \cdot K_T \quad (2.13)$$

где,  $P_{динi}$  – измеренное значение по шкале дифманометра при заданном расходе вентилятора, Па;  $\beta$  – коэффициент, зависящий от угла наклона измерительной напорной трубки в измерительном сечении.  $K_T$  – коэффициент напорной трубки, определяемый при её метрологической аттестации.

Расход газа при нормальных условиях при заданном расходе вентилятор  $Q_{Ni}$  (Нм<sup>3</sup>/час) рассчитывали по формуле:

$$Q_{Ni} = \frac{Q_i \cdot 273 \cdot (P_{атм} + P_{статi})}{(T + 273) \cdot 101325} \quad (2.14)$$

Удельный расход газа при заданном расходе вентилятора  $q_i$  (м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·час) рассчитывали по формуле:

$$q_i = \frac{Q_{Ni}}{S_{\phi}} \quad (2.15)$$

где,  $S_{\phi}$  – площадь фильтровальной поверхности фильтра, м<sup>2</sup>.

Соппротивление фильтрующих элементов с учётом сопротивления стенда УПВ01,  $\Delta p_i$  (Па) рассчитывали по формуле:

$$\Delta p_i = P_{статi} - P_{стендаi} \quad (2.16)$$

где,  $P_{стендаi}$  – статическое давление газов в стенде УПВ01 при заданном расходе вентилятора, Па.

Строили диаграмму линейной зависимости сопротивления фильтрующих элементов с учётом сопротивления стенда  $\Delta p_i$  (ось ординат) от удельного расхода газа  $q_i$ . По полученной диаграмме определяли сопротивление фильтрующего элемента с учётом сопротивления стенда при интересующей фильтровальной нагрузке. Как правило, фильтровальная нагрузка соответствует 60 и 100 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·час, если иная фильтровальная нагрузка не оговорена.

### **2.3.14 Определение параметров пылегазового потока**

Определение параметров пылегазового потока проводили сотрудники лаборатории газоочистки ООО «НТЦ «Бакор» при проведении опытно-промышленных испытаний. К параметрам пылегазового потока относят такие его характеристики, как температуру и давление газов (полное и статическое), влажность, химический состав газов, скорость и расход потока, концентрацию твердых частиц, дисперсный состав твердых частиц.

Определение параметров пылегазового потока определяли в соответствии со следующими ГОСТами:

ГОСТ 17.2.4.06-90 «Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения»;

ГОСТ 17.2.4.07-90 «Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения»;

ГОСТ 17.2.4.08-90 «Методы определения влажности газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения»;

ГОСТ 33007-2014 «Методы определения запыленности газовых потоков. Общие технические требования и методы контроля».

Порядок и последовательность работ проводили в соответствии с ПНД Ф 12.1.2-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации взвешенных частиц (пыли) в выбросах промышленных предприятий». Параметры пылегазовых потоков в соответствии с приведенными ГОСТами и ПНД Ф определяли: в газоходе за источником загрязнения окружающей среды и в газоходе за аппаратом очистки.

### ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Аэродинамическое сопротивление или перепад давления является важной характеристикой ФЭ, определяющей срок эксплуатации и скорость фильтрации. Скорость фильтрации в свою очередь определяет производительность установки. Аэродинамическое сопротивление определяется до начала эксплуатации фильтрующего элемента, а также после каждой импульсной регенерации в процессе эксплуатации. При проведении исследования влияния параметров сырьевых материалов и процесса изготовления ФЭ оценивали начальное аэродинамическое сопротивление. Значение верхнего предела аэродинамического сопротивления (600 Па) было рассчитано и предоставлено сотрудниками НИЦ «Экологи». Расчет производился с учетом мощностей насосов газоочистных установок и на основании литературных данных.

Прочность элементов должна позволять производить с ними операции по транспортировке и монтажу. Транспортировочную и монтажную прочность волокнистых элементов обеспечивают органические связующие вещества. В процессе эксплуатации ФЭ подвергается разрывающей нагрузке импульса сжатого воздуха при регенерации, а так же разрывающая нагрузка на фланец при набирании слоя пыли на поверхности элемента. Минимальное значение прочности при разрыве (0,5 МПа) было рассчитано и предоставлено НИЦ «Экологи». Расчет производился с учетом данных о давлении импульса сжатого воздуха и максимальной массы кека, которая может быть достигнута в процессе газоочистки. Эффективность очистки от пыли должна быть не менее 90%, остаточная концентрация взвешенных частиц в очищенном газе не более 10 мг/нм<sup>3</sup>.

#### 3.1 Влияние параметров волокна на свойства образцов в форме дисков

Основываясь на данных литературного анализа фильтрующие элементы для очистки промышленных высокотемпературных газов, изготавливаются из оксидсодержащих волокон: алюмосиликатных [34] или биорастворимых волокон систем CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> [52], MgO-SiO<sub>2</sub> [51] и CaO-SiO<sub>2</sub> [53]. Так как ФЭ работают в агрессивных средах, и помимо абразивного воздействия, подвергаются воздействиям кислот, щелочей и прочих веществ, используемые волокна должны обладать превосходной химической стойкостью. Согласно литературным данным, алюмосиликатные волокна имеют достаточную химическую стойкость [78], в отличие от биорастворимых. Данный тип волокон разлагается в жидкостях человеческого организма за счет особенности строения силикатных цепочек [48], и, соответственно, характеризуются низкой химической стойкостью [88]. Таким образом, для производства фильтрующих элементов для очистки высокотемпературных промышленных газов целесообразно использовать алюмосиликатные волокна, имеющие хорошую химическую стойкость и высокую рабочую температуру (от 1150 до 1250 °C) [76]. Кроме того, данный вид волокон по тоннажу производства

занимает первое место среди прочих оксидных волокон, в виду чего не возникнет проблемы доступности данного компонента [34].

В таблице 3.1 представлены свойства образцов волокнистой пористой керамики, изготовленной в форме дисков с использованием волокон с разными значениями длины и диаметром. При увеличении длины используемого волокна уменьшается плотность образцов и аэродинамическое сопротивление. При использовании коротких волокон (5000 мкм), были получены образцы с максимальными значениями плотности ( $0,71 \text{ г/см}^3$ ) и аэродинамического сопротивления (1050 Па), и сравнительно низким значением прочности при разрыве (0,35 МПа). С применением волокон с максимальным (диапазон длины от 84 до 19000 мкм) значительно снизились значения кажущейся плотности ( $0,42 \text{ г/см}^3$ ), аэродинамического сопротивления (540 Па), а также прочности при разрыве (0,23 МПа). Наибольшим значением прочности при разрыве (0,45 МПа) характеризовались образцы полученные с применением волокон с диапазоном длины от 80 до 15000 мкм, значения кажущейся плотности и аэродинамического сопротивления составляли  $0,55 \text{ г/см}^3$  и 605 Па соответственно. В дальнейшем для исследования были взяты волокна с максимальной длиной 15000 мкм.

Таблица 3.1

Длина волокна, мкм	$\rho_{\text{каж}}, \text{ г/см}^3$	$\sigma_{\text{раз}}, \text{ МПа}$	$\Delta p, \text{ Па}$
5000	$0,71 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,03$	$1050 \pm 10$
15000	$0,55 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,03$	$605 \pm 10$
19000	$0,42 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,03$	$540 \pm 10$

В таблице 3.2 представлены свойства образцов волокнистой пористой керамики, изготовленной в виде дисков с использованием волокна с разными значениями диаметра. При изготовлении образцов использовались волокна с максимальной длиной 15000 мкм.

Таблица 3.2

Диаметр волокна, мкм	$\rho_{\text{каж}}, \text{ г/см}^3$	$\sigma_{\text{раз}}, \text{ МПа}$	$\Delta p, \text{ Па}$
9	$0,55 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,03$	$605 \pm 10$
17	$0,41 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,03$	$520 \pm 10$
20	$0,35 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,03$	$390 \pm 10$

При увеличении диаметра использованного волокна кажущаяся плотность образцов и аэродинамическое сопротивление образцов уменьшалась. Максимальными значениями плотности

и аэродинамического сопротивления, и сравнительно низким значением прочности при разрыве характеризовались образцы, полученные с применением волокон с минимальным диаметром (от 1 до 9 мкм, медианное значение 3 мкм). При использовании волокон со средним диаметром 5 мкм (диапазон от 1 до 17 мкм) были получены образцы с минимальными значениями кажущейся плотности ( $0,35 \text{ г/см}^3$ ), аэродинамического сопротивления (390 Па) и прочности при разрыве (0,37 МПа). Наибольшим значением прочности при разрыве (0,59 МПа) характеризовались образцы полученные с применением волокон со средним диаметром 4 мкм (диапазон диаметра от 1 до 17 мкм), значения кажущейся плотности и аэродинамического сопротивления составляли  $0,41 \text{ г/см}^3$  и 520 Па соответственно. В дальнейшем в работе использовали волокна с максимальным диаметром 17 мкм и максимальной длиной 15000 мкм.

### 3.2 Влияние параметров используемого ВТС на свойства ФЭ

В таблице 3.3 представлены свойства образцов в форме диска, изготовленных с применением различных катионных крахмалов, характеризовавшихся различной долей связанного азота. Катионный крахмал выполняет не только роль временного технологического связующего, обеспечивающего прочность полуфабриката, транспортировочную и монтажную прочность готового изделия, но также является «модификатором» между волокон и мицеллами кремнезоля. Используемые крахмалы отличались количеством связанного азота. Исходя из данных литературного анализа, чем больше доля связанного азота, тем больше степень замещения гидроксильных групп крахмала катионами аммония [154]. Катионы аммония цепляются на отрицательно заряженной поверхности волокна, и в дальнейшем захватывают отрицательно заряженные мицеллы кремнезоля, обеспечивая, таким образом, закрепление кремнезоля на поверхности волокна, за счет флокуляции, вызванной образованием мостиковых связей [94, 155]. Следовательно, с увеличением доли связанного азота в катионном крахмале, количество кремнезема, осевшего на волокнах и в местах их переплетения, будет возрастать, и прочность фильтрующих элементов будет увеличиваться, что и подтверждается данными эксперимента. При увеличении доли связанного азота в используемом крахмале с 0,20 до 0,48 % при одинаковом количестве использованного связующего (7 мас. %) прочность при разрыве образцов 0,20 до 0,51 МПа. Аэродинамическое сопротивление, при этом, снизилось от 303 до 196 Па.

На рисунке 3.1 представлены микроструктуры образцов ФГВК, изготовленных с применением 7 мас. % катионного крахмала с содержанием доли связанного азота 0,48% (рис. 3.1., а) и 0,20 % (рис. 3.1., б). В виду низкой степени замещения, катионный крахмал не «цеплялся» на поверхности отрицательно заряженных волокон. Следовательно, частицы кремнезема не адгезировали на поверхности волокна, и, таким образом, после сушки связующее было

представлено агрегированными частицами, находящимися в поровом пространстве и не связывали в волокна в местах их переплетения (рис. 3.1., б). В результате данная керамика характеризовалась низкими значениями прочности при разрыве ( $0,20 \pm 0,03$  МПа). При использовании крахмала со степенью замещения 0,48 % (рис. 3.1., а) высокотемпературное связующее после сушки располагался на поверхности волокон и в местах их переплетения, что и обуславливает сравнительно высокие значения прочности при разрыве  $0,51 \pm 0,03$  МПа.

Таблица 3.3

Доля связанного азота, %	Масса связующего (в сухом остатке) на массу волокна, мас. %	$\sigma_{\text{раз}}$ , МПа	$\Delta p$ , Па
0,48	3	$0,33 \pm 0,03$	$135 \pm 10$
	4	$0,35 \pm 0,03$	$149 \pm 10$
	5	$0,4 \pm 0,03$	$167 \pm 10$
	6	$0,5 \pm 0,03$	$186 \pm 10$
	7	$0,51 \pm 0,03$	$196 \pm 10$
	8	$0,48 \pm 0,03$	$215 \pm 10$
	9	$0,46 \pm 0,03$	$226 \pm 10$
0,37	3	$0,29 \pm 0,03$	$197 \pm 10$
	4	$0,31 \pm 0,03$	$208 \pm 10$
	5	$0,35 \pm 0,03$	$222 \pm 10$
	6	$0,4 \pm 0,03$	$239 \pm 10$
	7	$0,41 \pm 0,03$	$253 \pm 10$
	8	$0,38 \pm 0,03$	$269 \pm 10$
	9	$0,34 \pm 0,03$	$284 \pm 10$
0,29	3	$0,24 \pm 0,03$	$203 \pm 10$
	4	$0,26 \pm 0,03$	$230 \pm 10$
	5	$0,31 \pm 0,03$	$246 \pm 10$
	6	$0,37 \pm 0,03$	$264 \pm 10$
	7	$0,38 \pm 0,03$	$283 \pm 10$
	8	$0,36 \pm 0,03$	$297 \pm 10$
	9	$0,31 \pm 0,03$	$318 \pm 10$
0,20	3	$0,09 \pm 0,03$	$213 \pm 10$
	4	$0,1 \pm 0,03$	$245 \pm 10$
	5	$0,15 \pm 0,03$	$265 \pm 10$
	6	$0,18 \pm 0,03$	$280 \pm 10$
	7	$0,20 \pm 0,03$	$303 \pm 10$
	8	$0,19 \pm 0,03$	$323 \pm 10$
	9	$0,17 \pm 0,03$	$350 \pm 10$

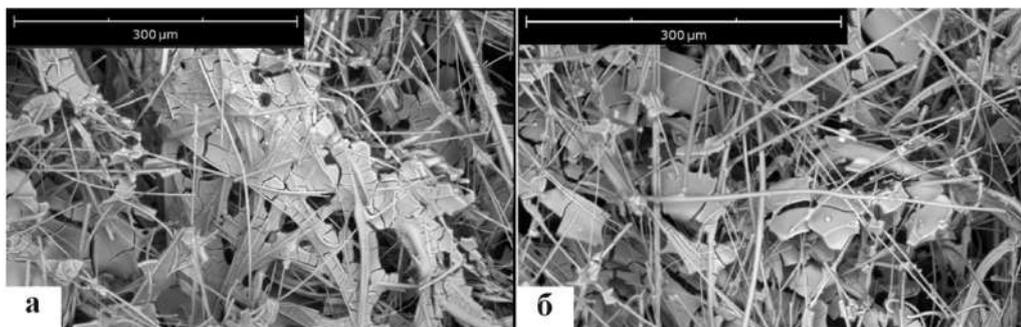


Рис.3.1. Микроструктура образцов, изготовленных с применением 7 мас. % катионного крахмала с содержанием связанного азота:

а) – 0,48 %; б) – 0,20 %.

При увеличении массовой доли связующего в интервале от 3 до 7 мас. % наблюдается увеличение прочности при разрыве (от  $0,3 \pm 0,03$  до  $0,51 \pm 0,03$  МПа соответственно при использовании катионного крахмала с долей связанного азота 0,48 %). При увеличении доли связующего свыше 7 мас. % наблюдалось снижение прочности при разрыве образцов (рис. 3.2., а). Увеличение доли связующего также обуславливало увеличение времени, за которое суспензия фильтровалась через перфорированное дно и формовался дисковый образец. Время фильтрации незначительно увеличивалось при возрастании массовой доли связующего от 3 до 7 %. Заметное увеличение времени набора зафиксировано при введении в гидромассу свыше 8 мас. % ВТС. Так время набора увеличилось со 65 секунд до 155 при увеличении содержания связующего от 7 до 8 мас. %. Увеличение времени набора связано с повышением вязкости гидромассы (рис. 3.2., в). Вязкость гидромассы возрастает от 63 до 84 мПа·с при повышении доли ВТС от 7 до 8 мас. %. Аэродинамическое сопротивление ФЭ все время возрастало при увеличении доли ВТС (рис. 3.2., б), от  $135 \pm 10$  до  $226 \pm 10$  Па при использовании катионного крахмала с долей связанного азота 0,48 %.

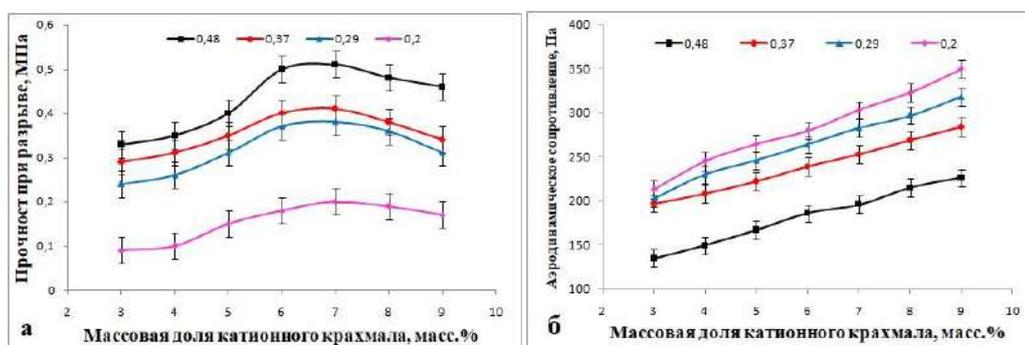


Рис. 3.2. Влияние массовой доли катионного крахмала в гидромассе на:

а – прочность при разрыве образца; б – аэродинамическое сопротивление.

Предположительно при увеличении вязкости затруднялся процесс укладки волокна при формировании ФЭ, а катионный крахмала преимущественно располагался в межпортовом пространстве и не связывал волокна между собой, что объясняет понижение прочности образцов и повышенные значения аэродинамического сопротивления.

### **3.3 Влияние способов сушки на миграцию кремнезоля**

#### **3.3.1 Миграция связующего при конвективной сушке**

Прежде чем определить влияние концентрации используемого высокотемпературного связующего и его количества на свойства ФЭ, необходимо предварительно добиться равномерного распределения данного связующего по толщине стенки фильтрующего элемента, то есть снизить миграцию кремнезоля в процессе сушки. При изготовлении образцов фильтрующих элементов в виде дисков с высотой 10 мм проблема миграции связующего не наблюдается. Из-за небольших размеров образец быстро прогревается со всех сторон, время сушки для такого образца не превышало 2-х часов. Миграция проявлялась при изготовлении образцов в виде полых свеч размером 125 мм при конвективной сушке. Ввиду того, что сформованные и механообработанные заготовки представляют собой каркас волокон, связанных катионном крахмалом, они теряют прочность и способность держать форму при намокании. Для сохранения формы пропитанной заготовки при сушке ее помещали на опорный металлический сердечник, повторяющий внутреннюю поверхность ФЭ. Нагревание сырца начиналось с внешней поверхности элемента, и, следовательно, связующее под действием градиента температуры вместе с влагой перемещалось к внешней поверхности изделия. Таким образом, на поверхности элемента получалась непроницаемая корка кремнезема, связывающего волокна только этой поверхности, а внутренние слои стенки фильтра были представлены переплетенными волокнами, которые не были связаны связующим. Данное явление являлось причиной низкой прочности фильтрующих элементов и высокого аэродинамического сопротивления. В данной работе для устранения миграции были опробованы следующие способы: микроволновая сушка и заморозка заготовок, пропитанных связующим, с последующей конвективной сушкой.

Для понимания влияния данных методов на снижение миграции и улучшения равномерности распределения связующего по толщине стенки фильтрующего элемента, изучены образцы ФГВК, полученных с применением конвективной сушки. В таблице 3.4 представлены значения прочности при разрыве образцов ФЭ с нарушением и без нарушения сплошности внешней поверхности элементов, высушенных при разных температурах. Температура при конвективной сушке влияла только на время сушки, и не оказывала влияния на характеристики образцов.

№ п/п	Температура сушки, °С	Время сушки, мин	$\sigma_{\text{раз}}$ без нарушения сплошности внешней поверхности, МПа	$\sigma_{\text{раз}}$ с нарушением сплошности внешней поверхности, МПа	$\Delta p$ , Па
1	80	24	$0,36 \pm 0,08$	$0,10 \pm 0,04$	$790 \pm 50$
2	100	20	$0,36 \pm 0,08$	$0,08 \pm 0,03$	$780 \pm 50$
3	120	16	$0,38 \pm 0,08$	$0,09 \pm 0,04$	$795 \pm 50$
4	150	10	$0,38 \pm 0,08$	$0,11 \pm 0,06$	$770 \pm 50$

На рисунке 3.3 представлены фотографии микроструктуры условно выделенных внутреннего, среднего и внешнего слоев образца ФЭ, изготовленного с применением конвективной сушки (температура сушки 120 °С). Как уже было сказано ранее, при конвективной сушке связующее мигрирует к внешней поверхности фильтрующего элемента. Весь кремнезем, введенный в структуру ФЭ, крупными агрегатами сел на волокнах внешнего слоя и перекрыл поровое пространство (рис. 3.3., а). Ввиду чего, полученный ФЭ характеризуется высоким аэродинамическим сопротивлением  $795 \pm 50$  Па. Внутренние и средний слои фильтрующего элемента состояли из переплетенных волокон, связанных между собой только органическим связующим (рис. 3.3., б, в).

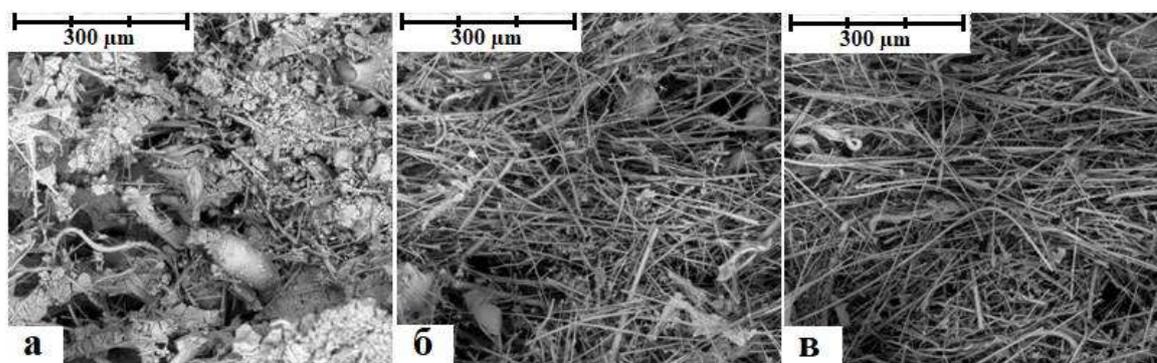


Рис. 3.3. Микроструктура слоев образца ФГВК, изготовленного с применением конвективной сушки при 120 °С:

а) – внешнего слоя; б) – среднего слоя; в) – внутреннего слоя.

После прокаливания образцов при 1000 °С временное связующее выгорело, и таким образом внутренний и внешний слои состояли из волокон, переплетенных между собой, а высокотемпературное связующее в этих слоях практически отсутствовало. Прочность такого образца составила всего  $0,38 \pm 0,08$  МПа, а при нанесении насечки снизилась до  $0,09 \pm 0,04$  МПа.

### 3.3.2 Микроволновая сушка

Особенностью микроволновой сушки является то, что за счет кинетической энергии движения молекул процесс нагревания начинается изнутри [142]. В процессе испарения влаги поверхность охлаждается, а температура внутри тела остается выше. Это является движущей силой процесса, влага стремится выйти из внутренних областей к поверхности [142, 143]. Помимо ускорения процесса сушки, микроволновая сушка позволяет снизить миграцию связующего. Исходя из результатов экспериментов, проводимых на образцах 60/40-125, пропитанных высокотемпературным связующим, время сушки сократилось до 100 минут при мощности 200 Вт в сравнении с конвективной сушкой, длившейся 8 часов для такого же образца. С увеличением мощности микроволновой сушки до 800 Вт время сушки сократилось до 20 минут. Увеличение мощности сушки повлияло только на длительность сушки и не оказало значительного влияния на свойства ФЭ (таблица 3.5).

Таблица 3.5

№ п/п	Мощность микроволновой сушки, Вт	Время сушки, мин	$\sigma_{\text{раз}}$ без нарушения сплошности внешней поверхности, МПа	$\sigma_{\text{раз}}$ с нарушением сплошности внешней поверхности, МПа	$\Delta p$ , Па
1	230	100	$0,46 \pm 0,08$	$0,42 \pm 0,06$	$420 \pm 50$
2	390	45	$0,46 \pm 0,08$	$0,43 \pm 0,06$	$420 \pm 50$
3	540	30	$0,48 \pm 0,08$	$0,43 \pm 0,06$	$410 \pm 50$
4	800	20	$0,48 \pm 0,08$	$0,44 \pm 0,06$	$410 \pm 50$

Относительно высокие значения прочности при небольшом аэродинамическом сопротивлении обеспечивается за счет равномерного распределения связующего по толщине стенки ФЭ. На рисунке 3.4 представлена микроструктура слоев образца ФЭ, полученного с применением микроволновой сушки при мощности 230 (рис. 3.4., а-б) и 800 Вт (рис. 3.4., г-е). В обоих случаях во внешнем слое не наблюдается непроницаемой корки связующего, а микроструктура схожа с микроструктурой среднего и внутреннего слоев. Агрегированные частицы кремнезема располагаются на поверхности волокон и в местах их переплетения.

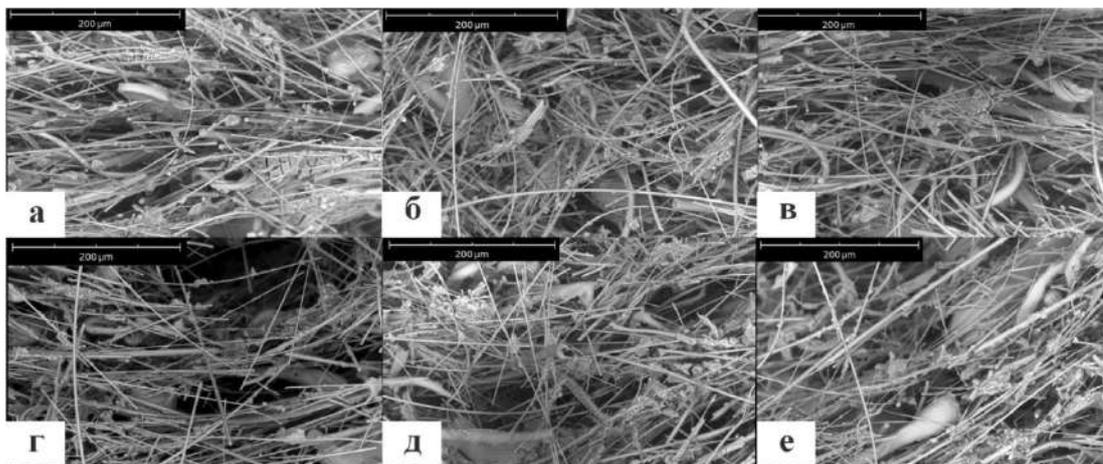


Рис. 3.4. Фотографии микроструктуры слоев образцов ФГВК, изготовленных с применением микроволновой сушки:

- а) – внешнего слоя, при мощности 230 Вт; б) – среднего слоя, при мощности 230 Вт; в) – внутреннего слоя, при мощности 230 Вт; г) – внешнего слоя, при мощности 800 Вт; д) – среднего слоя, при мощности 800 Вт; е) – внутреннего слоя, при мощности 800 Вт.

Прочность образцов, полученных с применением микроволновой сушки при любой мощности, при нанесении насечки снижается на 8,4-10,4 %, что свидетельствует о том, что миграция не устраняется полностью.

### 3.3.3 Заморозка образцов, пропитанных связующим, с последующей конвективной сушкой.

Использование заморозки образцов, пропитанных связующим, обусловлено свойством кремнезоля необратимо коагулировать при воздействии низких температур [144]. Схема процесса заморозки/разморозки золя внутри фильтрующего элемента представлена на рисунке 3.5.

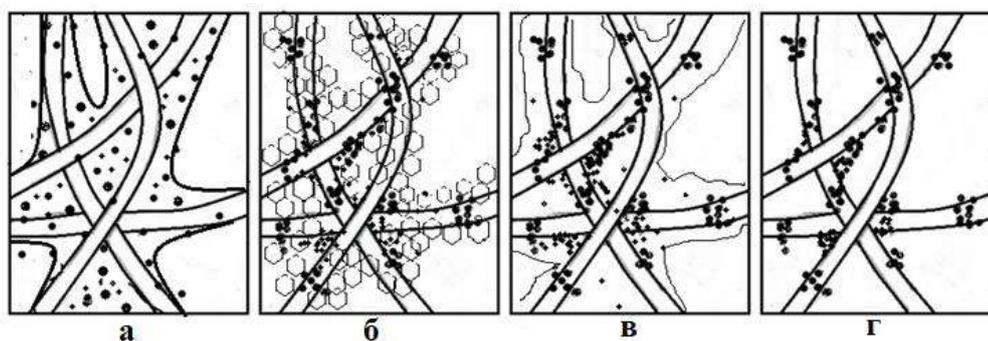


Рисунок 3.5. Процесс заморозки/разморозки и сушки коллоидного кремния в каркасе волокон: а – стабильное состояние кремнезоля в каркасе волокон; б – замораживание; в – разморозка; г – сушка геля.

В теле фильтрующего элемента коллоидный кремнезем распределен по поверхности волокон. Во время заморозки кристаллы замерзающей воды отталкивают частицы золя от фронта заморозания в незамерзшую область (в сторону волокна). Таким образом, при замораживании

частицы диоксида кремния равномерно осаждаются по всему каркасу матрицы. В незамерзшей воде увеличивается концентрация золя и электролита [155]. В результате отнятия воды при вымораживании от дисперсной фазы и воды из защитных гидратных оболочек частиц, теряется адсорбционный баланс стабилизатора. Повышение концентрации электролита приводит к сжатию двойного электрического слоя и понижению энергетического барьера, что способствует началу коагуляции, сопровождающейся образованием неразрушимых силоксановых связей. Процесс агломерации необратим [149]. После заморозки фильтрующий элемент помещают в сушилку, и сушат при  $120 \pm 5$  °С в течение 16-24 часов. В процессе сушки вода, образовавшаяся в процессе таяния льда, свободно диффундирует к поверхности волокнистого элемента, захватывая на пути свободно диспергированный коллоидный кремнезем. Агрегированный на волокнах кремнезем (гель) имеет низкую скорость диффузии, которой не достаточно для перемещения связующего к поверхности фильтрующего элемента. Вода испаряется из пространства между частицами, в то время как гель претерпевает усадку и обретает свойство твердого тела.

В таблице 3.6 представлены свойства образцов ФГВК 60/40-125, полученные при разных режимах заморозки.

Таблица 3.6

№ п/п	Температура заморозки, °С	Время выдержки при температуре заморозки, мин	$\sigma_{\text{разб}}^{\text{без нарушения сплошности внешней поверхности, МПа}}$	$\sigma_{\text{разс}}^{\text{с нарушением сплошности внешней поверхности, МПа}}$	$\Delta p$ , Па
1.1	-20	10	$0,37 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,03$	$790 \pm 50$
1.2		20	$0,40 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$	$730 \pm 50$
1.3		30	$0,42 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,03$	$690 \pm 50$
1.4		40	$0,43 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,03$	$645 \pm 50$
1.5		50	$0,45 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,03$	$600 \pm 50$
1.6		60	$0,48 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,03$	$590 \pm 50$
2.1	-30	10	$0,44 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,03$	$630 \pm 50$
2.2		20	$0,45 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,03$	$600 \pm 50$
2.3		30	$0,47 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,03$	$590 \pm 50$
2.4		40	$0,49 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,03$	$560 \pm 50$
2.5		50	$0,52 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,03$	$510 \pm 50$
2.6		60	$0,57 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$	$490 \pm 50$
3.1	-40	10	$0,47 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,03$	$590 \pm 50$
3.2		20	$0,49 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,03$	$560 \pm 50$
3.3		30	$0,52 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,03$	$510 \pm 50$
3.4		40	$0,57 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$	$490 \pm 50$
3.5		50	$0,57 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$	$490 \pm 50$
3.6		60	$0,57 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$	$490 \pm 50$

Прочность ФЭ элементов, изготовленных с применением заморозки заготовок, пропитанных связующим, возрастает с понижением температуры заморозки и с повышением времени выдержки (рис. 3.6., а), аэродинамическое сопротивление в данных случаях уменьшается (рис. 3.6., б).

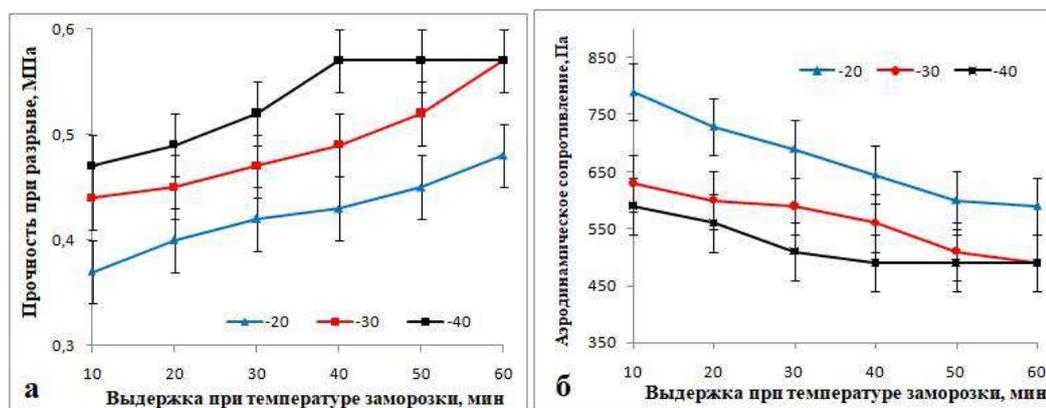


Рис. 3.6. Свойства образцов ФЭ, полученных с применением заморозки пропитанных высокотемпературным связующим заготовок, с последующей конвективной сушки:

а – прочность при разрыве образцов при разных режимах заморозки; б – аэродинамическое сопротивление образцов, полученных при разных режимах заморозки.

При температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  при увеличении времени выдержки от 10 до 60 минут прочность ФЭ увеличилась от  $0,37 \pm 0,03$  до  $0,48 \pm 0,03$  МПа (рис. 3.6., а). При нанесении насечки на внешнюю поверхность образца прочность снизилась на 54 % при времени выдержки 10 минут и на 31,3 % при времени выдержки 60 минут. Аэродинамическое сопротивление уменьшилось от  $790 \pm 50$  до  $590 \pm 50$  Па при увеличении времени выдержки при минимальной температуре от 10 до 60 минут соответственно (рис. 3.6., б). Снижение прочности при нанесении насечки и незначительное снижение аэродинамического сопротивления при увеличении времени выдержки при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  обусловлено тем, что миграция при данном режиме не была устранена, о чем свидетельствует распределение связующего по толщине стенки фильтра при времени выдержки 10 минут, где связующее было агрегировано во внешнем слое стенки (рис. 3.8., а-1). При этом средний и внутренний слой был представлен не связанными волокнами (рис. 3.8, а-2, а-3). При увеличении времени выдержки до 60 минут внешний и средний слои ФЭ приставляли собой волокна, скрепленные высокотемпературным связующим в местах их переплетения (рис. 3.8, б-1, б-2), в отличие от внутреннего слоя, который состоял из волокон, не покрытых связующим (рис. 3.8, б-3).

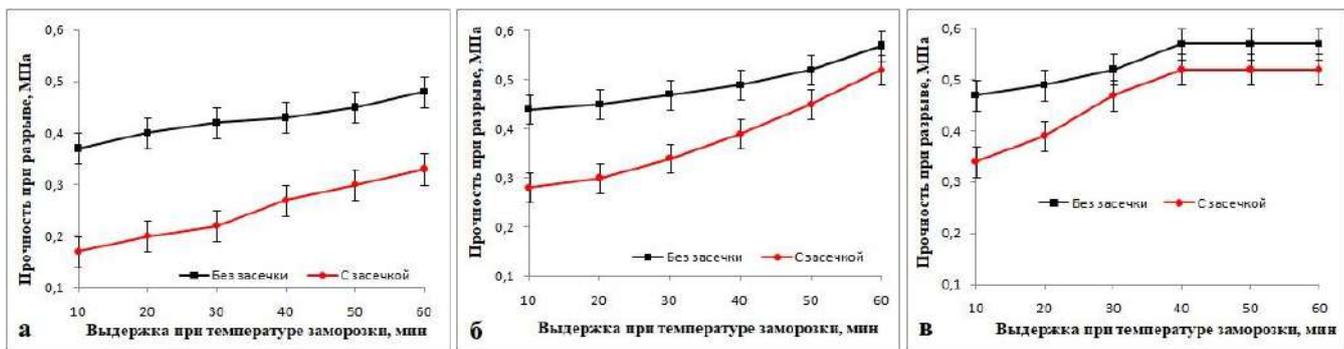


Рис. 3.7. Прочность при разрыве образцов ФЭ, полученных с применением заморозки заготовок, пропитанных высокотемпературным связующим при разных температурах, с последующей конвективной сушкой:

а – замороженные при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б – замороженные при  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в – замороженные при  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

При снижении температуры заморозки до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  при увеличении времени выдержки от 10 до 60 минут прочность ФЭ увеличилась от  $0,44 \pm 0,03$  до  $0,57 \pm 0,03$  МПа (рис. 3.6., а). При нанесении насечки на внешнюю поверхность образца прочность снизилась на 36,4 % при времени выдержки 10 минут и на 8,8 % при времени выдержки 60 минут (рис. 3.7., б). Аэродинамическое сопротивление уменьшилось от  $630 \pm 50$  до  $490 \pm 50$  Па при увеличении времени выдержки при минимальной температуре от 10 до 60 минут соответственно (рис. 3.5., б). При данном температурном режиме связующее распределяется во внешнем и среднем слоях стенки ФЭ (рис. 3.8., в-1, в-2), и практически отсутствует во внутреннем слое при времени выдержки 10 минут (рис. 3.8., в-3). Но при увеличении времени выдержки до 60 минут связующее распределено более равномерно и связывает волокна во внешнем, среднем и внутренних слоях (рис. 3.8., г-1, г-2, г-3).

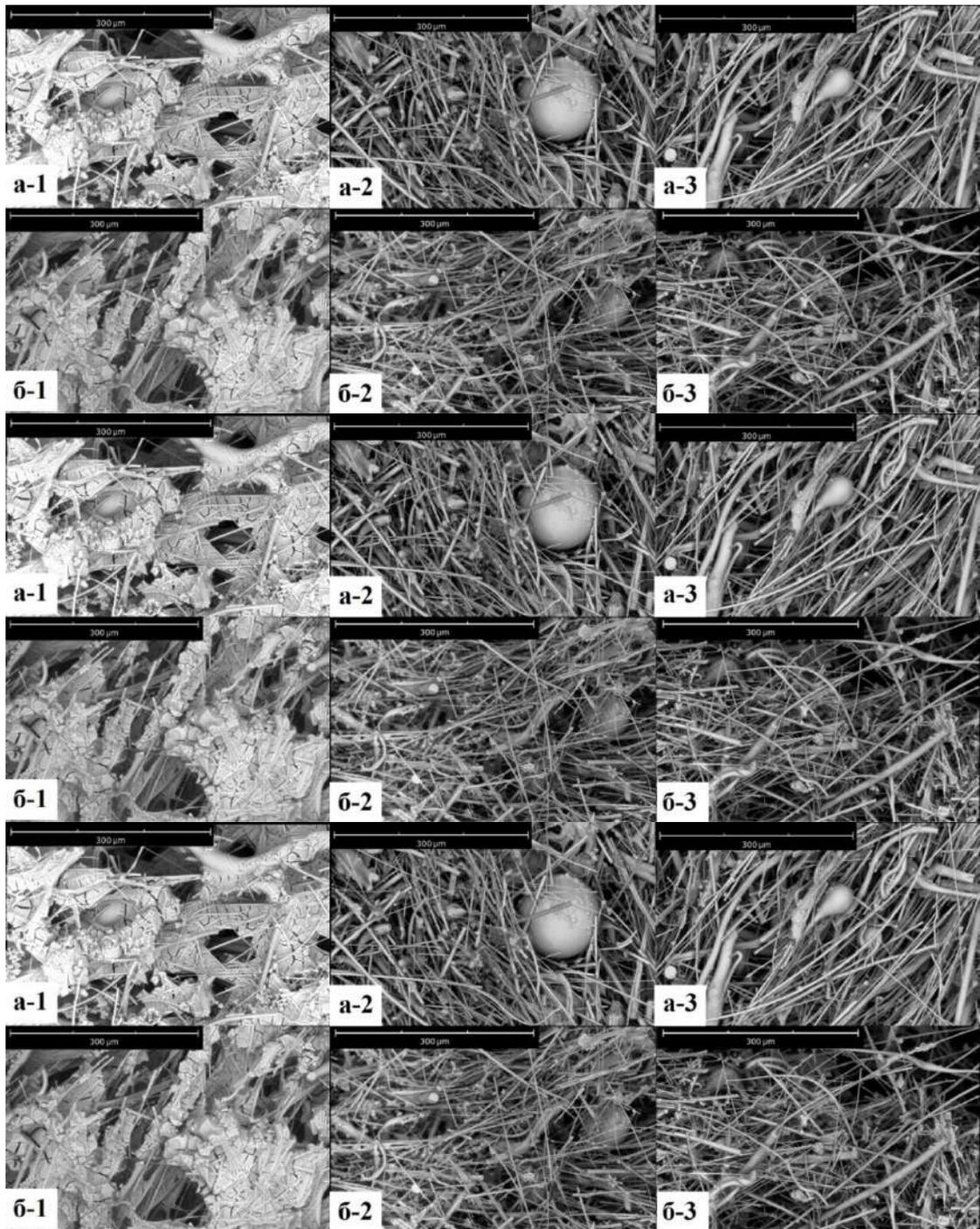


Рис. 3.8. Фотографии микроструктуры слоев образцов ФЭ, полученных при разных параметрах заморозки:

а-1, а-2, а-3 – внешнего, среднего и внутреннего соответственно, при температуре заморозки - 20 °С при выдержке 10 минут; б-1, б-2, б-3 – внешнего, среднего и внутреннего соответственно, при температуре заморозки - 20 °С при выдержке 60 минут; в-1, в-2, в-3 – внешнего, среднего и внутреннего соответственно, при температуре заморозки -30 °С при выдержке 10 минут; г-1, г-2, г-3 – внешнего, среднего и внутреннего соответственно, при температуре заморозки - 30 °С при выдержке 60 минут; д-1, д-2, д-3 – внешнего, среднего и внутреннего соответственно, при температуре заморозки - 40 °С при выдержке 10 минут; е-1, е-

2, е-3 – внешнего, среднего и внутреннего соответственно, при температуре заморозки - 40 °С при выдержке 40 минут.

При снижении температуры заморозки до -40 °С при увеличении времени выдержки от 10 до 40 минут прочность ФЭ увеличилась от  $0,47 \pm 0,03$  до  $0,57 \pm 0,03$  МПа (рис. 3.6., а). При нанесении насечки на внешнюю поверхность образца прочность снизилась на 27,7 % при времени выдержки 10 минут и на 8,8 % при времени выдержки 40 минут (рис. 3.7., в), при увеличении времени выдержки свыше 40 минут повышение прочности образца не проявляется. Аэродинамическое сопротивление уменьшилось от  $630 \pm 50$  до  $490 \pm 50$  Па при увеличении времени выдержки при минимальной температуре от 10 до 40 минут соответственно (рис. 3.6., б). При данном температурном режиме связующее распределяется во внешнем и среднем слое стенки ФЭ (рис. 3.8., д-1, д-2), и практически отсутствует во внутреннем слое при времени выдержки 10 минут (рис. 3.8., д-3). При увеличении времени выдержки до 40 минут связующее распределено более равномерно и связывает волокна во внешнем, среднем и внутренних слоях (рис. 3.8., е-1, е-2, е-3). Разница в микроструктуре и, соответственно, в свойствах образцов, объясняется, тем, что при более высоких температурах заморозки и времени выдержки, слои образцов не замораживались равномерно. Предположительно, что связующее во внутреннем и среднем слоях не гелировалось, и, следовательно, сохраняло состояние коллоидной системы. Следовательно, при последующей сушке кремнезоль вместе с влагой диффундировало к нагреваемой поверхности элемента.

Снижение прочности образцов, полученных с применением заморозки пропитанного образца при -40 °С при выдержке 40 минут свидетельствует о том, что также как и при использовании микроволновой сушки миграция не устраняется полностью. Однако значение прочности образцов, полученных с применением заморозки ( $0,57 \pm 0,03$  МПа) превышает значения прочности образцов, полученных с применением микроволновой сушки ( $0,48 \pm 0,03$  МПа). Различие в прочности определяется микроструктурой образцов (рис. 3.9). Данное различие также обуславливает разницу в значениях аэродинамического сопротивления.

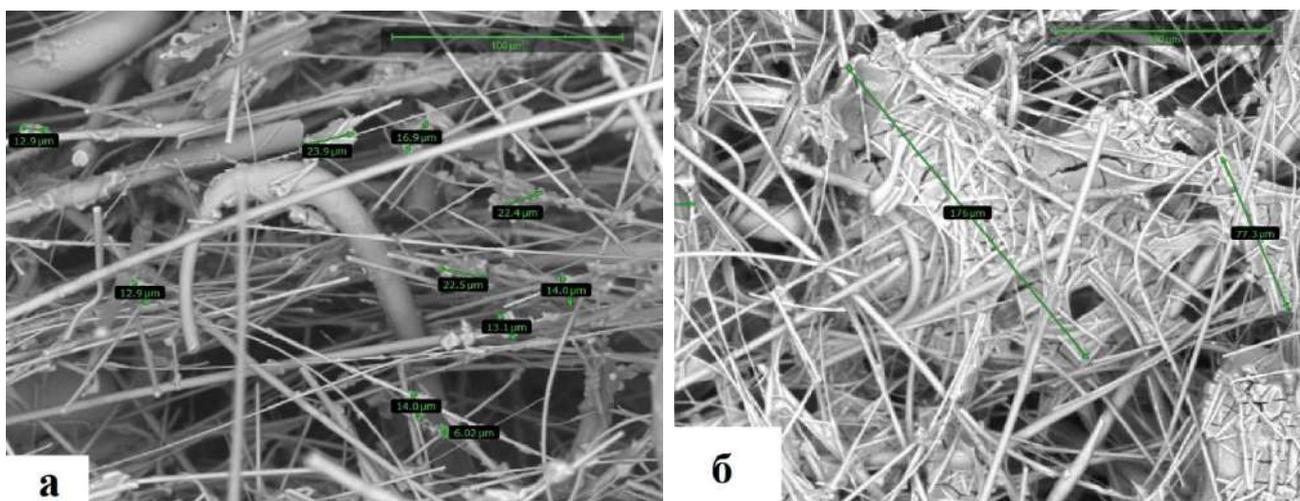


Рис. 3.9. Микроструктуры образцов, полученных с применением:

а – микроволновой сушки при мощности 800 Вт; б – заморозки пропитанных связующим заготовок при  $-40^{\circ}\text{C}$  при выдержке 40 минут.

При микроволновой сушке, влага, испаряясь, дезагрегировала частицы кремнезема, в итоге получена структура с размерами агрегатов, не превышающих 30 нм. Агрегаты расположены на волокнах, есть места контакта волокон, которые не связаны кремнеземом. При получении ФЭ с применением заморозки пропитанного образца с последующей конвективной сушкой, кремнезоль коагулирует на поверхности волокна и местах их переплетения. В результате кремнезем представлен крупными агрегатами в структуре образцов, что обуславливает сравнительно высокую прочность при разрыве, и сравнительно высокое аэродинамическое сопротивление, поскольку кремнезем не распределяется тонким слоем по поверхности волокна, а крупными агрегатами, находясь на волокнах и местах их переплетения, частично перекрывает поровое пространство. В этом случае агрегаты являются препятствием при движении воздуха.

### 3.4 Влияние параметров кремнезоля на свойства ФЭ

В качестве высокотемпературного связующего в работе использовали коллоидный диоксид кремния или кремнезоли – стабильные дисперсии, состоящие из дискретных частиц аморфного кремнезема [106, 107]. Эти частицы очень мало различаются с химической точки зрения, основная часть всегда представляет собой  $\text{SiO}_2$ . Однако стабилизаторы, размер частиц, концентрация частиц и состав поверхности могут варьироваться. Размер наночастиц кремнезема может варьироваться от самых маленьких со средним диаметром 4 нм до самых крупных, близких к размеру объемных материалов, которые составляют примерно 1 мкм. Максимальный размер коллоидных частиц ограничен 100 нм, поскольку при больших размерах частиц начинается седиментация золя. Повышенная реакционная способность наночастиц по сравнению с объемным материалом обусловлена наличием большого количества недостаточно координированных атомов кислорода

на поверхности и, следовательно, поверхностная энергия наночастицы очень высока. Склонность наночастиц к агрегации в растворе также является проявлением уменьшения площади поверхности частиц и, следовательно, их высокого энергетического состояния [106, 107, 186].

Коллоидный диоксид кремния один из самых востребованных наноматериалов, который широко используется в разных отраслях керамического производства [106, 107, 186]. Производство наночастиц кремнезема и золей кремнезема считается достаточно развитой сферой. Поэтому, на сегодняшний день данный продукт широко представлен на рынке и коммерчески доступен [186].

В настоящей работе были использованы кремнезоли отечественного производства с массовой долей диоксида кремния 20, 30 и 40 мас. %. В таблице 3.7 приведены свойства образцов ФЭ в зависимости от концентрации используемого кремнезоля и количества его введения. Количество связующего, вводимого в процессе пропитки в каркас волокон контролировалось временем пропитки. Для оценки и описания результатов, количество вводимого связующего определялось как влагоемкость фильтра и рассчитывалось по формуле:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (3.1)$$

где  $m_1$  – масса сухой заготовки фильтрующего элемента до пропитки кремнезолом, г;  $m_2$  – масса заготовки фильтрующего элемента, пропитанного кремнезолом, г.

Образцы пропитывались до влагоемкости 60 %, свыше данного значения связующее стекало с образца, что затрудняло установления стабильности количества кремнезоли в каркасе ФЭ. На рисунке 3.9 представлены зависимости аэродинамического сопротивления и прочности при разрыве образцов ФГВК 60/40-125 от концентрации и количества вводимого высокотемпературного связующего.

При использовании кремнезоля с концентрацией диоксида кремния 20 мас. % прочность при разрыве образцов ФЭ возрастает от  $0,23 \pm 0,03$  до  $0,36 \pm 0,03$  МПа при увеличении влагоемкости пропитанной заготовки от 30 до 60 %. Аэродинамическое сопротивление в данном интервале влагоемкости увеличивалось от  $300 \pm 50$  до  $425 \pm 0,50$  Па. Низкие значения прочности и аэродинамического сопротивления обусловлено тем, что введенного в структуру связующего недостаточно, чтобы скрепить волокна в местах их переплетения, а имеющееся в каркасе связующее покрывает волокна тонким слоем и не выходит в поровое пространство (рис. 3.10).

Таблица 3.7

№ п/п	Массовая доля диоксида кремния, %	Время выдержки при температуре заморозки, мин	$\sigma_{\text{раз}}$ , МПа	$\Delta p$ , Па
1.1	20	30	$0,23 \pm 0,03$	$299 \pm 50$
1.2		35	$0,24 \pm 0,03$	$310 \pm 50$
1.3		40	$0,26 \pm 0,03$	$330 \pm 50$
1.4		45	$0,28 \pm 0,03$	$360 \pm 50$
1.5		50	$0,30 \pm 0,03$	$380 \pm 50$
1.6		55	$0,32 \pm 0,03$	$400 \pm 50$
1.7		60	$0,36 \pm 0,03$	$425 \pm 50$
2.1	30	30	$0,48 \pm 0,03$	$447 \pm 50$
2.2		35	$0,51 \pm 0,03$	$450 \pm 50$
2.3		40	$0,53 \pm 0,03$	$490 \pm 50$
2.4		45	$0,56 \pm 0,03$	$550 \pm 50$
2.5		50	$0,58 \pm 0,03$	$635 \pm 50$
2.6		55	$0,62 \pm 0,03$	$750 \pm 50$
2.7		60	$0,66 \pm 0,03$	$896 \pm 50$
3.1	40	30	$0,67 \pm 0,03$	$600 \pm 50$
3.2		35	$0,71 \pm 0,03$	$690 \pm 50$
3.3		40	$0,75 \pm 0,03$	$800 \pm 50$
3.4		45	$0,78 \pm 0,03$	$970 \pm 50$
3.5		50	$0,81 \pm 0,03$	$1150 \pm 50$
3.6		55	$0,83 \pm 0,03$	$1300 \pm 50$
3.7		60	$0,85 \pm 0,03$	$1500 \pm 50$

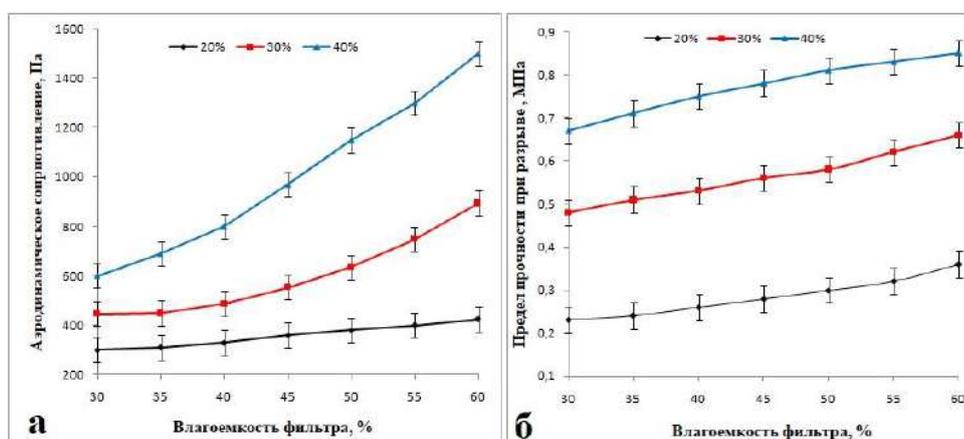


Рис. 3.10. Влияние параметров кремнезоля на свойства образцов ФЭ:

а – аэродинамическое сопротивление; б – прочность при разрыве.

Максимальное значение прочности при разрыве достигается при использовании кремнезоля с концентрацией диоксида кремния 40 мас. %. Прочность возрастает от  $0,67 \pm 0,03$  до  $0,85 \pm 0,03$  МПа при увеличении влагоемкости пропитанной заготовки от 30 до 60 %. При высоких значениях прочности ФЭ также характеризуется высокими значениями аэродинамического сопротивления. От  $600 \pm 50$  до  $1500 \pm 50$  Па при увеличении влагоемкости пропитанной заготовки в данном

интервале влагоемкости. Высокие значения прочности и аэродинамического сопротивления объясняются тем, при использовании более концентрированного кремнезоля в структуру вводится большее количество диоксида кремния. Связующее покрывает волокна, связывает их в месте переплетения и заполняет поровое пространство (рис. 3.10).

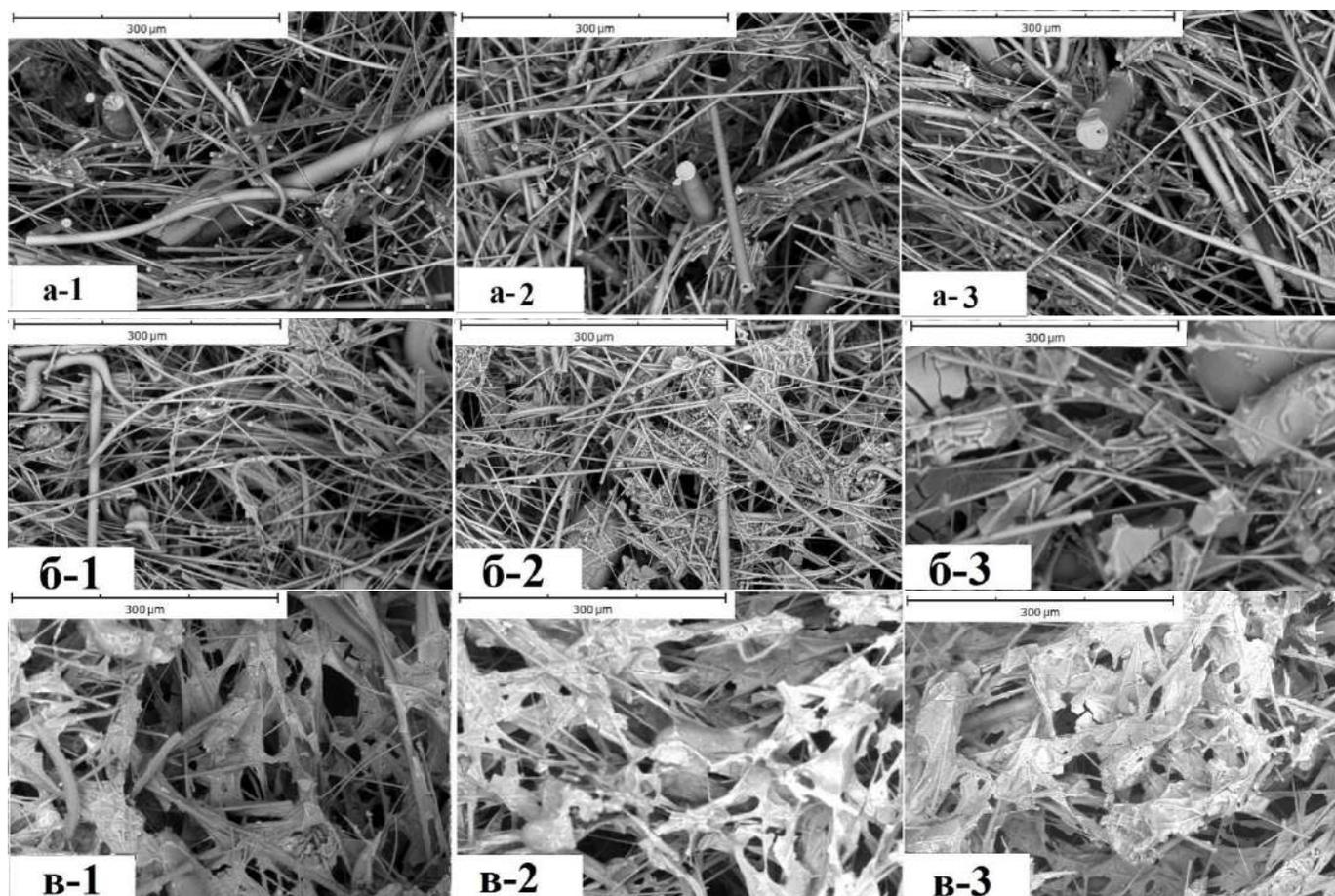


Рис. 3.11. Микроструктура образцов ФЭ, полученных с применением кремнезоля с разной массовой долей диоксида кремния:

а-1, а-2, а-3 – 20 мас. % при влагоемкости образца 30, 45 и 60 % соответственно; б-1, б-2, б-3 – 30 мас. % при влагоемкости образца 30, 45 и 60 % соответственно; в-1, в-2, в-3 – 40 мас. % при влагоемкости образца 30, 45 и 60 % соответственно.

При использовании кремнезоля с концентрацией диоксида кремния 30 мас. % прочность элемента изменяется от  $0,48 \pm 0,03$  до  $0,66 \pm 0,03$  МПа в интервале влагоемкости заготовки от 30 до 60 %. Аэродинамическое сопротивление образцов в данном интервале влагоемкости изменялось от  $450 \pm 50$  до  $896 \pm 50$  Па. Критическое значение сопротивления  $600 \pm 0,50$  Па достигается при влагоемкости элемента 50 %, а необходимая прочность достигается при влагоемкости 35 %. Таким образом, имеется широкий диапазон влагоемкости (от 35 до 50 %), в пределах которого можно изготовить ФЭ с требуемыми характеристиками. Данное связующее использовали при изготовлении опытно-промышленных партий.

## ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Результаты научно-исследовательской работы, выполненные в рамках диссертационной работы использовали при разработке технического регламента ТР 15112213-037.01.2022 и технических условий 23.20.12-202-15112213-2022. Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы представлен в **приложении А**. Партии изделий для проведения опытно-промышленных испытаний в условиях действующего предприятия изготавливали в соответствии с разработанными технологическим регламентом и техническими условиям. По результатам работы получено два патента (**Приложения Б и В**).

Испытания проводили на площадках:

общества с ограниченной ответственностью «Гринтек». Акт промышленных испытаний установки УТО 100 К основанной на керамических каталитических фильтрующих элементах приведен в **приложении Г**;

общества с ограниченной ответственностью «Завод ТЕХНО». Акт о проведении опытно-промышленных испытаний приведен в **приложении Д**;

публичного акционерного общества «Магнитогорский металлургический комбинат» (ПАО «ММК»). Акт технической оценки фильтрующих элементов приведен в **приложении Е**.

Так же испытания проводились на площадках Новгородского металлургического завода АО «НМЗ», Подольском заводе алюминиевых сплавов, и горно-обогатительных комбинатов. Описание результатов испытаний приведены в параграфах главы 4.1-4.3.

### 4.1 Испытания на Новгородском металлургическом заводе (АО «НМЗ»)

#### 4.1.1 Результаты испытаний фильтра керамического ФКИ 9,8 в системе газоочистки печи «Кумера»

Анодная печь «Кумера» в основном применяется для конвертирования жидкой меди для удаления из расплава Fe, Ni, S. Отличительной особенностью эксплуатации данной печи в условиях АО НМЗ является применение печи для плавки медных ломов и черновой меди, поступающей на предприятие от других компаний холдинга РМК.

Измерения параметров газопылевого потока при работе установки ФКИ-9.8 подключённой к шлаковой камере печи «Кумера» АО «НМЗ» проводилось на фазе печи – плавка. В процессе работы печи в данной фазе наблюдалось максимально интенсивное пыление дымовых газов. В процессе испытаний установки ФКИ-9.8 на агрегате «Кумера» проводился непрерывный суточный мониторинг температуры. Результаты мониторинга были сведены в единый, общий график со шкалой абсолютного времени, приведены на рисунке 4.1.

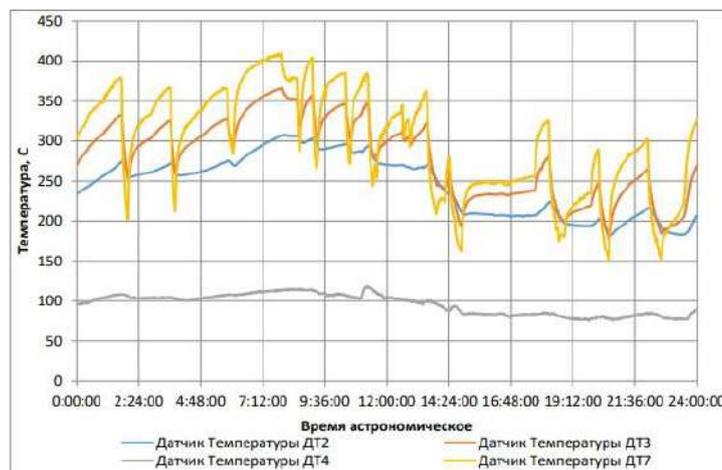


Рис. 4.1. Тренд показаний датчиков температуры установки по времени (данные за сутки 21.12.2021г.).

В процессе исследований также были проведены представительные замеры аэродинамики и запылённости. В исследованиях, проводимых на печи «Кумера» наиболее показателен период работы установки ФКИ-9.8 за 21.12.2021г. приведённый ниже (рис. 4.2). Перепад давления на срабатывание системы импульсной регенерации был установлен в начале испытаний на значении 1,7 кПа, в течение 9 часов работы установки (с 09:00 до 18:00 часов), далее, при выявлении факта частого срабатывания системы (с 17:00 до 18:00) на уровень 1,9 кПа. Производительность вентилятора при этом составляла 60% от номинала. Показатели окружающей среды при проведении представительных замеров аэродинамики и запылённости на агрегатах 22.01.2022 в период с 9.08 по 10.43: Температура окружающей среды в месте замера +14,50 °С, атмосферное давление 100360 Па, относительная влажность 28,2 %.

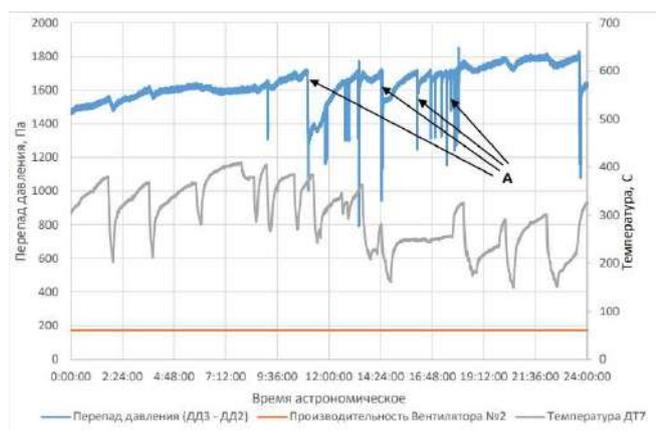


Рис. 4.2. Линия тренда работы установки ФКИ-9.8 на технологической линии печи «Кумера» (21.12.2021г). Срабатывание импульсной регенерации фильтров настроено сначала на перепад в 1,7 кПа, затем на перепад 1,9 кПа. А-регенерация.

Результаты измерений параметров газопылевого потока на входе и выходе из ФКИ 9,8 подключенной к системе газоочистки печи «Кумера» приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

№ п/п	Определяемая характеристика	Единица измерения	На входе ФКИ-9,8	На выходе ФКИ-9,8
1	Расход газов	Нм <sup>3</sup> /ч	353	341
2	Расход газов	м <sup>3</sup> /ч	592	469
3	Температура газов	°С	405	150
4	Давление статическое	Па	-335	-30080
5	Скорость потока	м/с	8,6	6,8
6	Концентрация взвешенных частиц	мг/м <sup>3</sup>	365	5
7	Эффективность очистки от взвешенных частиц	%	99,7	

#### 4.1.2 Результаты испытаний фильтра керамического ФКИ 9,8 в системе газоочистки печи «Мерц»

Фильтровальная установка работала в круглосуточном режиме с 10.12.2021 по 16.12.2021. В связи с тем, что температура продуктов горения в точке отбора превышала 700 °С некоторых фазах компании печи, перед ФКИ 9,8 был установлен двухходовой трубчатый газоохладитель, управляемый контроллером пульта управления ФКИ. Автоматизированная система управления позволяла подавать в фильтровальную установку продукты горения с температурой не более 400 °С. В процессе испытаний установки ФКИ-9.8 на агрегате «Мерц» проводился непрерывный суточный мониторинг температуры. Мониторинг проводился в точке подключения установки ФКИ-9.8 в техпроцесс печи (шлаковая камера за печью) в период 13.12.2021 г. по 16.12.2021 г. Результаты мониторинга были сведены в единый, общий график со шкалой абсолютного времени, приведены на рисунке 4.3.

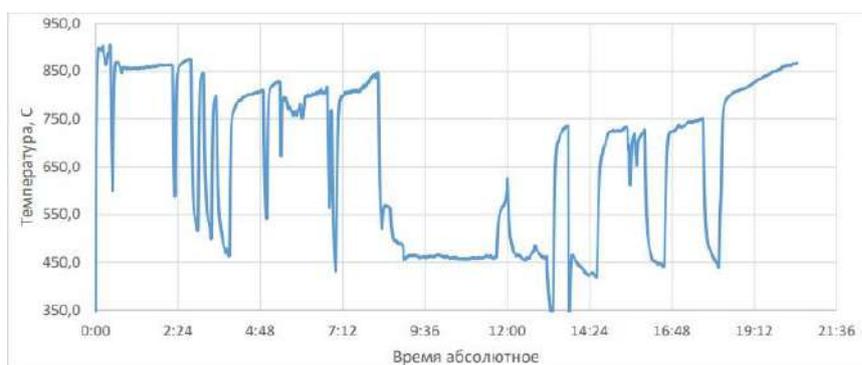


Рис. 4.3. Тренд изменения температуры продуктов сгорания по времени (данные за сутки 15.12.2021 г.).

В ходе непрерывных испытаний установки ФКИ-9.8 на агрегате «Мерц» также велось наблюдение за основными параметрами работы установки применительно к исследуемому техпроцессу. В ходе проведения исследований техпроцесса на агрегате и апробации системы газоочистки был собран ряд статистических данных, подтверждающий стабильность работы системы газоочистки на основе керамических фильтров.

В процессе исследований (16.12.2021 г.) также были проведены представительные замеры аэродинамики и запылённости. Результаты замеров приведены в сводной таблице 4.2, ниже приведены тренды работоспособности установки в процессе проведения замеров. В ходе работы установки ФКИ-9.8 на технологическом газоходе печи «Мерц» получен тренд зависимости перепада давления на керамических фильтрующих элементах в зависимости от времени работы установки. На технологической линии печи «Мерц» наиболее показательна линия тренда за 13.12.2021 г, представленная на рисунке 4.4.

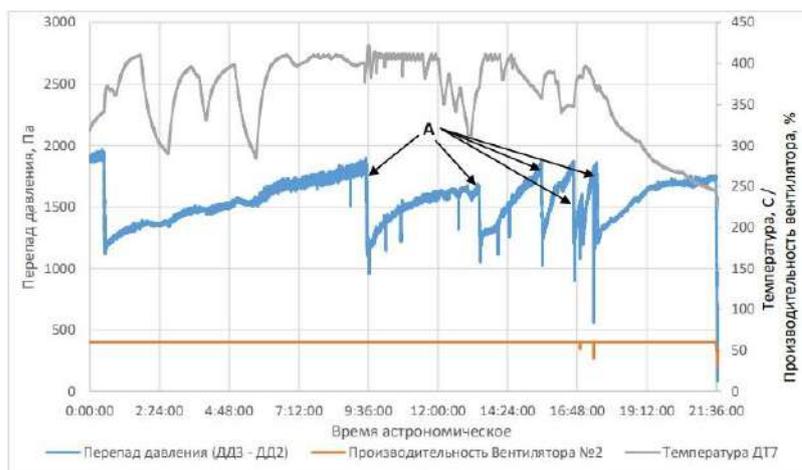


Рис. 4.4. – Линия тренда работы установки ФКИ-9.8 на технологической линии печи «Мерц» (13.12.2021г). Срабатывание импульсной регенерации настроено перепад в 1,7 кПа. (А-импульсная регенерация).

Из рисунка 4.4 видно, что в ходе работы установки перепад давления на фильтре постоянно растёт с периодичностью от импульса к импульсу, за счёт зарастания фильтров кеком. Нагляден плавный во времени, пологий рост значения перепада давления. Первый пик в 1,7 кПа с 1,1 кПа достигается за 8,5 часов работы установки (с 1:00 до 9:30), далее происходит процесс регенерации фильтрующих элементов. После регенерации, сопротивление фильтров падает до уровня 1,1 кПа, и далее снова растёт до уровня 1,7 кПа, цикл повторяется за сутки не менее 5-6 раз. Средний показатель по срабатыванию цикла регенерации в грубом приближении составляет около 1 раза за 4 часа. В данных за предыдущие и последующие периоды времени работы установки ФКИ-9.8 на технологической линии печи «Мерц» тренды повторяются с суточной периодичностью. При изучении настоящей линии тренда стоит отметить появление ярко выраженной характерной «пилы», графика с пиками и спадами, количество данных пиков увеличивается со временем, при том начальное давление после цикла импульсной регенерации сохраняется в районе 1,1 кПа. Расход на рабочем вентиляторе остаётся постоянным, и лежит на уровне 60% от номинальной

производительности. Для наглядности, на рисунке также изображен тренд по температуре на входе в фильтрационную установку.

Измерение параметров газопылевого потока проводились перед и за установкой ФКИ-9.8. Показатели окружающей среды при проведении представительных замеров аэродинамики и запылённости: температура окружающей среды в месте проведения измерений +21,3 °С, атмосферное давление 100360 Па, относительная влажность 25,6%. В таблице 4.2 приведены результаты измерений параметров газопылевого потока на входе и выходе из ФКИ 9,8.

Таблица 4.2

№ п/п	Определяемая характеристика	Единица измерения	На входе ФКИ-9,8	На выходе ФКИ-9,8
1	Расход газов	Нм <sup>3</sup> /ч	216	260
2	Расход газов	м <sup>3</sup> /ч	498	362
3	Температура газов	°С	350	96
4	Давление статическое	Па	-187	-1968
5	Скорость потока	м/с	7,2	5,3
6	Концентрация взвешенных частиц	мг/м <sup>3</sup>	18548	5
7	Эффективность очистки от взвешенных частиц	%	99,9	

#### 4.1.3 Результаты испытаний фильтра керамического ФКИ 9,8 в системе газоочистки печи «ТРОФ»

Конвертерная печь «ТРОФ» (Titing Rotating Oxy-Fuel) предназначена для переработки вторичных цветных металлов. Основное преимущество данной печи заключается в эффективном перемешивании шихтовых материалов в процессе плавки. В процессе испытаний установки ФКИ-9.8 на агрегате «ТРОФ» проводился непрерывный суточный мониторинг температуры. Мониторинг проводился в точке подключения установки ФКИ-9.8 в техпроцесс печи. Результаты мониторинга были сведены в единый, общий график со шкалой абсолютного времени, приведены на рисунке 4.5.

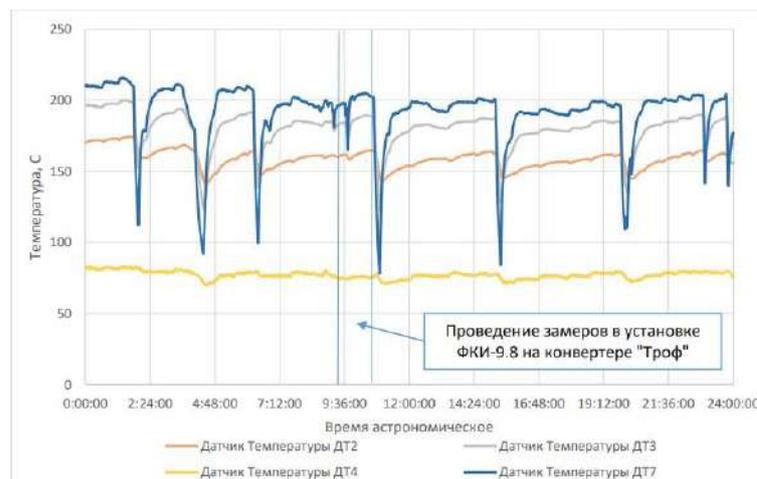


Рис. 4.5. Тренд показаний датчиков температуры установки по времени (данные за сутки 22.01.2022г.).

В ходе работы установки ФКИ-9.8 на технологическом газоходе печи «Мерц» получен тренд зависимости перепада давления на керамических фильтрующих элементах в зависимости от времени работы установки. На технологической линии печи «Мерц» наиболее показательна линия тренда за 22.01.2022 г, представленная на рис. 4.6.



Рис. 4.6. Суточная линия тренда работы установки ФКИ-9.8 на технологической линии конвертера «Троф» (22.01.2022 г). Срабатывание импульсной регенерации фильтров настроено на перепад в 2,7 кПа. А-регенерация.

Рисунок 4.6 наглядно показывает режим работы системы импульсной регенерации установки ФКИ-9,8 в стационарном режиме. Режим работы вентилятора при этом составлял 70% от номинала. Из графика видно, что за час происходило около 2-3 циклов очистки фильтров. В дальнейшем, длительность фильтровального цикла снизилась и импульсной регенерация срабатывала чаще, о чём свидетельствует график на рисунке 4.7.

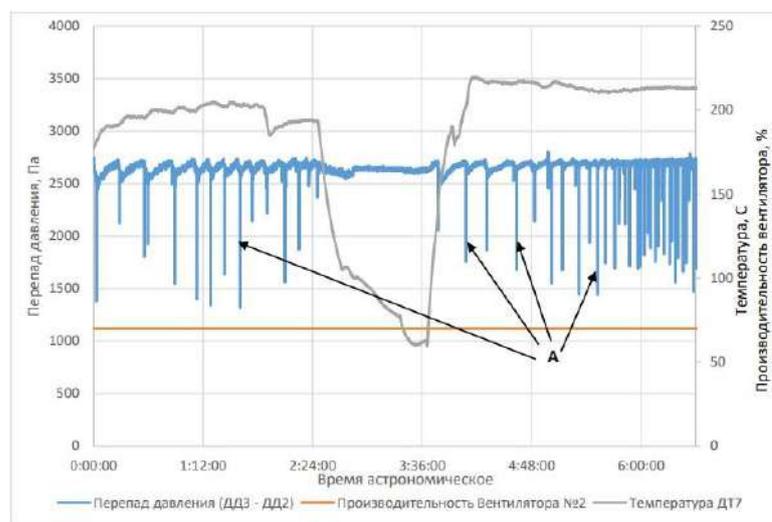


Рис. 4.7. Линия тренда работы установки ФКИ-9.8 на технологической линии конвертера «Троф» (23.01.2022г). Срабатывание импульсной регенерации фильтров настроено на перепад в 2,2 кПа. А-регенерация.

На рисунке 4.7 прослеживается явное увеличение частоты срабатывания системы импульсной регенерации установки. С 6 раз в час до 15 раз в час, при производительности вентилятора в 70% от номинала. Минимальный перепад давления на фильтрах после импульса только возрастает. Вследствие этого порог срабатывания регенерации сокращается, частота срабатывания системы регенерации увеличивается.

Измерение параметров газопылевого потока проводились в системе перед и за установкой ФКИ-9.8. Показатели окружающей среды при проведении представительных замеров аэродинамики и запылённости: температура окружающей среды в месте проведения измерений +14,5 °С, атмосферное давление 100360 Па, относительная влажность 28,2 %. В таблице 4.3 приведены результаты измерений параметров газопылевого потока на входе и выходе из ФКИ 9,8.

Таблица 4.3

№ п/п	Определяемая характеристика	Единица измерения	На входе ФКИ-9,8	На выходе ФКИ-9,8
1	Расход газов	Нм <sup>3</sup> /ч	353	341
2	Расход газов	м <sup>3</sup> /ч	592	469
3	Температура газов	°С	195	75
4	Давление статическое	Па	355	3080
5	Скорость потока	м/с	8,6	6,8
6	Концентрация взвешенных частиц	мг/м <sup>3</sup>	360	1
7	Эффективность очистки от взвешенных частиц	%	99,7	

Разработка технических решений по модернизации систем газоочисток трех медеплавильных печей АО «НМЗ» «Мерц», «Кумера», «Троф» в соответствии с договором основывалась на сборе исходных данных, а также экспериментальном подтверждении предложений при последовательном подключении пилотной экспериментальной установки фильтра керамического импульсного ФКИ 9,8 к системам газоочисток данных агрегатов. Полученные экспериментальные данные по работе экспериментальной установке ФКИ 9,8 приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4

№ п/п	Параметр	Ед. изм.	Мерц	Кумера	ТРОФ
1	Удельная газовая нагрузка	Нм <sup>3</sup> /ч	60-70	60	60-70
2	Частота срабатывания импульсной регенерации	раз/час	0,25	0,8-5	6-15
3	Давление срабатывания импульсной регенерации,	кПа	1,7	1,7	1,8
4	Медианный диаметр частиц пыли, d50	мкм	6,400	8,600	1,127
5	Концентрация твердых частиц на входе в ФКИ 9,8	мг/ Нм <sup>3</sup>	18548	665	360
6	Концентрация твердых частиц на выходе из ФКИ 9,8	мг/ Нм <sup>3</sup>	5	5	1
7	Эффективность очистки от твердых частиц	%	99,9	99,3	99,7

Приведенные данные в таблице свидетельствуют о высокой эффективности очистки продуктов горения медеплавильных печей от твердых частиц в керамическом фильтре. Эффективность очистки запыленных газов от твердых частиц пыли составляет от 99,3 до 99,9%.

#### 4.2 Результаты испытаний на Подольском заводе алюминиевых сплавов «ЗАС»

«Завод алюминиевых сплавов» выпускает весь спектр литейных и деформируемых алюминиевых сплавов в соответствии с Российскими ГОСТами и международными стандартами. Плавильный комплекс предназначен для плавки алюминиевого лома и стружки, с последующей корректировкой сплава и разливки алюминиевых сплавов в изложницы. Алюминиевым ломом называются б/у изделия, производственные отходы с содержанием основного металла не менее 70 %. Лом содержит в себе включения органических материалов, при плавлении они могут загрязнять атмосферу вредными соединениями. К ним относятся: краска, резина, остатки электроизоляции, полимеры и другие материалы. Кроме того, во многих видах лома присутствуют тугоплавкие металлы (сталь, чугун, титан). Алюминиевая стружка за счет своей развитой поверхности, как правило, содержит в значительных количествах (до 25 % по массе), мелкодисперсных черных металлов.

Промышленные испытания установки ФКИ 0,02 проводились в период 10.11.2023 – 17.03.2023 в газоочистной системе печи плавильного комплекса «Яспер-1». КФЭ устанавливался в

газоход печи для проведения испытаний по очистке газа от пыли, углеводородов и монооксида углерода. Расход фильтруемого газа задавался на aspirаторе и составлял 13 л/мин, что в пересчете на рабочие условия в газоходе (450 °С и разряжение 279 Па) составляет 35 л/мин, или 2,1 м<sup>3</sup>/ч, при этом УГН составила 105 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч). Результаты испытаний показали, что после проведения импульсной регенерации остаточное сопротивление КФЭ не возрастает и в среднем составляет 650-675 Па (рис. 4.8). Начальное сопротивление незагрязненного КФЭ, измеренное в лаборатории при УГН 100 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) составило 637 Па. Средняя запыленность газового потока после керамического фильтра рассчитана по привесу аналитических фильтров АФА и составила 10,49 мг/нм<sup>3</sup>. Начальная запыленность газового потока была измерена ранее и составила примерно 5,3 г/м<sup>3</sup>. Таким образом, эффективность очистки газа от пыли составила 99,8 %.

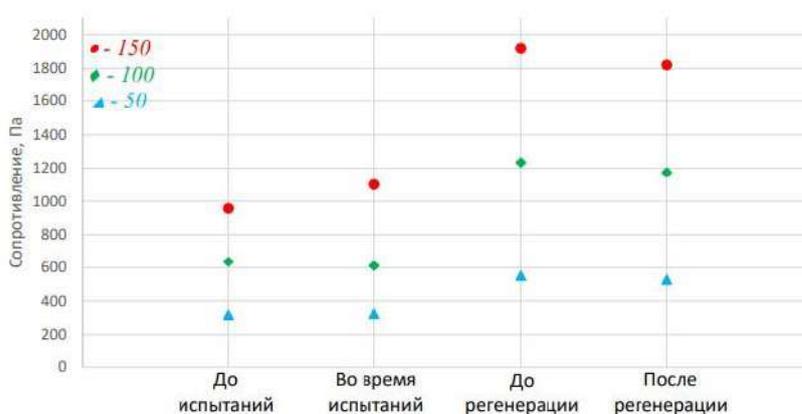


Рис. 4.8. Аэродинамическое сопротивление КФЭ в различных стадиях фильтрования при различных УГН, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч).

После проведения эксперимента КФЭ находился в газоходе еще около суток без проведения импульсной регенерации, в результате чего его сопротивление выросло почти вдвое – до 1235 Па. Испытанный в газоходе фильтрующий элемент частично был загрязнен пылью, которая не удаляется с поверхности фильтрующих элементов методом импульсной регенерации.

Так же опытно-испытания проводились на промышленной площадке ООО «Гринтэк». В период проведения испытаний термическому обезвреживанию подвергались 15 групп отходов в камерной печи объемом 1,9 м<sup>3</sup> с горелочным устройством. Комплексная очистка продуктов горения печи осуществлялась в фильтровальной установке ФКИ 9,8 с керамическими фильтрующими элементами ФГВК 60/40-1000 Кат с каталитической пропиткой производства ООО «НТЦ «Бакор». Коэффициент очистки запыленных газов в фильтровальной установке с керамическими волокнистыми фильтрующими элементами от твердых частиц пыли составила 99,77%. Акт промышленных испытаний приведен в приложении Г.

Опытно-промышленные испытания в рамках стратегии импортозамещения проводились на базе ООО «Завод ТЕХНО». По результатам испытаний коэффициент очистки запыленных газов

ваграночной печи в фильтровальной установке с керамическими волокнистыми фильтрующими элементами от твердых частиц пыли составила 99,08%.

### **4.3 Испытания на горно-обогатительных комбинатах**

#### **4.3.1 Результаты испытаний на Стойленском горно-обогатительном комбинате (СГОК)**

Перегрузка железорудных окатышей из конвейеров, а также их дозирование и погрузка сопровождается интенсивным пылевыведением в окружающую среду вследствие их истирания. При проведении испытаний на данном предприятии стояла задача достигнуть остаточной концентрации твердых частиц (пыли) после очистки  $20 \text{ мг/м}^3$ . Установка ФКИ 5,3 была подключена к газоходам аспирационных ветвей имеющейся на предприятии газоочистной установки. Испытания проводились в период с 21.06.2022 по 29.07.2022 г.

В зимнее и ближайшее к нему весеннее и осеннее время аспирационная система работает в условиях 100% относительной влажности, с присутствием капельной влаги в аспирационном потоке из-за снижения температуры по ходу движения к фильтру ниже точки росы. Измерения для оценки изменений режимов работы под влиянием данных факторов не производились в силу отсутствия необходимых погодных условий. За время проведения испытаний установлена причина этого явления — вагоны, ожидающие загрузки, открыты воздействию атмосферных осадков. При загрузке в мокрый либо заснеженный вагон горячих (не менее  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  согласно техпроцессу) окатышей вода испаряется, далее снова конденсируясь перед рукавным фильтром из-за прохождения точки росы, превращаясь в аэрозоль, так же добавлялась влага в виде дождя и снега. Относительная влажность воздуха при работе установки составляла 100 %. Керамические фильтрующие элементы во всё время испытаний при данных значениях влажности показали стабильно высокую эффективность фильтрации при некотором росте аэродинамического сопротивления, с восстановлением уровня последнего при отсутствии капельной влаги в потоке.

Были проведены испытания на прочность при разрыве и при сжатии ФЭ, прошедших опытно-промышленные испытания, а также исследована микроструктура ФЭ. После проведения испытаний на территории СГОК, были подвергнуты испытанию на прочность находившиеся в работе фильтры и фильтры из той же партии, не находившиеся в работе. На рисунке 4.8 приведена фотография образца ФЭ, после опытно-промышленных испытаний в СГОК при подготовке для испытаний. Образцы для проведения испытаний были взяты из различных частей по длине ФГВК – верх, середина и низ. Средний максимальный предел прочности на разрыв галтелей, полученных из ФГВК, составил  $0,54 \pm 0,03 \text{ МПа}$ . Прочность при разрыве образца, не находившегося в работе, составила  $0,58 \pm 0,03$ . Отклонения в показателях прочности считается незначительным и, предположительно, обусловлено погрешностью метода измерения. В виду того, что прочность

образца после испытаний не уменьшилась, можно предположить что при данных значениях влажности при испытаниях структура ФЭ не нарушается.



Рис. 4.9. Распиленный образец ФГВК после испытаний в СГОК.

Глубину проникновения частиц пыли в структуру фильтра установили с помощью микроскопического анализа. Оценочная глубина проникновения пылевых частиц в структуру фильтровальной перегородки составил 125 – 496 мкм (рис. 4.10).

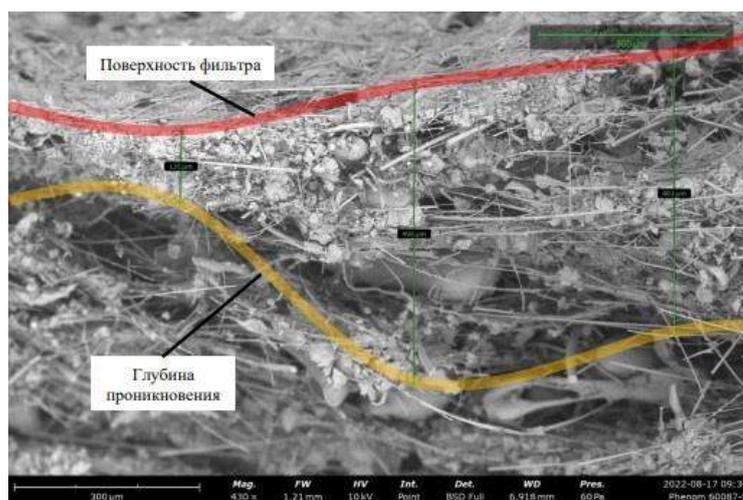


Рис. 4.10. СЭМ-изображение образца фильтрующего элемента ФГВК после цикла испытаний на СГОК.

В период испытаний экспериментальная установка ФКИ 5.3 работала с удельными газовыми нагрузками до  $85 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ . Средняя концентрация пыли на выходе из установке составляла  $4 \text{ мг}/\text{м}^3$ , эффективность очистки составила 99,92 %.

#### 4.3.2 Результаты испытаний на Соколовско-Сарбайском горно-обогатительном производственном объединении АО «ССГПО»

Испытания полупромышленной установки фильтра керамического ФКИ 5,3 проводились в период с 10.04.2023 по 25.04.2023 г в системе газоочистки сушильного барабана железорудного

концентрата ЦРПО ПК АО «ССГПО». В рамках дынных испытаний стояла задача попутно сравнить эффективность существующей мокрой системы газоочистки ССГПО, используемой на предприятии с установкой ФКИ 5,3 с фильтрами ФГВК.

Среднее начальное аэродинамическое сопротивление (без подключения к ГОУ сушильного барабана) ФКИ 5,3 при удельной газовой нагрузке  $70 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$  составляло 485 Па. Остаточное сопротивление после цикла испытаний ФКИ 5,3 при удельной газовой нагрузке  $70 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$  составило 605 Па. Концентрация твердых частиц на входе в ФКИ 5,3 составила в среднем  $989,1 \text{ мг}/\text{м}^3$ , на выходе из ФКИ 5,3 с учётом подсосов в среднем  $8 \text{ мг}/\text{м}^3$  (данное значение приводится с учётом установленного подсоса перед вентилятором установки ФКИ, его величина составила в среднем 11% по объёму). Эффективность очистки в ФКИ 5,3 в среднем составила 99,19%. Среднее значение суммарной эффективности очистки в полупромышленной установке при работе в двухступенчатом режиме (ЦФ2-6-1 + ФКИ 5,3) за всё время испытаний составило 99,95% (унос 0,05%). Двухступенчатая установка НТЦ «Бакор», состоящая из ЦФ и ФКИ эффективнее существующей мокрой системы газоочистки ССГПО в 29,4 раза.

## Выводы.

На основании выполненной работы были сделаны следующие выводы:

1. Изучено формирование структуры на основе алюмосиликатных волокон в процессе получения высокотемпературных газовых фильтрующих элементов.

2. Показано влияние геометрических параметров алюмосиликатного волокна на характеристики образцов. Установлено, что максимальное значение прочности ( $0,59 \pm 0,08$  МПа) при минимальном аэродинамическом сопротивлении ( $520 \pm 50$  Па) достигается при использовании алюмосиликатных волокон с длиной 15000 мкм и диаметром 15 мкм.

3. Определено влияние массовой доли связанного азота в катионном крахмале и его количество на свойства ФЭ. При введении катионного крахмала с массовой долей связанного азота 0,48 мас. % высокотемпературное связующее за счет образования мостиковых связей с функционирующими группами органического катионного полимера флокулирует на поверхности алюмосиликатных волокон. Полученные образцы ФЭ характеризуются наибольшими значениями прочности ( $0,51 \pm 0,08$  МПа) и минимальными значениями аэродинамического сопротивления ( $320 \pm 50$  Па), при введении 7 мас. % указанного катионного крахмала в гидромассу.

4. Исследованы свойства волокнистой керамики, полученной разными методами сушки. Существенное влияние на структуру и свойства волокнистой керамики оказывает перенос связующего вместе с влагой из объема к поверхности в процессе конвективной сушки. Образцы, полученные с применением конвективной сушки, характеризуются наименьшими значениями прочности ( $0,38 \pm 0,08$  МПа без нарушения сплошности поверхности образца, и  $0,09 \pm 0,04$  МПа после нарушения сплошности внешней поверхности образца) при высоком аэродинамическом сопротивлении ( $790 \pm 50$  Па). Образцы, полученные с применением микроволновой сушки, характеризуются низкими значениями прочности ( $0,48 \pm 0,08$  МПа) и аэродинамического сопротивления ( $410 \pm 50$  Па), обусловленными распределением кремнезема по всей поверхности волокон в виде дезагрегированных частиц.

5. Волокнистая керамика, полученная при заморозке при  $-40$  °С и при выдержке при температуре заморозки 60 минут, характеризуется высокими значениями прочности ( $0,57 \pm 0,03$  МПа) и низким аэродинамическим сопротивлением ( $480 \pm 50$  Па). В процессе заморозки кристаллы льда отталкивали частицы кремнезоля в сторону алюмосиликатного волокна. При увеличении концентрации электролита и коллоидного кремнезема в жидкости, за счет перехода свободной воды в твердое состояние, протекала коагуляция коллоидного кремнезема на поверхности волокон. Процесс протекал необратимо, о чем свидетельствует распределение

агрегатов кремнезема на поверхности волокон и местах их переплетения по всей толщине стенки образца.

6. При более высоких температурах заморозки ( $-30$  и  $-20$  °С) и меньшем времени выдержки коагуляция не проходила в полной мере, что объясняет неравномерное распределение кремнезема в волокнистой структуре и, обусловленные этим, низкие значения прочности ( $0,37 \pm 0,03$  МПа и  $0,44 \pm 0,03$  МПа, соответственно).

7. Массовая доля диоксида кремния в используемом кремнезоле оказывает влияние на структуру и свойства ФЭ. Минимальные значения аэродинамического сопротивления при использовании кремнезоля с массовой долей диоксида кремния 40 % составляет  $600 \pm 50$  Па при влагоемкости фильтра 30 %, при увеличении доли вводимого связующего аэродинамическое сопротивление возрастает до  $1500 \pm 50$  Па. При использовании менее концентрированного связующего с долей диоксида кремния 20 мас. % максимальная прочность образцов составляет всего  $0,36 \pm 0,03$  МПа при максимальной влагоемкости образца 60 %. Использование кремнезоля с массовой долей диоксида кремния 30 мас. % позволяет получать изделия с высокими значениями предела прочности при разрыве ( $0,51 - 0,58$  МПа) и низким аэродинамическим сопротивлением ( $450 - 600$  Па) в диапазоне влагоемкости от 35 до 50 %.

8. Результаты проведенных исследований реализованы в технологии серийного промышленного производства высокотемпературных волокнистых керамических фильтрующих элементов ООО «НТЦ «Бакор» на опытно-экспериментальном участке. Разработаны технологический регламент ТР 15112213-037.01-2022 и технические условия ТУ 23.20.12-202-15112213-2022.

9. Успешно проведены опытно-промышленные испытания фильтрующих элементов в условиях действующего производства. Фильтрующие элементы внедрены в технологический процесс очистки газов на Магнитогорском металлургическом комбинате ПАО «ММК».

10. На основании вышеперечисленных выводов были выбраны сырьевые материалы и определены параметры заморозки заготовок, пропитанных связующим. Разработаны и утверждены технические условия и технологический регламент производства фильтров газовых волокнистых керамических. Согласно регламенту, на базе производственного цеха были изготовлены партии для проведения опытно-промышленных испытаний.

11. Испытания проводились на Новгородском металлургическом заводе (АО «НМЗ») для очистки газов отходящих от печи для конвертирования жидкой меди и на Подольском заводе алюминиевых сплавов «ЗАС» для очистки газов в газоочистной системе печи плавильного комплекса. На производственных площадках ООО «Гринтек» и ООО «Завод ТЕХНО».

Эффективность очистки от твердых частиц с применением разработанных ФЭ в зависимости от условий эксплуатации составляет от 99,3 до 99,9%.

12. Так же проводили испытания на горно-обогатительных комбинатах: СГОК и АО «ССГПО». Эффективность очистки отходящих газов сравнивали с эффективностью имеющихся на предприятии установок. Использование разработанных ФЭ позволило повысить эффективность газоочистки на комбинатах до 99,92 %.

13. Разработанные ФЭ внедрены в эксплуатацию на ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат».

## Список литературы

1. Li, P. Do environmental taxes reduce air pollution? Evidence from fossil-fuel power plants in China / P. Li, Z. Lin, H. Du [et al.] // *J. Environ. Manag.* – 2021. – Vol. 295. – Art. 113112..
2. Вологжина, С.Ж. Оценка загрязнения воздушного бассейна г. Улан-Удэ / С.Ж.Вологжина // *Серия «Науки о Земле»*. – 2011. – Т. 4. – № 1. – С. 48-59.
3. Serbula, S.M. Extreme air pollution with contaminants originating from the mining–metallurgical processes / S.M. Serbula, J.S. Milosavljevic, A.A. Radojevic [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2017. – Vol. 586. – P. 1066-1075.
4. Степанова, А. В. Совершенствование государственного управления в области охраны атмосферного воздуха / А.В.Степанова // *Вестник УГНТУ. Наука, образование, экономика. Серия экономика*. – 2019. – № 2. – С. 67-74.
5. Temirdzhanov, R.A. Industrial production as consequences of environmental problems for the environment / R.A. Temirdzhanov, M.N. Chomaeva // *Int. J. of Humanities and Natural Sci.* – 2021. – Vol. 10.
6. Вологжина, С. Ж. Загрязнение атмосферного воздуха г. Шелехова / С. Ж Вологжина, Д. В. Быков, В. Х. Ханаев // *Серия «Науки о Земле»* 2012. Т. 5, № 2. С. 75-85. Онлайн-доступ к журналу: <http://isu.ru/izvestia>
7. Boonpeng, C. Assessing atmospheric pollution in a petrochemical industrial district using a lichen-air quality index (LiAQI) / C. Boonpeng, C. Sriviboon, W. Polyiam [et al.] // *Ecol. Indic.* – 2018. – Vol. 95. – P. 589-594.
8. Косорукова, О. Е. Загрязнение окружающей среды цементной промышленностью / О.Е. Косорукова, О.К. Крылова // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. – 2019. – Т. 2. – С.495-496.
9. Власова, О.А. Анализ загрязнения окружающей среды выбросами стекольной промышленности / О.А.Власова, О.П. Товпеко // *Научные исследования*. – 2018. – № 6. – С.17-20.
10. Власова, О. А. Технологии повышения очистки отходящих дымовых газов при термической переработке отходов стекловолокна / О. А. Власова // *Проблемы науки*. – 2018. – №2. – С. 14-15.
11. Топоркова, Ю.И. Обзор методов переработки пылей электродуговой плавки / Ю.И. Топоркова, Д. Блудова, С.В. Мамяченков, О.С.Онисимова // *Металлургия и материаловедение*. – 2021. – Т. 25. – №5. – С. 643-680.
12. Макаров, В. А. Определение хрома (VI) в пыли газоочистных установок сталеплавильных цехов / В.А.Макаров, Т.К. Савостеенко // *Литье и металлургия*. – 2020. – №2. – С. 42-43.
13. Мусина, Э.Б. Оценка Влияния цементной промышленности на загрязнение окружающей среды на примере АО «Карцемент» / Э.Б. Мусина // *Гидрометеорология и экология*. – 2020. – №2. – С. 73-80.
14. Гунич, С.В. Очистка продуктов сгорания топлива установки переработки твердых бытовых отходов / С.В. Гунич, Е.В. Янчуковская // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2018. – Том 8. – № 1. – С. 92-98.

15. Мазурин, И.М. Экологический тупик от сжигания мусора и возможные пути его преодоления / И.М.Мазурин, В.В. Понуровская, С.П. Колотухин // Человек и среда обитания. – 2018. – Т. 16. – вып. 3-4. URL:// <http://www.j-spacetime.com/>.
16. Li, M. Study on the spatial spillover effects of cement production on air pollution in China / M. Li, M. Zhang, C. Du [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2020. – Vol. 748. – Art. 141421.
17. Meshchurova, T. A. Assessment of air pollution in the cities of Perm region / T.A. Meshchurova // *Bulletin of Nizhnevartovsk State University.* – 2020. – № 1. – P. 110-119.
18. Volkodaeva, M.V. On development of system for environmental monitoring of atmospheric air quality / M.V. Volkodaeva, A.V. Kiselev // *Zapiski Gornogo institute.* – 2017. – 227. – P. 589-596.
19. Kelly, F. J. Air pollution and public health: emerging hazards and improved understanding of risk / F.J.Kelly, J.C.Fussell // *Environ. Geochem. Health.* – 2015. – Vol. 37. – P. 631-649.
20. Маргарян, В.Г. Об оценке загрязнение атмосферного воздуха города Ереван / В.Г.Маргарян, Г.А.Хачатрян // *Региональные геосистемы.* – 2022. – Т. 46. – № 1. – С. 53-61.
21. Sack C., Vedal S., Sheppard L. Air pollution and subclinical interstitial lung disease: the multi-ethnic study of atherosclerosis (MESA) air–lung study// *Eur. Respir. J.* 2017. Vol. 50. Art. 1700559.
21. Sack, C. Air pollution and subclinical interstitial lung disease: the multi-ethnic study of atherosclerosis (MESA) air–lung study / C. Sack, S. Vedal, L. Sheppard [et al.] // *Eur. Respir. J.* – 2017. – Vol. 50. – Art. 1700559.
22. Orach, J. Concentration-dependent health effects of air pollution in controlled human exposures / J. Orach, C.F. Rider, C. Carlsten // *Environ. Int.* – 2021. – Vol. 150. – Art. 106424.
23. Morabet, R. E. Effects of outdoor air Pollution on human health / R.E.Morabet // *Reference module in earth systems and environmental sciences.* – 2019. – P. 278- 286.
24. Wang, C. Particulate matter pollution and hospital outpatient visits for endocrine, digestive, urological, and dermatological diseases in Nanjing, China / C. Wang, G. Zhu, L. Zhang [et al.] // *Environ. Pollut.* – 2020. – Vol. 261. – Art. 114205.
25. Kholodov, A.S. Effect of particulate matter in the air of residential areas on human health / A.S. Kholodov, K.Y. Kirichenko, K.S. Zadornov [et al.] // *Vestnik Kamchatskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta.* – 2019. – Vol. 49. – P. 81-88.
26. He, C. Fine particulate matter air pollution and under-5 children mortality in China: A national time-stratified case-crossover study / C. He, C. Liu, R. Chen [et al.] // *Environ. Int.* – 2022. – Vol. 159. – Art. 107022.
27. Saltykova, M.M. Leading air pollution related reasons of death / M.M. Saltykova, A.V. Balakaeva, T.P. Fedichkina [et al.] // *Gigiena i Sanitariya (Hygiene & Sanitation, Russian Journal).* – 2020. – Vol. 99. – P. 337-343.
28. Zhao, L. Experimental study on bag filtration enhanced by magnetic aggregation of fine particles from hot metal casting process / L. Zhao, X. Li, W. Sun [et al.] // *Powder Technology.* – 2018. – Vol. 327. – P. 255-266.
29. Poškas, R. Investigation of warm gas clean-up of biofuel flue and producer gas using electrostatic precipitator / R. Poškas, A. Sirvydas, P. Poškas [et al.] // *Energy.* – 2018. – Vol. 143. – P. 943–949.

30. Shanthakumar, S. Flue gas conditioning for reducing suspended particulate matter from thermal power stations / S. Shanthakumar, D. N. Singh, R. C. Phadke // *Prog. in Energy and Combust. Sci.* – 2008. – Vol. 34. – P. 685-695.
31. Heidenreich, S. Hot gas filtration – A review/ S. Heidenreich // *Fuel.* – 2013. – Vol. 104. – P. 83-94.
32. Li, S. Advances in rigid porous high temperature filter / S. Li, J. Baeyens, R. Dewil, [et al.] // *Renewable and sustainable energy reviews.* – 2021. Vol. 139. – Art.110713.
33. Красный, Б.Л. Влияние способа сушки на миграцию связующего и свойства высокотемпературного фильтра на основе алюмосиликатных волокон / Б.Л. Красный, К. И. Иконников, Д. О. Лемешев, Д. Д. Бернт, А. С. Сизова, А. Л. Галганова, О. И. Родимов // *Новые огнеупоры.* – 2022. – №9. – С. 37-43.
34. Красный, Б.Л. Оксидсодержащие минеральные волокна: виды, способы получения, применение и производители (обзор) / Б.Л.Красный, К.И.Иконников, Д.О.Лемешев, А.С.Сизова // *Стекло и керамика.* – 2022. – Т. 95. – №1. – С. 9-50.
35. Красный, Б.Л. Инновационные комплексные решения по очистке отходящих газов в черной металлургии / Б.Л. Красный, А.Б. Красный, М.Н. Королев, Д.А. Серебрянский, М.В. Антонов, И.О. Тяпков // *Технические решения для очистки высокотемпературных газовых потоков // Черная металлургия. Бюллетень научно- технической и экономической информации.* – 2021. – Т. 77. – № 2. – С. 200-208.
36. Жилинская, Е. И. Применение фильтровальных керамических элементов Cerafil® для очистки высокотемпературных газовых выбросов (СтандартИммаш, Россия) / Е.И. Жилинская // *Сборник докладов международной конференции «Металлургия-интехэко-2008.* – 2008. – С. 23-28.
37. Prinsloo, P. The application of cerafil ceramic filter elements for particulate removal on a liquor burning application for worsley alumina Pty. Ltd. / P. Prinsloo, C. Beattie // *Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop.* – 2002. – P. 346-349.
38. Humalaki, J. Mechanical characterization of fibrous ceramic filter elements / J. Humalaki // *Master of science thesis.* 2013. URL: <https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/123456789/21791/Humalam%C3%A4ki.pdf?sequence=3&isAllowed=y> (дата обращения 12.08.2021).
39. Elliott, G. Developments of Cerafil® Filter Elements in Environmental Emission Technology for Aluminum Refineries / G. Elliott // *Proc. of the 7th International Alumina Quality Workshop.* – 2005. – P. 258-263.
40. Smolders, K. Cleaning of hot calciner exhaust gas by low-density ceramic filters / K. Smolders, J. Baeyens // *Powder Technology.* –2000. – Vol. 111, No. 3. – P. 240-244.
41. Lupion, M. Investigation into the parameters of influence on dust cake porosity in hot gas filtration / M. Lupion, M. Rodriguez-Galan, B. Alonso-Farinas [et al.] // *Powder Technology.* – 2014. – Vol.264, No.3. – P. 240-244.
42. Alonso-Faricas, B. New candle prototype for hot gas filtration industrial applications / B. Alonso-Faricas, M. Lupion, M. Rodriguez-Galan [et al.] // *Fuel.* – 2013. – Vol. 114. – P. 120-127.
43. Залаева, С.Ш. Производственная санитария и гигиена труда: учебное пособие в 3 ч. - Ч. 2. Вредные вещества. Производственный шум / С.Ш. Залаева, Е.А. Носатова, О.А. Рыбка. - Белгород : Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2008. - 310 с

44. Калюжина, Е.А. Маркин. Анализ неорганизованных пылевых выбросов в атмосфере города от электросталеплавильного цеха / Е.А. Калюжина, А.А.Сахарова, Е.Ю. Козловцева, И.А.Гвоздков, Т.А. Кисленко, Е.О. Килих, А.С. Боженкова, В.С.Маркин. // Инженерный вестник Дона. – 2018. – №2.
45. Штриплинг, Л.О. Метод определения эффективности очистных устройств по взвешанным частицам PM2.5 и PM10, содержащимся в пылевых выбросах промышленных предприятий / Л.О. Штриплинг, В.В. Баженов, Ю.В. Калинин, Н.С. Баженова, В.В. Меркулов // Омский научный вестник. – 2019. – 3(165) . – С. 66-71.
46. РД 52.04.830-2015. Массовая концентрация взвешенных частиц PM10 и PM2.5 в атмосферном воздухе. Методика измерений гравиметрическим методом: утв. приказом Росгидромета от 25.05.2022 N 217 // 2022 - 1 августа.
47. Trevor Sparks. Filters and Filtration Handbook., George Chase. 2015.
48. Utell, M. J. Refractory ceramic fiber (RCF) toxicity and epidemiology: A review / M.J. Utell, L.D. Maxim // Inhalation Toxicology. – 2010. – Vol. 22, No. 6. – P. 500-521.
49. Gai, K. Studies on the crystallization behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HfO<sub>2</sub> ceramic fibers prepared by melt-spinning of polymer precursors / K. Gai, Q. Wang, J. Li // Journal of the european ceramic society. – 2023. – Vol. 43, No. 13. – P. 5587-5595.
50. Gai, K. Effect of hafnium oxide on continuous aluminum oxide-mullite-hafnium oxide composite ceramic fibers / K. Gai, Q. Wang, T. Zhao // Journal of the european ceramic society. – 2023. – Vol. 43, No. 14. – P. 6225-6233.
51. Wang, X. Effect of rare earth oxides on the properties of bio – soluble alkaline earth silicate fibers / X. Wang, H. Liu, Z. Wang // J. of Rare Earths. – 2016. – Vol. 34, No. 2. – P. 203-207.
52. Wang, X. T. Solution behavior of CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>system bio-soluble refractory ceramic fibers / X.T. Wang, C.Z. Luo, B.G. Zhang // Key engineering materials. – 2007. – Vol. 336 – 338. – P. 1556-1558.
53. Du, Z. Formation of core-shell structured calcium silicate fiber via sol-gel electrospinning and controlled calcinations / Z. Du, L. Guo, T. Zheng // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, No. 18. – P. 23975- 23983.
54. Патент 2580846 С2. Российской Федерации, МПК С04В 35/80. Композиция для изготовления керамического волокна и биорастворимое керамическое волокно, полученное из нее для теплоизоляционного материала при высокой температуре: № 2012136218/03; заявл. 14.12.10; опубл. 01.09.11.Бюл. № 9/ Д. Х. Ли, И. С. Сео, Д. Д. Ли, В. С. Дзунг. – 16 с.
55. Шестаков, А.М. Неорганические волокна на основе кремнийорганических полимерных прекурсоров для высокотермостойких композиционных материалов (обзор) / А.М. Шестаков, М.А. Хасков, О.Ю.Сорокин // Композиционные материалы. Тр. ВИАМ. – 2019. – №1 (73) . – С. 74-91.
56. Sun, X. Oxidation behavior of silicon nitride fibers obtained from polycarbosilane fibers via electron beam irradiation curing / X. Sun, H.T. Liu, H.F. Cheng // RSC Advances. – 2017. – No. 75. – P. 47833-47839.
57. Fricano, F. Reproducibility of dose rate measurements with radioluminescent nitrogen-doped optical fibers / F. Fricano, H. Boiron, A. Morana [et al.] // Transactions on nuclear science. – 2023. – Vol.13, No.7. – P. 1925-1932.

58. Мартаков И. С. Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных: дис. канд. хим. наук. М., 2017. 133 с.
59. Зимичев, А.М. Волокно диоксида циркония для высокотемпературного применения (обзор) / А.М.Зимичев, Е.П.Соловьева // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – №3. – С. 55-61.
60. Горелов В.П. Высокотемпературные фазовые переходы в ZrO<sub>2</sub> / В.П.Горелов // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, Вып. 7. – С. 1346-1351.
61. Patent US 3503765, High temperature alumina-silica fibers and method of manufacture, Joseph E. Blaze Jr., 1970.
62. Liu, Q. Removal of hydroxyl groups and its influence on the microstructures evolution of alumina-mullite fibers fabricated by sol-gel process / Q. Liu, J. Wang, L. Zhan [et al.] // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49. – P. 18397-18411.
63. Kim, M. Development of novel refractory ceramic continuous fibers of fly ash and comparison of mechanical properties with those of E – glass fibers using the Weibull distribution / M. Kim, H. Ko, T. Kwon // Ceramics international. – 2020. – Vol. 46, No. 9. – P. 13255- 13262.
64. Cooke, T. F. Inorganic Fibers – A Literature Review / T.F. Cooke // Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – Vol. 74, No. 12. – P. 2959-2978.
65. Claus, B. Modern aspects of ceramic fiber development / B.Claus, D.Schwaller // Advances in Science and Technology. – 2006. – Vol. 50. – P. 1-8.
66. Афанасов И. М., Лазорьяк Б. И. Высокотемпературные керамические волокна: учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы»/ И. М. Афанасов, Б. И. Лазорьяк – Москва.: Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 2010. – 51 с.
67. Yang, M. A novel way to fabricate fibrous mullite ceramic using sol – gel vacuum impregnation / M.Yang, X.Luo, J.Yi // Ceramics international. – 2018. – Vol. 44, No. 11. – P. 12664-12669.
68. Gao, Y. Preparation, characterization and mechanical properties of continuous mullite fibers derived from the diphasic sol – gel route / Y. Gao, W. Liu, X. Song // Journal of sol – gel science and technology. – 2019. – Vol. 92. – P. 75- 83.
69. Wei, H.Y. Synthesis of flexible mullite nanofibres by electrospinning based on nonhydrolytic sol-gel method / H.Y. Wei, H. Li, Y. Cui[et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2017. Vol. 82. – P. 718-727.
70. Song, X. Homogeneous and flexible mullite nanofibers fabricated by electrospinning through diphasic mullite sol-gel route / X. Song, Y. Ma, J. Wang [et al.] // Journal of Materials Science. – 2108. – Vol. 53. – P. 14871-14883.
71. Кашеев И. Д., Стрелов К. К. Волокнистые огнеупорные материалы. Конспект лекций по курсу "Технология огнеупор. материалов" Е.: УПИ, 1992.88 с.
72. Демина Н.М., Трофимов А.Н. Применение комплексов хрома (III) для оптимизации свойств инновационных стеклопластиков // Вестник ДГУ. Серия 1. Естественные науки. 2020. № 4. С. 90-97.

73. Jiang, R. Mechanical properties of aluminosilicate fiber heat-treated from 800 °C to 1400 °C: Effects of phase transition, grain growth and defects / R. Jiang, H. Liu, L. Yang [et al.] // *Materials Characterization*. – 2018. – Vol. 138. – P. 120-126.
74. Dong, X. Mechanical and interfacial behavior of single mullite fiber and mullite fiber-based porous ceramics / X. Dong, Z. Chen, A. Guo [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – P. 14446-14456.
75. Zhang, W. Microstructure evolution and mechanical behavior of a mullite fiber heat-treated from 1100 to 1300°C / W. Zhang, X. Yang, M. Huang [et al.] // *Journal of The American Ceramic Society*. – 2022. – Vol. 105, No. 2. – P. 1442-1449.
76. Maxim, L. D. Aluminosilicate Fibers / L.D. Maxim, M.J. Utell // *Encyclopedia of toxicology*. – 2014. P. 156-160.
77. Самойленко, В.В. К вопросу оценки термостойкости алюмосиликатных волокон / В.В. Самойленко, В.В. Фирсов, О.С. Татаринцева // *Ползуновский вестник*. – 2016. – № 4. Т.1. – С. 213-217.
78. Cheong, J.Y. Ag-coated one-dimensional orthorhombic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fibers as high performance electrodes for lithium storage / J.Y. Cheong, D.Y. Youn, C. Kim // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V.269. – P. 388-396.
79. Li, L. Research progress of ultrafine alumina fiber prepared by sol-gel method: A review / L. Li, X. Liu, G. Wang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 421. – Art. 127744.
80. Варрик, Н. М. Получение непрерывных волокон на основе оксида алюминия с добавкой оксида кремния и циркония / Н.М. Варрик, А.М. Зимичев, А.В.Сумин // *Химические волокна*. – 2019. – №6. – С. 22-29.
81. Yang, S. Fabrication and characterization of alumina fiber by anodic oxidation and chemical dissolution processes / S. Yang, Y. Sun, Z. Jia // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, No.10. – P. 12727–12733.
82. Li, L. Research progress of ultrafine alumina fiber prepared by sol-gel method: A review / L. Li, X. Liu, G. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 421, Pt 2. Art. 127744.
83. Zhang, J. Strength degradation of alumina fiber: Irreversible phase transition after high-temperature treatment / J. Zhang, K. Xiong, Z. Sun // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – P. 24582–24588.
84. Patent US 2017/0341004 A1. Filter element and method for making the same. Miller K. B. 2017.
85. Xu, C. Comparative study on electrospun magnesium silicate ceramic fibers fabricated through two synthesis routes / C. Xu, S. Shi, S. Zhu // *Materials Letters*. – 2020. – V. 272. – Art. 127837.
86. Xu, C. Electrospun SiO<sub>2</sub>-MgO hybrid fibers for heavy metal removal: characterization and adsorption study of Pb (II) and Cu (II) / C. Xu, S. Shi, X. Wang [et al.] // *J. of Hazardous Materials*. 2019.V. 381. P. 120974.
87. Демин, Е. Н. Новые высокотемпературные теплоизоляционные материалы / Е.Н. Демин, И. Д. Кащеев, В. К. Иванов // *Новые огнеупоры*. – 2012. – №10. – С. 19-21.

88. Campopiano, A. Dissolution of glass wool, rock wool and alkaline earth silicate wool: Morphological and chemical changes in fibers / A. Campopiano, A. Cannizzaro, F. Angelosanto // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. – 2014. – Vol. 70, No 1. – P. 393–406.
89. Патент Российской Федерации № 2304565 С1, МПК С04В 28/26. Связующие для теплоизоляционных волокнистых изделий: № 2006100341/03. заявл 13.01.06; опубл. 20.08.07, Бюл. №23. 5 с./ Б.Л. Красный, В.П. Тарасовский.
90. Dong, Y. Lightweight and thermally insulating aluminum borate nanofibrous porous ceramics / Y. Dong, X. Dong, L. Li // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – P. 21029-21037
91. Бабашов, В. Г. Высокотемпературный гибкий волокнистый теплоизоляционный материал / В. Г. Бабашов, Н. М. Варрик // *Труды ВИАМ*. – 2015. – №1. – С.15-19.
92. Zhu, T. Alumina Ceramics Fabricated by in-situ Consolidation of Pre-gelling Starch / T. Zhu, Y. Wang // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2018. – Vol. 33. – P. 758-766.
93. Ogunsona, E. Advanced material applications of starch and its derivatives / E. Ogunsona, E. Ojogbo, T. Mekonnen // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 10. – P. 570-581.
94. Liden, E. Silica sols as refractory fibre binders / E. Liden // *Journal of European society*. – 2001. – V. 21. – P. 795-808.
95. Han, D. S. Study of adsorption behaviors on a SiO<sub>2</sub> surface using alkyl cationic modified starches / D. S. Han, Y. M. Kim, H. Y. Kim // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 441. – P. 449–458.
96. Zang, W. Preparation of Homogeneous Mullite Based Fibrous Ceramics by Starch Consolidation / W. Zang, T. Jia, X. Dong // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 10. – P. 3136-3147.
97. Fernando, J. A. Thermomechanical properties of alumina fiber membrane / J. A. Fernando, D. D. L Chung // *Ceramics International*. – 2005. – Vol. 31. – P. 453-460.
98. Fernando, J.A. Improving an alumina fiber filter membrane for hot gas filtration using an acid phosphate binder / J.A. Fernando, D.D.L. Chung // *J. Mater. Sci.* – 2001. – Vol. – 36. – P. 5079-5085.
99. Филатова, Н.В. Разработка состава волокнистого композиционного материала с использованием отходов огнеупорной теплоизоляции / Н.В. Филатова, Ю.В. Пимков Н.Ф. Косенко // *Химия и химическая технология*. – 2013. – Т. 56. – С. 74-79.
100. Liu, Q. Experimental and FEM analysis of the compressive behavior of 3D random fibrous materials with bonded networks / Q. Liu, Z. Lu, M. Zhu // *J Mater Sci.* – 2014. – Vol. 49. – P. 1386-1398.
101. Zhang, R. Microstructure and properties of lightweight fibrous porous mullite ceramics prepared by vacuum squeeze moulding technique / R. Zhang, C. Ye, X. Hou // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42, No. 13. – P. 14843-14848.
102. Гращенков, Д. В. О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Д. В. Гращенков, Б. В. Щепанов, Е. В. Тинякова, Т. М. Щеглова // *Авиационные материалы и технологии*. – 2011. – Т. 4, № 11. – С. 8-14.

103. Тинякова, Е.В. Теплоизоляционный материал на основе муллитно-корундовых и кварцевых волокон / Е.В. Тинякова, Д.В. Гращенков // *Авиационные материалы и технологии*. – 2014. – Т. 3, №24. – С. 43-46.
104. Zang, W. Lightweight alumina based fibrous ceramics with different high temperature binder / W. Zang, F. Guo, J. Liu // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P. 10310-10316.
105. Xu, X. Effect of binder types on the properties of the mullite fibrous ceramics prepared by TBA-based gel-casting method / X. Xu, X. Dong, A. Guo // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – P. 228-233.
106. Кудрявцев, П.Г. Методы синтеза, свойства и применения кремнезоль для получения композиционных материалов Часть I / П.Г. Кудрявцев // *Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона»*. – 2018. – №3. – URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5099> (дата обращения 29.09.2023).
107. Кудрявцев, П.Г. Получение неорганических композитов и керамики с использованием коллоидных растворов. Часть II / П.Г. Кудрявцев // *Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона»*. – 2018. – №3. – URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5100> (дата обращения 29.09.2023).
108. Kudryavtsev, P. Nanomaterials based on soluble silicates / P. Kudryavtsev, O. Figovsky // *Monograph, LAP Lambert Academic Publishing*. – 2014. – 241 p.
109. Евстропьев, С.К. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов: учебное пособие / С.К. Евстропьев, Н.В/ Никоноров. – СПб: Университет ИТМО. – 2018. – 87 с.
110. Айлер, Р. Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Часть 1 / Р. Айлер. М. – М: Мир. – 1982. – 416 с.
111. Zoub D. Efficient construction of tubular mullite fiber membrane filter with high gas permeance for gas/solid filtration / D. Zou, C. Zhou, Y. Gong // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – V. 311. – Art. 123258.
112. Liu, D. Silica bonded mullite fiber composite with isotropic geometry and properties for thermal insulating / D. Liu, P. Hu, G. Zhao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – №728. – P. 1049-1057.
113. Takahashi, N. High-temperature shrinkage suppression in refractory ceramic fiber board using novel surface coating agent / N. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Daiko // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – P. 16725-16731.
114. Dong, X. High-temperature elasticity of fibrous ceramics with a bird's nest structure / X. Dong, J. Liu, R. Hao // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 33. – P. 3477-3481.
115. Dong, X. Mechanical behavior of fibrous ceramics with a bird's nest structure / X. Dong, G. Sui, J. Liu // *Composites Science and Technology*. – 2014. – Vol. 100. – P. 92-98.
116. Dong, X. Synthesis and properties of lightweight fibrous ceramics with a 3D skeleton structure prepared by infiltration / X. Dong, H. Liu, G. Sui // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – Vol. 635. – P.43-49.
117. Guo, L. Preparation of MoSi<sub>2</sub>-SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> coating on mullite fibrous insulation with silica sol as binder by non-firing process / Guo L., Tao X., Gong Z. [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 2602- 2611.

118. Wang, W. Silica/mullite fiber composite membrane with double-layer structure for efficient sub-micrometer dust removal / W. Wang, X. Hu, L. Li [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 45. – P. 6723-6729.
119. Тиунова, А. В. Разработка технологии создания неорганических пленок заданного состава на поверхности материалов с использованием алюмозоля / А. В. Тиунова, Д. В. Саулин, В. З. Пойлов // *Химия. Экология. Урбанистика*. – 2020. – Т. 4. – С. 178-182.
120. Повышение прочности керамической литейной формы на основе бескремнеземного связующего материала алюмозоль: Сб. тр. / Инновационные технологии, оборудование и материальне заготовки в машиностроении. Международной научно-технической конференции. М.: 2022. – 372 с.
121. Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта». – 2010. – 288 с.
122. Кудрявцев, П.Г. Растворимые соединения алюминия и нанокompозитные материалы на их основе. Часть I / П.Г. Кудрявцев, Н.П. Кудрявцев, О.Л. Фиговский // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2018. – Том 10, № 1. – С. 37-62.
123. Кудрявцев, П.Г. Растворимые соединения алюминия и нанокompозитные материалы на их основе. Часть II / П.Г. Кудрявцев, Н.П. Кудрявцев, О.Л. Фиговский // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2018. – Том 10, № 2. – С. 63-85.
124. Патент Российской Федерации № 2759084, МПК В01D 37/03. Фильтрующий элемент для очистки горячего газа от пыли и способ его изготовления: №2020104814; заявл. 03.02.2020; опубл. 09.11.2021; Бюл. № 22. 14 с./ Б.Л. Красный, К.И. Иконников, А.С. Сизова.
125. Braulio, M.A.L. Colloidal alumina as a novel castable bonding system / M.A.L. Braulio, C. Tontrup, J. Medeiros [et al.] // *Refractories Worldforum 3*. – 2011. – V. 3. – P. 136-141.
126. Lipinski, T. R. The use of nano-scaled alumina in alumina-based refractory materials / T. R. Lipinski, C. Tontrup // *Proceedings of UNITECR'07*; Dresden, Germany. – 2007. – P. 391–393.
127. Lipinski, T.R. The influence of additions of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-powder on the high temperature / T.R. Lipinski, E. Drygalska, C. Tontrup // *Proceedings of UNITECR'09*; Salvador, Brazil. – 2009. – P. 3.
128. Mengmeng, Y. Fabrication of Fibrous Mullite-alumina Ceramic with High Strength and Low Thermal Conductivity / Y. Mengmeng // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci*. – 2019. – Vol. 34. – P. 1415-1420.
129. Yuan, L. A novel aqueous gel-casting for fabricating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bonded fibrous mullite ceramics / L. Yuan, Z. Liu, X. Hou [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Art. 152009.
130. US patent 4968467. Hot gas filter. Robert Spitzer. 1990.
131. Доу Шен Юань. Синтез и исследование коллоидно-химических свойств гидрозоля диоксида циркония: дис. ... канд. хим. наук. М., 1991. 196 с.
132. Yang, M. A novel way to fabricate fibrous mullite ceramic using sol-gel vacuum impregnation / M. Yang, X. Luo, J. Yi [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44, No. 11. – P. 12664-12669.

133. Протасов, С.К. Исследование тепло- и массообмена в конвективной сушилке / С.К. Протасов, А. А. Боровик, Н.П. Матвейко // Химическая промышленность. –2017. – Т. 94. – № 2. – С. 85-88.
134. Рудобашта, С.П. Массопроводность при сушке строительных материалов / С.П. Рудобашта // Умные композиты в строительстве. – 2021. – Том 2, Выпуск 2. – С. 16-22.
135. Гусев, Е.В. Закономерности формирования массопроводных свойств керамических изделий на основе отходов промышленных котельных / Е.В. Гусев, А.И. Сокольский, А.А. Сергиенкова, Ю.А. Родякаева // «Вестник ИГЭУ». – 2018. – Выпуск 1. – С. 33-39.
136. Jia, T.. Preparation of homogeneous mullite fibrous porous ceramics consolidated by propylene oxide / T. Jia, H. Chen, X. Dong. [et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, Is. 2. – P. 2474-2482.
137. Мозговой, Н. В. Физические процессы вакуумной сушки / Н. В. Мозговой, В. В. Пачковский // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Том 8. Выпуск 3. – С. 56-59.
138. Cao, W. Research on the drying kinetics for the microwave drying of  $Y_2O_3-ZrO_2$  ceramic powder / W. Cao, J. Zhou, C. Ren [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – V. 26. – P. 4563-4580.
139. Miao, L. Effects of heat-treatment conditions in the preparation of aluminum silicate fiber-based ceramic filter element for hot-gas filtration / L. Miao, X. Wu, Z. Ji [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. – P. 18193-18199.
140. Miao, L. Microwave-assisted preparation of porous fibrous ceramic-based catalytic filter elements for the simultaneous removal of  $NO_x$  and dust from high-temperature gases / L. Miao, X. Wu, Z. Ji. [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2022. – No. 278. – Art.119549.
141. Zhou, J. Effect of microwave drying technology on drying kinetics of  $Al_2O_3-ZrO_2$  composite ceramic powder / J. Zhou, W. Cao, Y. Zhang // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 24. P. – 6762-6778-29174.
142. Тихонов, В. А. Исследование процесса сушки оксигидрата титана / В. А. Тихонов, С. В. Лановецкий, О. Е. Ермакова, В. З. Пойлов // Вестник пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2010. – №11. – С. 70-75
143. Хайдурова, А. А. Микроволновая сушка бурых углей и повышение их технологических характеристик / А. А. Хайдурова, В. В. Федчишин, Н. П. Коновалов // Проблемы энергетики. – 2010. №1-2. – С. 31-35.
144. Tai, K. In situ cryogenic transmission electron microscopy for characterising the evolution of solidifying water ice in colloidal systems / K. Tai, Y. Liu, S.J. Dillon [et al.] // Microscopy and Microanalysis. – 2014. – V. 20. – P. 330 – 337.
145. He, F. Preparation and characterization of the three-dimensional network mullite porous fibrous materials by pressure and freeze-casting method / F. He, W. Li, L. Zhou [et al.] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 45. – P. 3954-3960.
146. Xiaohui, M. An unoriented three dimension framework (network) of fibrous porous ceramics prepared by freeze casting / M. Xiaohui, H. Xiaoxia, D. Haiyan [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36. – P. 797-803.

147. Hou, X. Porous fibrous  $ZrO_2$  -mullite ceramics prepared via tert-butyl alcohol-based gel-casting / X. Hou, Z. Liu, Z. Liu [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 44. – P. 13580-13587.
148. Yuan, L. Structure and properties of  $Al_2O_3$ -bonded porous fibrous YSZ ceramics fabricated by aqueous gel-casting / L. Yuan, Z. Liu, C. Tian [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, No. 18. – P. 25408-25415.
149. Deville, S. *Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use* / S. Deville // *Engineering Materials and Processes*. – Manchester. – 2017.
150. Hou, Z. Fabrication and properties of mullite fiber matrix porous ceramics by a TBA-based gel-casting process / Z. Hou, H. Du, J. Liu [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 33. – P. 717-725.
151. Zhang, Y. High-strength thermal insulating mullite nanofibrous porous ceramics / Y. Zhang, Y. Wu, X. Yang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – P. 2090-2096.
152. Zhou, W. Fabrication and performance of reticular ceramic fiber membranes by freeze casting using a gel network / W. Zhou, P. Wu, L. Zhang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 4. – P. 6586-6595.
153. Zhu, W. Mechanical evaluations of mullite fibrous ceramics processed by filtration and in situ pyrolysis of organic precursor / W. Zhu, A. Guo, Y. Xue [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 39.P. – 1329-1335.
154. Копыльцов, А. А. Влияние технологических параметров катионизации на степень замещения гидроксильных групп кукурузного катионного крахмала, полученного методом нелинейного волнового перемешивания / А. А. Копыльцов, М. Ф. Никитина, Л. Б. Кузина // *Достижения науки и техники АПК*. – 2020. – Т.34. – С. 102-105.
155. Айлер, Р. *Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Часть 2* / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 712 с.

# Приложение А



Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Бакор»  
108851, г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д. 17  
тел.: +7 495 502 78 68  
info@ntcbakor.ru  
www.ntcbakor.ru

«21» декабря 2023 года  
исх. № 251-12



Утверждаю  
Генеральный директор  
ООО «Научно-технический Центр «Бакор»  
д.т.н. Б.Л. Красный

М.П.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ (ИСПОЛЬЗОВАНИЯ)

результатов научно-исследовательской работы, выполненной в рамках диссертационной работы, научным сотрудником Научно-исследовательского Центра Специальной Керамики НТЦ «Бакор» СИЗОВОЙ Анастасией Сергеевной

Настоящим актом, составленным компанией ООО "Научно-технический Центр "Бакор" (далее - компанией), организованной и осуществляющей свою деятельность в соответствии с законодательством Российской Федерации, с юридическим адресом: г.Москва, г.Щербинка, ул.Южная, д.17, 108851, Российская Федерация, в лице генерального директора, д.т.н. Красного Бориса Лазаревича, действующего на основании Устава,

удостоверяется, что, разработанная сотрудником компании – научным сотрудником Научно-исследовательского Центра Специальной Керамики НТЦ "Бакор" Сизовой Анастасией Сергеевной, паспорт гражданина РФ серия 4514 номер 984335, выдан отд. УФМС России по гор. Москве по р-ну Северное Тушино от 22.01.2015 – технология изготовления фильтрующих элементов на основе минеральных волокон для очистки горячих газов внедрена в производственный процесс компании и актуально используется на основании Технологического регламента ТР 15112213-037.01-2022 и Технических условий ТУ 23.20.12-202-15112213-2022 с июня 2022 года.

Экономический эффект от внедрения указанной технологии состоит в расширении номенклатуры направления технологий и оборудования промышленной пыле-газоочистки и выражается в увеличении оборота по данному направлению деятельности компании на 15,7 % с момента внедрения.

Согласовано:

Заместитель генерального директора  
по инновационно-техническому развитию

Королев М.Н.

Главный бухгалтер

Голикова М.В.

Ученый секретарь, к.ф.-м.н.

*Владимир Королев ИИ, Толмачевой ул., Щербинка ДД заверено  
Заместитель генерального директора ООО Бакор*

Бернт Д.Д.

ИНН 7751042279, КПП 775101001  
ОГРН 1177746381548  
Р/с 40702810386430007562 в Московский филиал ПАО РОСБАНК  
К/с 3010181000000000256 БИК 044 525256

Приложение Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2759084

**ФИЛЬТРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ  
ГОРЯЧЕГО ГАЗА ОТ ПЫЛИ И СПОСОБ ЕГО  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

Патентообладатель: *Общество с ограниченной  
ответственностью «Научно-технический центр  
«Бакор» (RU)*

Авторы: *Красный Борис Лазаревич (RU), Иконников  
Константин Игоревич (RU), Сизова Анастасия  
Сергеевна (RU)*

Заявка № 2020104814

Приоритет изобретения 03 февраля 2020 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 09 ноября 2021 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 03 февраля 2040 г.

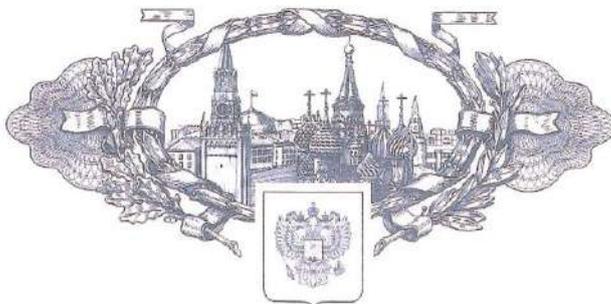
Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



Приложение В

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2789585

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФИЛЬТРУЮЩЕГО  
ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ГОРЯЧЕГО ГАЗА**

Патентообладатель: *Общество с ограниченной  
ответственностью "Научно-технический центр  
"Бакор" (RU)*

Авторы: *Красный Борис Лазаревич (RU), Красный Александр  
Борисович (RU), Иконников Константин Игоревич (RU),  
Сизова Анастасия Сергеевна (RU)*

Заявка № 2022100662

Приоритет изобретения 14 января 2022 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 06 февраля 2023 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 14 января 2042 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



## Приложение Г



### ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ ООО «ГРИНТЭК»

Юридический и почтовый адрес:  
192012, г. Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, дом 120, лит. Л,  
офис 206  
Тел.: (8202) 30-17-78, 30-17-79  
E-mail: [35tek@mail.ru](mailto:35tek@mail.ru)  
ИНН/КПП 2901243789/781101001

ОГРН 113290101292  
Р/с 40702810622410000516  
в ФГЛИАЛ "С-ПЕТЕРБУРГСКАЯ ДИРЕКЦИЯ  
ОАО "УРАЛСИБ"  
БИК 044030706  
к/сч 3010181090000000706

13.03.2024 № 39

Утверждаю  
директор ООО «Гринтэк»

А.Ю. Медведев



#### **Промышленных испытаний установки УТО 100 К основанной на керамических каталитических фильтрующих элементах**

В период с 15.11.2021 по 26.11.2021 года на промышленной площадке ООО «Гринтэк» были проведены опытно – промышленные испытания пилотной установки термического обезвреживания отходов УТО-100 К. В период проведения испытаний термическому обезвреживанию подвергались 15 групп отходов в камерной печи объемом 1,9 м<sup>3</sup> с горелочным устройством.

Комплексная очистка продуктов горения печи осуществлялась в фильтровальной установке ФКИ 9,8 с керамическими фильтрующими элементами ФГВК 60/40-1000 Кат с каталитической пропиткой производства ООО «НТЦ «Бакор»

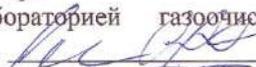
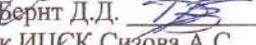
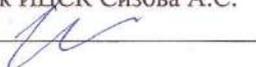
Инструментальный аудит параметров продуктов горения до и после комплексной очистки газов в керамическом фильтре проводила аккредитованная лаборатория ООО «Укулаб».

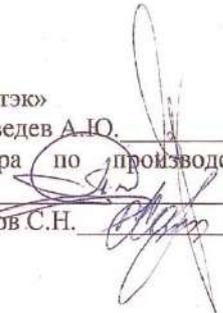
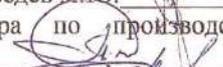
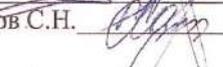
## Приложение Г

### (Продолжение)

Маркерные показатели	Концентрация до очистки, мг/Нм <sup>3</sup>	Концентрация после очистки, мг/Нм <sup>3</sup>	Эффективность очистки, %	Нормативы ВАТ, мг/Нм <sup>3</sup>
Взвешенные вещества	810 <sup>±4,1</sup>	<10	98,76-99,77	< 2-5
СО	935,4 <sup>±47,2</sup>	43,8 <sup>±2,2</sup>	94,82-95,77	10-50*
ЛОС (C <sub>12</sub> -C <sub>19</sub> )	7,1 <sup>±0,355</sup>	0,9 <sup>±0,04</sup>	87,25-87,39	< 3-10*
ЛОС (C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> )	150,4 <sup>±15</sup>	18,2 <sup>±18</sup>	85,33-90,18	< 3-10*
SO <sub>2</sub>	59,1 <sup>±2,95</sup>	<10	82,20-83,88	5-30*
HCl	9,34 <sup>±0,47</sup>	<2	77,45-79,61	< 2-6*
HF	0,2 <sup>±0,01</sup>	<0,03	84,21-85,71	≤ 1*
Бенз(а)пирены	0,00127 <sup>±0,00006</sup>	<0,00001	98,51-99,47	-
PCDD/PCDF, [нг I-TEQ/Нм <sup>3</sup> ]	0,01 <sup>±0,0005</sup>	< 0,001	89,47-90,48	< 0,01-0,06
Cd, Tl	0,054 <sup>±0,0027</sup>	ниже предела обнаружения	-	0,005-0,02
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V	3,02 <sup>±0,151</sup>	ниже предела обнаружения	-	0,01-0,3

Согласовано:

от ООО «НТЦ «Бакор»  
 Заведующий лабораторией газоочистки  
 Серебрянский Д.А.   
 Ученый секретарь Бернт Д.Д.   
 Научный сотрудник ИЦСК Сизова А.С. 

От ООО «Гринтэю»  
 Директор Медведев А.Ю.   
 Зам. директора по производству  
 Антонов П.И.   
 Технолог Козлов С.Н. 

## Приложение Д

« 13 » марта 20 24 года

исх. № 589

Утверждаю  
Исполнительный директор  
ООО «Завод ТЕХНО»  
Дивущак Е.И.  
м.п.



### АКТ О ПРОВЕДЕНИИ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

На базе ООО «Завод ТЕХНО», РФ, г. Рязань, район Восточный Промузел, 21, стр. 58. в условиях действующего производства в период 30.08.2023 по 12.09.2023 г. проводились опытно-промышленные испытания пилотной установки УТО 100 К и ФКИ 9,8, оснащенной фильтрующими элементами ФГВК 60/40-1000 ТУ 23.20.12-202-15112213-2022.

По результатам испытаний коэффициент очистки запыленных газов ваграночной печи в фильтровальной установке с керамическими волокнистыми фильтрующими элементами от твердых частиц пыли составила 99,08%.

Испытания системы комплексной очистки ваграночных газов проводились в рамках стратегии импортозамещения.

Согласовано:

от ООО «НТЦ «Бакор»

Заведующий лабораторией газоочистки  
Серебрянский Д.А.



Ученый секретарь Бернт Д.Д.



Научный сотрудник ИЦСК Сизова А.С.



от ООО «Завод ТЕХНО»

Директор НТЦ Минеральная Изоляция  
Шабалин С.И.



## Приложение Е



**МАГНИТОГОРСКИЙ  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ  
КОМБИНАТ**

Публичное акционерное общество  
«Магнитогорский металлургический комбинат» (ПАО «ММК»)

**КОКСОВЫЙ ЦЕХ**

**АКТ**

7.2 МАР 2024

№ КЦКХП-191

г. Магнитогорск

УТВЕРЖДАЮ  
Начальник КЦ КХП

П.А. Гредякин

Технической оценки  
фильтрующих элементов

В 2023 году, в рамках импортозамещения, установка беспылевой выдачи кокса, основанная на высокотемпературном фильтровальном аппарате очистки газов, выделяющихся при выгрузке кокса в коксотушильный вагон, находящаяся в эксплуатации на двересьёмной машине №5, коксовой батареи №8 КЦ КХП ПАО «ММК», была оснащена керамическими фильтрующими элементами ФГВК 150/110-4000, производства компании ООО НТЦ «Бакор».

В результате опытной эксплуатации керамических фильтрующих элементов ФГВК 150/110-4000, в течении шести месяцев, было установлено:

- Отсутствие механических повреждений;
- Остаточная концентрация взвешенных частиц за фильтровальной установкой очистки газов не превышает 10 мг/м<sup>3</sup>.

Состав комиссии:

Председатель	И.о. механика цеха службы ТОиР КХП	П.В. Кирильчев
Члены комиссии:	1. Инженер по ТН КЦ КХП	Е.А. Кудинов
	2. Заведующий лабораторией газоочистки ООО НТЦ «Бакор»	Д.А. Серебрянский
	3. Ученый секретарь ООО НТЦ «Бакор»	Д.Д. Бернт
	4. Научный сотрудник ИЦСК ООО НТЦ «Бакор»	А.С. Сизова

Решение комиссии:

Техническое состояние керамических фильтрующих элементов ФГВК 150/110-4000, производства компании ООО НТЦ «Бакор», признать удовлетворительным.

Председатель

Члены комиссии

П.В. Кирильчев

Е.А. Кудинов

Д.А. Серебрянский

Д.Д. Бернт

А.С. Сизова

Кирильчев Павел Владимирович  
24 69 46