

ТЕРМОВАКУУМНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Кутовой, Ю.Г. Казаринов, А.С. Луценко, А.А. Николаенко, В.И. Ткаченко
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
 Харьков, Украина*

E-mail: kutovoy@kipt.kharkov.ua

Изложены результаты релаксационных процессов при получении нанодисперсного порошка диоксида циркония из гидроксида циркония в термовакuumной установке. Приведены структурность порошка диоксида циркония и его чистота. Исследованы спектры кислорода (O1s) в диоксиде циркония.

В настоящее время создаются новые, эффективные, энергосберегающие теплотехнологические установки, обеспечивающие получение материалов с нанокристаллической структурой, разрабатываются технологические процессы с целью повышения эффективности производства наноматериалов с требуемыми свойствами. Наноматериалы находят применение в производстве керамики, металлокерамики, порошков, волокон и композитов. Их применяют в качестве полирующих составов, красителей, сорбентов, абразивов, режущих материалов, а также для получения функциональных материалов с определенными электрическими, пьезоэлектрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами. Особое место занимает получение катализаторов, содержащих активную фазу в виде частиц нанометровых размеров.

Наноматериалы используются в ядерной энергетике, системах поглощения ВЧ- и рентгеновского излучений. Таблетки твэлов изготавливаются из ультрадисперсных порошков UO_2 , а в термоядерной технике используются мишени для лазерно-термоядерного синтеза из ультрадисперсного бериллия. Перчатки, фартуки и другая защитная одежда из резины или искусственных материалов с добавками ультрадисперсного свинцового наполнителя при одинаковой степени защиты в четыре раза легче обычной защитной одежды [1].

Свойства нанодисперсных материалов в значительной мере обусловлены размером зерна и фазовым составом, что, в свою очередь, определяет их последующие характеристики. Среди таких характеристик важными являются степени дисперсности и агломерации частиц. При переходе от макро- к нанометровому диапазону изменяются параметры решетки, электронная структура, температуры Дебая и Кюри.

Разработка энергосберегающей технологии непрерывного производства нанодисперсных материалов представлена на примере получения нанодисперсного диоксида циркония из гидроксида циркония в термовакuumной установке (рис. 1) [2].

Такая конструкция обеспечивает высокопроизводительный и непрерывный процесс получения нанодисперсных материалов, показывает стабильные параметры, имеет простую конструкцию. Активное сопротивление нагревательного элемента термовакuumной установки рассчитывается таким образом, чтобы можно было обеспечить тепловую

энергию Q , необходимую для получения наноматериалов.

$$I_H^2 \frac{4L\rho}{\pi(d_1^2 - d_2^2)} = \frac{Q}{\tau} = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5}{\tau}, \quad (1)$$

где I_H – ток нагревательного элемента, А; L – длина нагревательного элемента, м; d_1 и d_2 – наружный и внутренний диаметры нагревательного элемента, м; ρ – удельное электрическое сопротивление материала, из которого изготовлен нагревательный элемент, Ом·м; $Q_{1,2,3,4}$ – количество тепловой энергии, затраченной на нагревание сухого материала, деталей и узлов установки и испарение влаги, Дж; Q_5 – количество тепловой энергии, которая уходит в окружающее пространство, Дж; τ – время работы установки, с.

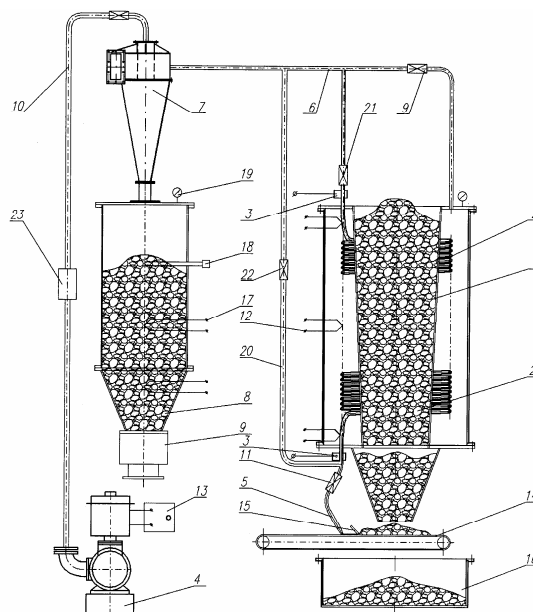


Рис. 1. Принципиальная схема термовакuumной установки [2]

Для получения эффективного и экономичного метода производства нанодисперсного диоксида циркония необходимо обеспечить быструю подачу частичек гидроксида циркония внутрь нагревательного элемента 2, который имеет форму змеевика. Это можно осуществить, если частички гидроксида циркония поступают вместе с воздухом в нижнюю полость нагревательного элемента. Возникает двух-

фазная система газ–твердые частицы. Движение двухфазного потока происходит в восходящем потоке в нагретом изолированном пространстве нагревательного элемента. В термовакуумной установке непрерывный восходящий поток внутри нагревательного элемента создается вакуумным насосом 4. Взаимодействие между твердыми частицами и газом проявляется в виде аэродинамической силы, действующей на частицы в направлении движения. Скорость твердых частиц в восходящем потоке зависит от ее формы, размера, веса, состояния поверхности материала стенки нагревателя. При формировании двухфазной системы газ–твердые частицы необходимо обеспечить скорость движения обеих сред одновременно от места входа в нагревательный элемент к месту выхода из аппарата. Из результатов экспериментальных исследований установлено, что скорость двухфазного потока ω , которая обеспечивает работоспособность данной термовакуумной установки, можно определить из выражения:

$$\omega = \frac{\pi r^2 d^2 P_c (\rho_1 - \rho_2) V}{2 R l \mu}, \quad (2)$$

$$P_c = \frac{P_1 - P_2}{2},$$

где ω – скорость движения двухфазного потока в нагревательном элементе, имеющего форму змеевика, м/с; r – радиус нагревательного элемента, м; d – диаметр частицы, м; P_c – среднее давление внутри нагревательного элемента, Па; P_1, P_2 – начальное и конечное давления на концах нагревательного элемента, Па; ρ_1 – плотность материала, кг/м³; ρ_2 – плотность среды, кг/м³; V – скорость транспортирующего потока, м/с; R – коэффициент сопротивления, кг/с; l – длина нагревателя, м; μ – коэффициент динамической вязкости воздуха, Па·с.

Скорость удаления влаги из гидроксида циркония определяем из выражения [3]:

$$\frac{dm_{БЛ}}{d\tau} = \frac{\alpha S (T_c - T_{II}) - (c_1 m_1 + c_2 m_2) \frac{dT}{d\tau}}{c_3 + c_4 (T_{II} - T_{II})}, \quad (3)$$

где α – коэффициент теплопередачи; S – площадь частицы диоксида циркония, м²; T_c – температура среды сушильной камеры, К; T_{II} – температура, до которой нагревается пар, испаряющийся с поверхности высушиваемого материала К; c_1, c_2 – теплоемкости сухого материала, влаги, Дж/(кг·К); c_3 – теплота парообразования, Дж/кг; c_4 – средняя удельная теплоемкость пара при $P = \text{const}$, Дж/(кг·К); dT – изменение средней температуры материала за бесконечно малый промежуток времени, К; T_{II} – температура испарения влаги, К; $dm_{БЛ}$ – масса испаренной влаги за промежуток времени $d\tau$, кг.

Первый член числителя выражения (3) представляет собой тепло нагревательного элемента, которое передается от нагревателя к влажному материалу с площадью S за бесконечно малый промежуток времени $d\tau$:

$$dQ = \alpha S (T_c - T_{II}) d\tau. \quad (4)$$

Второй член выражения (3) – это внутреннее тепло, которое расходуется на нагревание материала и его влаги за этот же промежуток времени:

$$dQ = (c_1 m_1 + c_2 m_2) dT. \quad (5)$$

Количество тепловой энергии для испарения влаги из поверхности гидроксида циркония определяем из выражения:

$$dQ = (c_1 m_1 + c_2 m_2) dT + [c_3 + c_4 (T_{II} - T_{II})] dm_{БЛ}. \quad (6)$$

В термовакуумных установках непрерывного действия процесс удаления влаги разделяется на два этапа. В начальный момент времени, когда диоксид циркония совместно с воздухом поступает в нагревательный элемент, температура тела падает и еще некоторое время продолжает снижаться. Прогревание диоксида циркония за счет внешнего источника тепла отсутствует: $\alpha S (T_c - T_{II}) = 0$. В это время происходит удаление влаги из поверхности диоксида циркония в результате прямого воздушного потока, который поступает в нагревательный элемент, и внутренней энергии самого материала, в результате чего затраты тепла на испарение влаги с поверхности приводят к снижению температуры его тела. С поверхности частички диоксида циркония выделяется пар, его температура равна температуре испарения влаги: $T_{II} = T_{II}$, следовательно, второе слагаемое знаменателя (3) обращается в нуль. Тогда для начального периода удаления влаги выражение (3) можно переписать в виде:

$$\frac{dm_{БЛ}}{d\tau} = -\frac{1}{c_3} (c_1 m_1 + c_2 m_2) \frac{dT}{d\tau}. \quad (7)$$

В этот период скорость удаления влаги из гидроксида циркония зависит только от выражения $(c_1 m_1 + c_2 m_2) \frac{dT}{d\tau}$, а температура частички T_1 становится ниже температуры испарения влаги T_{II} ($T_1 < T_{II}$). На поверхности образуется шероховатая, пористая, сухая пленка (рис. 2).

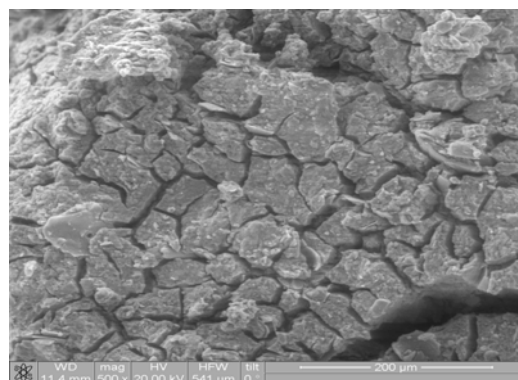


Рис. 2

Двигаясь в полости нагревательного элемента по спиральному каналу, скорость частицы гидроксида

циркония возрастает. Образуется вращательное движение частицы, на которое оказывает влияние центробежная сила:

$$F = \frac{1}{6} \pi d^3 \Delta \rho \omega^2 r, \quad (8)$$

где $\Delta \rho$ – разность плотностей твердой и жидкой фаз, кг/м³; ω – частота вращения, с⁻¹; r – расстояние от частицы до оси вращения, м.

Центробежная сила прижимает частицы гидроксида циркония к стенке нагревательного элемента. Между частицей и стенкой нагревателя образуется контакт, что позволяет максимально использовать тепло нагревательного элемента. Влажная частичка получает мощный приток тепла от стенки нагревателя за короткий промежуток времени и нагревается до высокой температуры.

Зона испарения влаги перемещается внутрь материала. Избыток тепла, передаваемого от стенки нагревательного элемента к частичке гидроксида циркония, приводит к внутреннему парообразованию, сопровождающемуся интенсивным кипением жидкой фазы. В это время $\alpha S(T_c - T_{II}) \neq 0$. Суммарный тепловой поток, который получает частичка за время τ , зависит от площади S , объема частицы V , потока тепла q , удельной теплоемкости c , коэффициента теплопередачи α , плотности среды ρ и температуры нагревания $T_2 - T_1$ [4]:

$$Q = \int_0^{\tau} S q d\tau = c \rho V (T_2 - T_1) [1 - \exp(-\frac{\alpha \tau}{c \rho R_v})], \quad (9)$$

где R_v – относительный объем частицы гидроксида циркония, который равняется отношению объема частицы V к ее поверхности S . При резком понижении давления окружающего пространства и интенсивном нагревании влага внутри тела гидроксида циркония вскипает, возникают мгновенные разрушительные внутренние напряжения. Оболочка не выдерживает критического давления и раскалывается. Гидроксид циркония распадается на мелкие частицы. Влага из гидроксида циркония уходит в окружающее пространство. В зависимости от режимных параметров термовакуумного процесса и физических характеристик высушиваемого материала происходит изменение его физических, химических и механических свойств. Гидроксид циркония превращается в мелкодисперсный диоксид циркония (рис. 3).

При дальнейшем прохождении частиц диоксида циркония в полости нагревательного элемента они еще больше измельчаются в результате многократного соударения о стенки нагревательного элемента и силового воздействия частиц материала между собой. Это продолжается до тех пор, пока система не будет находиться в локально-равновесном состоянии. Нагретый и измельченный порошок диоксида циркония совместно с испарившейся влагой поступают в циклон 7 (см. рис. 1), в котором происходит отделение влаги от порошка диоксида циркония. Влага, которая испарилась, поступает в вакуумный насос, а диоксид циркония – в бункер-накопитель 8 (см рис. 1).

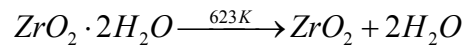
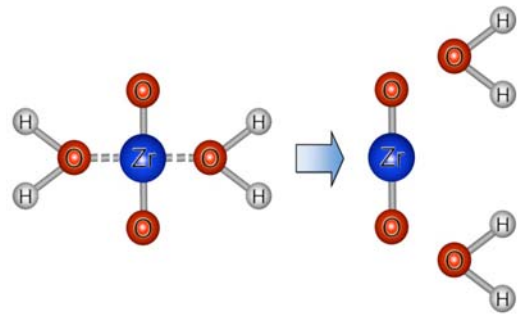


Рис. 3

Продолжительность сушки измеряется секундами благодаря максимальной поверхности испарения, быстрому нагреванию и пониженному давлению окружающей среды. Для эффективной подачи гидроксида циркония в полость нагревательного элемента весовая концентрация влажного материала в потоке не превышает 1,2 г на 1 л воздуха. При этом количество электроэнергии, затраченной на получение мелкодисперсного диоксида циркония влажностью 0,5% из гидроксида циркония влажностью 85% при температуре нагревательного элемента 623 К и давлении окружающей среды $1,33 \cdot 10^4$ Па, составляет 0,34 (кВт·ч)/кг. Размер частиц диоксида циркония 0,07...10 мкм. Конгломераты в полученном порошке отсутствуют (рис. 4).

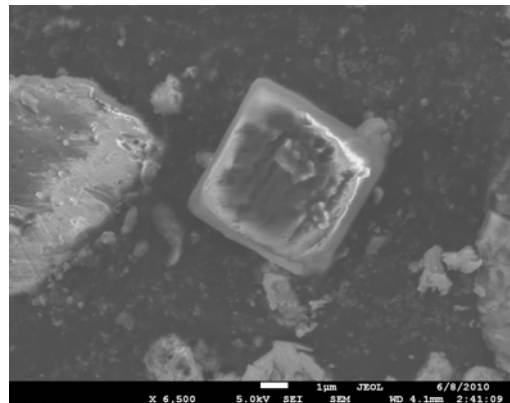


Рис. 4

Для сравнения приведем существующий технологический процесс получения диоксида циркония из гидроксида циркония [5]. Данный процесс состоит из трех этапов: сушки, прожаривания и измельчения с просеиванием по фракциям. При этом энергетические затраты составляют 1,2 (кВт·ч)/кг по влажному продукту.

Первый этап – сушка гидроксида циркония в трубчатой печи с начальной влажностью 80...85% происходит при следующих режимах:

Температура 1 зоны нагревания.....	673...723 К
Температура 2 зоны нагревания.....	723...823 К
Время пребывания продукта	
в печи ВНД-6М	3 ч

Затраты воздуха	1...1,5 м ³ /ч
Температура воздуха	373...423 К

Второй этап – прожаривание, проходит при температуре 873...1073 К за 1,5...3 ч.

Третий этап – измельчение диоксида циркония с просеиванием по фракциям.

Приведенная технология получения диоксида циркония из гидроксида циркония имеет множество недостатков: теплопередача от газа к твердому телу требует существенного количества нагретого газа или пара, стоимость трубчатых печей и их эксплуатационные расходы чрезмерно высокие.

Термовакuumный технологический процесс получения диоксида циркония из гидроксида циркония

сокращается более чем в три раза по сравнению с существующим технологическим процессом. При этом три этапа (сушка, прожаривание, измельчение с просеиванием по фракциям) объединяются в один. Термовакuumный метод также позволяет создать непрерывный, энергосберегающий, высокоэффективный процесс получения нанодispersного порошка диоксида циркония высокой чистоты с моноклинной структурой (табл.1).

Таблица 1

Содержание примесей в диоксиде циркония ZrO_2

Элементы	ZrO ₂	Fe	Al	Ca	Cu	Sn	Si	Cr	Mn	Ti	Mg	Pb
Процентное содержание	<99,4	>0,1	>0,1	>0,1	0,012	0,0073	>0,1	0,038	0,016	>0,1	0,0015	0,026

Таблица 2

Структурные данные порошка диоксида циркония ZrO_2

2θ°	d, Å	hkl
23,4	3,8	100
25,82	3,45	110
38,46	2,34	111
44,36	2,04	210

Структурные исследования порошкового диоксида циркония ZrO_2 производили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 в $Cu-K_{\alpha}$ -излучении ($U = 42$ кВ, $I = 6$ мА). Данные исследований приведены в табл. 2.

Условия съемки:

- 1) щели $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ мм;
- 2) скорость движения счетчика $0,25^\circ/\text{мин}$;
- 3) скорость движения диаграммной ленты 300 мм/ч;
- 4) интервал дифрактограммы $2\theta = 15 \dots 80^\circ$.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены спектры кислорода (O1s) в исследованном образце диоксида циркония (рис. 5).

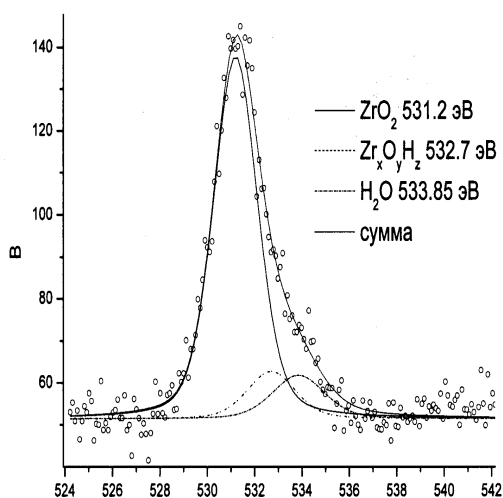


Рис. 5

Наиболее интенсивная линия соответствует диоксиду циркония (линия 531,2 эВ). На поверхности диоксида циркония находится до 10% адсорбированной влаги (линия 533,85 эВ). Вода абсорбируется

на поверхности из атмосферы в процессе проведения эксперимента. Также наблюдается (до 10%) хемосорбция (линия 532,7 эВ). В процессе контакта с воздухом гидроксид циркония поглощает влагу из окружающей среды с образованием химического соединения. Влага проникает в гранулы диоксида циркония на глубину скин-слоя.

ВЫВОДЫ

Рассмотрен термовакuumный метод получения нанодispersных материалов, который осуществляется путем интенсивного нагревания влажного материала до высокой температуры и резкого перепада давления в окружающем пространстве. При резком понижении давления окружающей среды и интенсивном нагревании влага внутри материала резко вскипает, возникает мгновенный градиент давления, превышающий прочностные свойства капиллярно-пористой структуры, и тело распадается на мелкие частицы, превращаясь в нанодispersный порошок. Происходит изменение геометрических, физико-химических характеристик среды. Интенсивное внешнее физическое воздействие существенно влияет на внутренние процессы среды, обусловленные тем, что при резком тепломассопереносе происходит изменение конфигурации и геометрических размеров внутренней микроструктуры, и это продолжается до тех пор, пока система не будет находиться в локально-равновесном состоянии. Приведенные данные показывают высокую эффективность термовакuumного метода для получения нанодispersных материалов. Технологические возможности созданной термовакuumной сушильной установки могут использоваться для получения нанокристаллических порошков различных материалов высокой чистоты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новые материалы* / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002, 736 с.
2. Пат. 81138 Украина. МПК F26B9/06. *Пристрій для термовакuumного сушіння* / В.О. Кутовий. №200507488; заявл. 27.07.2005; опубл. 10.12.07. Бюл. №20, 5 с.

3. А.С. Гинзбург. *Основы теории и техники сушки пищевых продуктов*. М.: «Пищевая промышленность», 1973, 528 с.

4. А.В. Лыков. *Тепломассообмен*: Справочник. М.: «Энергия», 1972, 309 с.

5. В.А. Кутовой, А.А. Николаенко, А.А. Германов, В.И. Попов. Энергосберегающий метод получения диоксида циркония из гидроксида циркония // *Материалы, технологии, инструменты*. 2010, т. 15, №4, с. 75-79.

Статья поступила в редакцию 26.02.2013 г.

ТЕРМОВАКУУМНИЙ ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ НАНОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ

В.А. Кутовой, Ю.Г. Казарінов, А.С. Луценко, А.О. Ніколаєнко, В.І. Ткаченко

Викладено результати релаксаційних процесів під час одержання нанодисперсного порошку діоксиду цирконію з гідроксиду цирконію в термовакuumній установці. Наведено структурність порошку діоксиду цирконію та його чистота. Досліджено спектри кисню (O1s) у діоксиді цирконію.

THERMAL VACUUM PROCESS FOR PRODUCTION OF SPECIAL PURPOSE NANODISPERSED MATERIALS

V.A. Kutovoy, Yu.G. Kazarinov, A.S. Lutchenko, A.A. Nikolaenko, V.I. Tkachenko

The effects of relaxation processes occurring during production of nanodispersed zirconia from zirconium hydroxide in a thermal vacuum installation are presented. The data on structural properties and purity of zirconia are reported. The spectra of oxygen (O1s) in zirconia have been investigated.