

УДК 66.047.7; 539.3

В. А. КУТОВОЙ, канд. физ-мат наук, старший научный сотрудник

А. С. ЛУЦЕНКО, инженер-исследователь

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков

## ТЕРМОВАКУУМНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

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

*Викладено результати релаксаційних процесів при одержанні нанодисперсного порошку діоксиду цирконію з гідроксиду цирконію в термовакуумній установці. Приведена структурність порошку діоксиду цирконію та його чистота. Досліджені спектри кисню (O1s) в діоксиді цирконію.*

### Введение

В настоящее время идет разработка новых, эффективных, энергосберегающих теплотехнологических установок, совершенствуются методы интенсификации тепломассообменных процессов в них, создаются новые технологии с целью повышения эффективности теплотехнического оборудования. Среди множества теплотехнических установок есть сушильные, которые используются в различных отраслях промышленного производства для создания новых материалов и удаления влаги из реологических, гетерогенных, дисперсных сред. Существующие сушильные установки, громоздкие, металлоемкие, потребляют много энергии. Создание новых и модернизация существующих сушильных установок осуществляется, как правило, в условиях жестких конструктивных и энергосберегающих ограничений. Решение данной проблемы является сложной научно-технической задачей. Анализ научной литературы показал, что наиболее эффективным способом обезвоживания различных материалов – является вакуумный, что подчеркивает актуальность данной темы, перспективность дальнейшего использования вакуумных установок.

Таким образом, актуален вопрос разработки и создания новых технических устройств, которые позволят эффективно подводить тепло к высушиваемому материалу, ускорят процесс тепло- и массообмена, сократят время сушки. Однако отсутствие достаточного количества данных об особенностях процессов сушки, которые протекают в вакууме при удалении влаги из различных материалов, значительно сдерживает развитие этого прогрессивного способа сушки. В связи с этим проведены экспериментальные исследования интенсификации процесса сушки в термовакуумной установке в зависимости от ее режимных параметров и показано преимущество термовакуумной технологии по сравнению с технологией, которая происходит при атмосферном давлении. Создание новых термовакуумных технологий и перспективных термотехнологических установок позволяет получить высококачественный высушенный продукт с сокращением потерь сырья и снижение материальных и энергетических ресурсов. Таким образом, научное обоснование закономерностей термодинамических процессов, является актуальной научно-технической проблемой, решение которой обеспечивает: создание физических основ высокоэффективного термовакуумного оборудования и установок, обеспечивающих энергосбережение и высокое качество высушенного продукта во время эксплуатации.

Цель исследования: состоит в анализе разработанного термовакуумного процесса получения нанодисперсных материалов целевого назначения.

### Основные материалы исследования

В условиях надвигающегося энергетического кризиса энергосбережение является одной из наиболее актуальных проблем в мире. Решение этой проблемы лежит в основе использования альтернативных источников энергии, разработке энергосберегающих технологий, экологической защиты окружающей среды [1, 2]. Задача энергосберегающей технологии состоит в том, чтобы использовать энергию с максимальной эффективностью. Существенным мероприятием в отношении энергосбережения является то, чтобы ограничить масштаб сброса теплоты в окружающую среду и защитить биосферу от теплового загрязнения. Эффективное средство экономии топлива и защиты окружающей среды заключается в широком использовании энергосберегающих установок, позволяющих с наименьшими потерями комплексно решать насущные проблемы [3].

Для оценки эффективности энергосберегающих технологий за весь период эксплуатации оборудования используется эксэргоекономический показатель [4].

$$Z_{\Sigma} = \frac{\sum C_n E_n + \overline{K}_n}{\sum E_k}, \quad (1)$$

где  $Z_{\Sigma}$  – полная стоимость эксплуатации установки, Д.е (Денежные единицы);  $C_n$  – стоимость оборудования, Д.е.;

$E_n$  – годовое потребление эксэргии из внешних источников, Дж;

$E_k$  – годовой расход эксэргии для получения  $k$ -го продукта, Дж;

$\overline{K}_n$  – годовые капитальные и связанные с ним затраты в  $n$ -ом элементе системы,

Стоимость эксплуатации энергопреобразующей системы  $Z$  определяется как [5]:

$$Z = Z^1 + Z^2 + Z^3, \quad (2)$$

где  $Z^1$  – капитальные затраты системы, Д. е.;

$Z^2$  – начальные затраты для функционирования системы, Д. е;

$Z^3$  – стоимость эксплуатации и обслуживания установки, Д. е;

Повышение экономичности технологических процессов сушки влажных материалов и получение качественной продукции главным образом связано с внедрением в производство новых современных экологически чистых, эффективных установок и энергосберегающих технологий. Скорость сушки влажных сред зависит от коэффициента теплопередачи от нагревателя к высушиваемому материалу, мощности источника тепла, площади испарения, разности давлений окружающей среды и давления в теле высушиваемого материала, производительности вакуумного насоса.

Суммарный тепловой поток  $Q$ , который выделяет нагревательный элемент для сушки влажных материалов, составляет:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5. \quad (3)$$

Таким образом, электрическая мощность нагревателя должна, за определенный промежуток времени, обеспечить нагревание сухого сырья, влаги, деталей и узлов сушильной установки, превратить влагу в пар и скомпенсировать ту часть тепла, которая уходит в окружающее пространство.

$$P_H = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5}{\tau} = \frac{1}{\tau} \{c_1 m_C (T_2 - T_1) + c_2 m_B (T_2 - T_1) + c_3 m_M (T_2 - T_1) + c_4 m_2 + Q_5\}, \quad (4)$$

где  $Q_{1,2,3,4}$  – количество тепловой энергии, затраченной на нагревание: сухого материала, воды, деталей и узлов сушильной установки, испарение воды, Дж;

$Q_5$  – количество тепловой энергии, которая уходит в окружающее пространство, Дж;

$\tau$  – время работы установки, с;

$T_1, T_2$  – начальная и конечная температура, К;

$c_1, c_2, c_3$  – теплоемкость сухого материала, влаги, деталей установки, Дж/(кг. К);

$c_4$  – теплота парообразования, Дж/кг.

Из выражения (4) следует, для уменьшения энергопотребления сушильной установкой необходимо нагревательный элемент теплоизолировать, чтобы снизить тепловые потери в окружающую среду, т. е.  $Q_5 \rightarrow 0$ . Изготавливая установку нужно применять материалы с низкой теплоемкостью и уменьшать массу сушильной камеры. Чем меньше тепловой энергии уйдет на нагревание установки, тем меньше будет общее потребление электроэнергии сушильной установкой. Для интенсификации сушки необходимо эффективно подводить тепловую энергию к влажному материалу и ускорить процесс тепло-и массообмена в высушиваемом материале.

Интенсивность испарения влаги в вакууме значительно выше, чем при атмосферном давлении. В связи с этим возникает необходимость в разработке новых энергосберегающих сушильных установок, которые позволят уменьшить температуру нагревания высушиваемого материала, увеличат производительность, снизить металлоемкость установки и продолжительность сушки. Термовакuumные установки позволяют понизить себестоимость выпускаемой продукции, улучшить ее качество, уменьшить энергозатраты на единицу высушенной продукции, повысить экологическую чистоту окружающей среды. Вакуумная сушка является эффективным способом освобождения различных материалов от влаги [6]. Уменьшение давления в вакуумной камере повышает интенсивность испарения за счет увеличения коэффициента массообмена, который обратно пропорционален давлению. Влагосодержание в паровоздушной среде с пониженным давлением значительно больше влагосодержания среды при атмосферном давлении. Например, при атмосферном давлении и температуре среды 313К один килограмм воздуха может испарить 50 г влаги. При давлении среды 8 кПа при тех же параметрах 1кг воздуха уже испарит 7,4 кг влаги, т. е. способность вакуумной среды испарять влагу значительно выше, чем среды при атмосферном давлении. [7]. Ввиду большого количества факторов, влияющих на режим вакуумной сушки, выбор оптимальных значений параметров работы сушильного агрегата обусловлено некоторыми сложностями. Следует своевременно удалять пар из вакуумного объема, чтобы он не конденсировался. По мере удаления влаги из высушиваемого образца мощность нагревательного элемента нужно снижать, что дает возможность уменьшить потребление тепловой энергии.

Как известно [8], для интенсификации процесса сушки влажных материалов необходимо ускорить процесс тепло-и массообмена во влажном материале. Перемещение влаги из высушиваемого материала к его поверхности зависит от коэффициентов: диффузии влаги, термодиффузии, молярного переноса –  $K_{ij}$  ( $ij = 1,2,3$ ); градиента влажности, температуры, давления  $-\nabla U; \nabla T, \nabla P$ .

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = K_{11} \nabla^2 U + K_{12} \nabla^2 T + K_{13} \nabla^2 P; \quad (5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = K_{21} \nabla^2 U + K_{22} \nabla^2 T + K_{23} \nabla^2 P; \quad (6)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = K_{31} \nabla^2 U + K_{32} \nabla^2 T + K_{33} \nabla^2 P; \quad (7)$$

Уравнение 5, 6 описывает закон сохранения массы и энергии, а уравнение 7 отражает влияние микроструктуры вещества на тепло- и массообмен.

При термовакuumной сушке энергозатраты расходуются на нагревание влаги и откачки пара вакуумным насосом. Теоретические исследования показали, что поток молекул воды  $J$  с единицы поверхности при температуре окружающей среды  $T_0$  будет зависеть от подведенного тепла  $J_0$ ,  $S$  – площади вакуумной камеры; теплоты парообразования  $q$ , количества поглощенной водой тепловой энергии  $C_V$ , – объемной скорости откачки [9].

$$J = \frac{J_0}{q} \left( 1 - \frac{C_V T_0^2}{q^2} \ell n \frac{n}{n_H(T_0)} \right). \quad (8)$$

Второй член в скобках выражения (8) есть часть тепловой энергии, которая идет на испарение воды и определяется производительностью вакуумного насоса и нагревательного элемента. Отсюда видно, что при  $\frac{n}{n_H(T_0)} < 1$  доминирует работа насоса, и система охлаждается. При  $\frac{n}{n_H(T_0)} > 1$  доминирует нагреватель, происходит нагревание системы. Минимальные энергозатраты на испарение воды будут тогда, когда выполняется условие

$$\frac{n}{n_H(T_0)} \cong 1$$

где  $n = \frac{J_0 S}{q \omega}$  – плотность паров в вакуумной камере:  $n_H(T_0) = \frac{P_0(T_0)}{T_0}$  – плотность

насыщенного пара при температуре окружающей среды.

Выбор оптимальных рабочих параметров термовакuumной сушильной установки является определяющим. Проведенные исследования кинетики термовакuumной сушки влажного сырья с целью установления скорости выхода влаги из высушиваемого продукта при оптимальном технологическом режиме показали, что скорость процесса сушки определяется условием равновесия между испарением влаги с поверхности продукта и отвода водяного пара с вакуумного объема. При отсутствии нагревателя процесс испарения происходит за счет внутренней тепловой энергии или с поглощением тепла из окружающей среды. Это соответствует тому, что  $J_0 = 0$ . Если  $J_0 \neq 0$ , а объемная скорость откачки равна нулю, то следует, что  $T \rightarrow \infty$ , то есть происходит нагрев всей системы при отключении вакуумного насоса и включенном нагревателе.

Разработка энергосберегающей технологии непрерывного производства диоксида циркония с гидроксида циркония проведена на термовакuumной установке (рис.1).

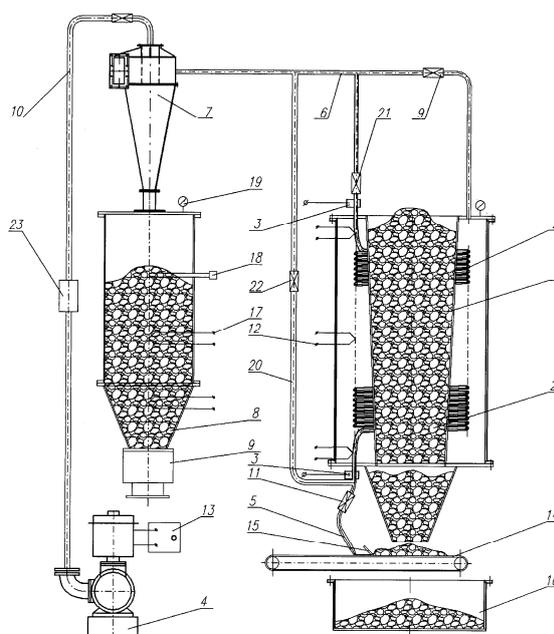


Рис. 1. Термовакuumная установка

Такая конструкция обеспечивает высокопроизводительную и непрерывную сушку влажных материалов, показывает стабильные параметры сушки, имеет простую

конструкцию [10]. Активное сопротивление нагревательного элемента рассчитывается таким образом, чтобы можно было обеспечить тепловую энергию  $Q$ , необходимую для сушки влажного материала.

$$I_H^2 \frac{4L\rho}{\pi(d_1^2 - d_2^2)} = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5}{\tau}, \quad (9)$$

где  $I_H$  – ток нагревательного элемента, А;

$L$  – длина нагревательного элемента, м;

$d_1$  – наружный диаметр нагревательного элемента, м;  $d_2$  – внутренний диаметр нагревательного элемента, м;

$\rho$  – удельное электрическое сопротивление материала из которого изготовлены нагревательный элемент, Ом·м;

$m_B$  – масса высушиваемого материала, кг.

Для получения эффективного и экономичного метода производства диоксида циркония необходимо обеспечить быструю подачу гидроксида циркония, внутрь нагревательного элемента 2, который имеет форму змеевика. Это можно осуществить, если гидроксид циркония поступает вместе с воздухом в нижнюю полость нагревательного элемента. Возникает двухфазная 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 ее 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  $\omega$ , которая обеспечивает работоспособность данной термовакуумной системы, можно определить из выражения.

$$\omega = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot d^2 \cdot P_c \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot V}{2 \cdot R \cdot l \cdot \mu}, \quad (10)$$

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

где  $\omega$  – 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 в нутрии нагревательного элемента, Па;

$P_1, P_2$  – начальное и конечное давление на концах нагревательного элемента, Па;

$\rho_1$  – плотность материала кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_2$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;

$V$  – скорость транспортирующего потока, м/с;

$R$  – коэффициент сопротивления, кг/с;

$l$  – длина нагревателя, м;

$\mu$  – коэффициент динамической вязкости воздуха, Па·с;

Сушка влажных материалов осуществляется за счет переноса влаги из внутренних слоев материала к его поверхности, превращения влаги в пар и удаление этого пара с поверхности высушиваемого материала в окружающую среду.

Количество тепла, переданного от нагревателя к влажному материалу с площадью  $S$  за бесконечно малый промежуток времени  $dt$ , определяется из выражения [11].

$$dQ = -\alpha S(T_c - T_n)dt, \quad (11)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплопередачи;

$T_c$  – температура среды сушильной камеры, К;  $T_n$  – температура, до которой нагревается пар, который испаряется с поверхности высушиваемого материала.

Количество тепловой энергии, для испарения влаги из поверхности высушиваемого материала, определим из выражения

$$dQ = (c_1 m_1 + c_2 m_2) d\bar{T} + [c_4 + c_5(T_n - T_u)] dm_{вл}, \quad (12)$$

где  $c_5$  – средняя удельная теплоемкость пара, при  $P = \text{const}$ , Дж/(кг·К);

$d\bar{T}$  – изменение средней температуры материала за бесконечно малый промежуток времени, К;  $T_n$  – температура, до которой нагревается пар, испаряясь с поверхности высушиваемого материала, К;  $T_u$  – температура испарения влаги, К;

$dm_{вл}$  – масса испаренной влаги за промежуток времени  $dt$ , кг.

Сопоставляя формулу (11) с формулой (12) находим выражение для скорости удаления влаги

$$\frac{dm_{вл}}{d\tau} = \frac{\alpha S(T_c - T_n) - (c_1 m_1 + c_2 m_2) \frac{dT}{d\tau}}{c_4 + c_5(T_n - T_u)}. \quad (13)$$

Первый член числителя выражения (13) представляет собой тепло сушильной камеры, которое передается высушиваемому материалу за единицу времени, второй член – это внутреннее тепло, которое расходуется на нагревание материала и его влаги за этот же промежуток времени.

В термовакуумных сушильных установках непрерывного действия процесс удаления влаги разделяется на два этапа. В начальный момент времени, когда высушиваемый материал совместно с воздухом поступает в нагревательный элемент 2, температура тела падает и еще некоторое время продолжает снижаться. Прогревание высушиваемого материала за счет внешнего источника тепла отсутствует  $\alpha S(T_c - T_n) = 0$ . В это время происходит удаление влаги из поверхности высушиваемого материала за счет 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 высушиваемого материала выделяется пар, его температура равна температуре испарения влаги  $T_{п} = T_u$ , следовательно второй член знаменателя выражения (13) обращается в нуль. Тогда для начального периода сушки выражение (13) можно переписать в виде:

$$\frac{dm_{вл}}{d\tau} = \frac{-(c_1 m_1 + c_2 m_2) \frac{dT}{d\tau}}{c_4}. \quad (14)$$

В этот период скорость сушки, как видно, практически зависит только от выражения  $(c_1 m_1 + c_2 m_2) \frac{dT}{d\tau}$ , а температура высушиваемого тела  $T_1$  становится ниже температуры испарения влаги  $T_u$ , ( $T_1 < T_u$ ). На поверхности образовывается шероховатая, пористая, сухая пленка (рис. 2).

Двигаясь в полости нагревательного элемента, по спиральному каналу, скорость частицы высушиваемого материала возрастает. Образуется вращательное движение частицы, на которое оказывает влияние центробежная сила.

$$F = \frac{1}{6} \pi d^3 \Delta p \omega^2 r, \quad (15)$$

где  $d$  – диаметр частицы, м;

$\Delta\rho$  – разность плотностей твердой и жидкой фаз,  $\text{кг/м}^3$ ;  
 $\omega$  – частота вращения,  $\text{с}^{-1}$ ;  
 $r$  – расстояние от частицы до оси вращения, м.

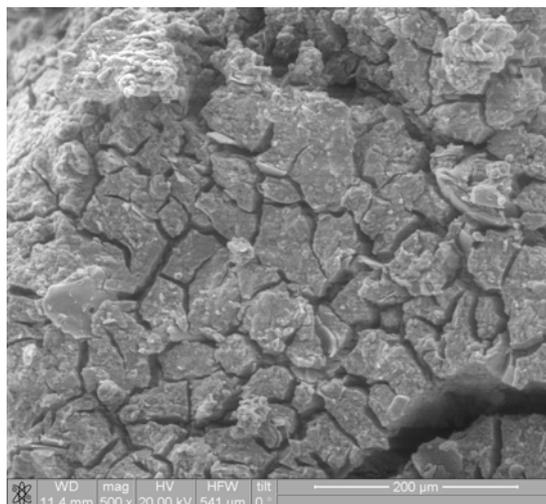


Рис. 2. Поверхность высушиваемого материала

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 влажному материалу, приведет к внутреннему парообразованию, сопровождающемуся интенсивным кипением жидкой фазы. В это время  $\alpha S(T_c - T_n) \neq 0$ . Суммарный тепловой поток, который получает высушиваемый материал за время  $\tau$  – зависит от площади  $S$ , объема частицы  $V$ , потока тепла  $q$ , удельной теплоемкости  $c$ , коэффициента теплопередачи  $a$ , плотности среды  $\rho$ , температуры нагревания  $T_2 - T_1$ .

$$Q = \int_0^{\tau} Sqd \tau = c\rho V (T_2 - T_1) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha\tau}{c\rho R_v}\right) \right] \quad (16)$$

где  $R_v$  – относительный объем частицы высушиваемого материала, которая 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, раскалывается. Гидроксид циркония распадается на мелкие частицы. Влага из гидроксида циркония уходит в окружающее пространство, и гидроксид циркония превращаясь в диоксид циркония (рис. 3).

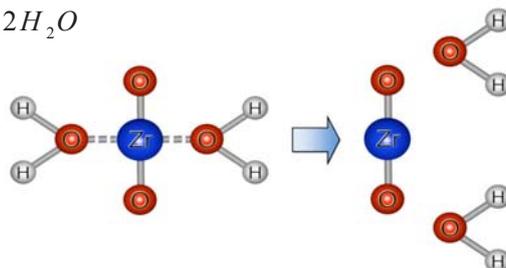
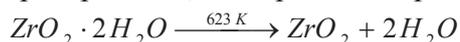


Рис. 3. Превращение гидроксида циркония в диоксид циркония

### Анализ материалов исследования

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 с множеством микротрещин. При дальнейшем прохождении частиц диоксида циркония в полости нагревательного элемента они еще больше измельчаются за счет многократного соударения о стенки нагревательного элемента и от силового воздействия частиц материала между собой. Это продолжается до тех пор, пока система не будет находиться в локально-равновесном состоянии. Нагретый и измельченный порошок поступает в циклон 7, рис. 1, в котором происходит отделение влаги от порошка диоксида циркония. Влага, которая испарилась, поступает в вакуумной насос, а диоксид циркония - в бункер-накопитель 8. 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 1,4 г на 1 л воздуха. При этом, количество электроэнергии, затраченной на получение мелкодисперсного диоксида циркония влажностью 0,5% с гидроксида циркония влажностью 85% при температуре 623К и давлении 1,33.104 Па – составляет 0,34 кВт·ч / кг. Размер частиц диоксида циркония в полученном порошке составляет от 0,1 до 10 мкм. Конгломераты в полученном порошке отсутствуют, рис. 4.

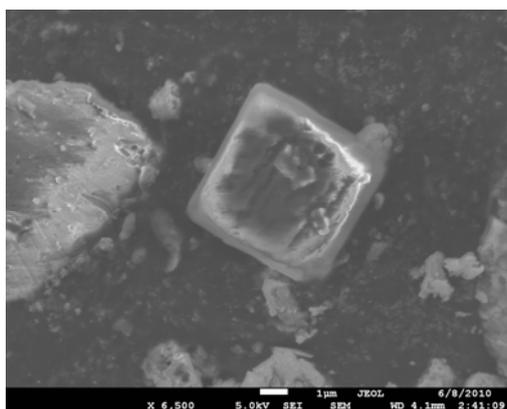


Рис.4. Структура полученного порошка

Для сравнения приведем существующий технологический процесс получения диоксида циркония из гидроксида циркония. Данный процесс включает в себя три этапа – сушка, прожаривание и измельчение с просеиванием по фракциям. При этом энергетические затраты составляют 1,2 кВтч/кг по влажному продукту.

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

- температура I зоны нагревания. 400...450°C;
- температура 2 зоны нагревания. 450...550°C;
- время пребывания продукта в печи ВНД-6М – 3 часа;
- затрата воздуха – 1...1,5 м<sup>3</sup> /час;
- температура воздуха – 100...150°C.

Второй этап – прожаривание проходит при температуре 600...800°C за 1,5...3 часа.

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 нанодисперсного порошка диоксида циркония высокой чистоты (табл. 1).

Таблица 1

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

Структурные данные порошка диоксида циркония ZrO<sub>2</sub> приведены в табл. 2

Таблица 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<sub>2</sub> производили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 в Cu-k<sub>α</sub> излучении (U=42кВ, I=6mA).

Условия съемки:

- 1) щели 0,5×0,5×0,5 мм;
- 2) скорость движения счетчика 0,25°/мин;
- 3) скорость движения диаграммной ленты 300 мм/час;
- 4) интервал дифрактограммы 2θ = 15–80°.

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

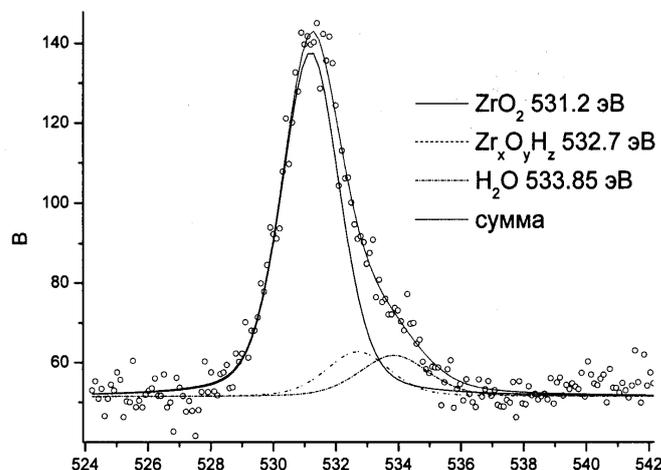


Рис. 5. Спектры кислорода (O1s) в полученном образце диоксида циркония

Наиболее интенсивная линия соответствует диоксиду циркония (линия 531,2 эВ). На поверхности диоксида циркония находится до 10% адсорбированного влаги, (линия 533.85 эВ). Вода абсорбируется на поверхности из атмосферы в процессе проведения эксперимента. Также имеет место (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 метода получения нанодисперсных 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 нанодисперсный порошок. Происходит изменение геометрических, физико-химических характеристик среды. Интенсивное внешнее физическое воздействие существенно влияет на внутренние процессы среды обусловленные тем, что при резком тепло- массопереводе происходит изменение конфигурации и геометрических размеров внутренней микроструктуры, что ведет к образованию наноструктурной среды, и это продолжается до тех пор, пока система не будет находиться в локально-равновесном состоянии.

Приведенные данные показывают высокую эффективность термовакuumного метода для получения нанодисперсных материалов. Технологические возможности созданной термовакuumной сушильной установки могут применяться для получения нанокристаллических порошков различных материалов высокой чистоты.

### Список литературы

1. Шульман Р. Ф. Энергосберегающая энциклопедия биотопливных технологий и альтернативных источников энергии / Р. Ф. Шульман. – Киев: Украинский биоэнергетический фонд, 2006. – 560 с.
2. Коваленко Г. Д. Основы радиационной экологии / Г. Д. Коваленко, В. С. Волошин. – Мариуполь: Рената, 2009. – 297 с.
3. Energy Aspects of novel Techniques for Drying Biological Materials / Vijaya G. S. Raghavan, Timothy J. Rennie, Predrag S. Sunjka, Valerie Orsat, Wera Phaphuangwittayakul, Pradit Terdtoon // 14th International Drying Symposium (ISD 2004), 22–25 August, 2004. – Sao Paulo, Brazil. – Vol. B. – P.1021–1028.
4. Bejan A. Thermal Design and Optimization / A. Bejan, G. Tsatsaronis, M. Moran. – New York: J. Wiley, 1996. – 530 p.
5. Долинский А. А. К вопросу эксэргоекономической оптимизации энергетических систем // Промышленная теплотехника. – 2009. – Т. 31, № 4. С. 105–108.
6. Энергосберегающие термовакuumные установки для сушки дисперсных материалов / Кутовой В. А., Николаенко А. А. // XXIV научная конференция стран СНГ «Дисперсные системы». 20 – 24 сентября, 2010. – Одесса, Украина. – С.195.
7. Горяев А. А. Вакуумно-диэлектрические сушильные камеры / А. А. Горяев. – М.: «Лесная промышленность». 1985. – С. 4–15.
8. Лыков А. В. Тепломассообмен: [Справочник] / А. В. Лыков. М.: Энергия, 1972, – 309 с.
9. Слезов В. В., Кутовой В. А., Николайчук Л. И. К теории испарения воды при термовакuumной сушке // Промышленная теплотехника. – 2006. – № 5. – С. 54–58.
10. Пат. 81138 Україна. МПК F26B9/06. Пристрій для термовакuumного сушіння / Кутовой В. О. – № а200507488; заявл. 27.07.2005; опубл. 10.12.07. Бюл. № 20. 5 с.
11. Гинзбург А. С. Основы теории и техники сушки пищевых продуктов / А. С. Гинзбург. – М.: Пищевая промышленность, 1973, – 528 с.

### THERMAL VACUUM PROCESS FOR PRODUCTION OF SPECIAL PURPOSE NANODISPERSED MATERIALS

V. KUTOVOY, Cand. Phys. Scie., senior researcher  
A. LUTSENKO engineer-researcher

*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.*

Поступила в редакцию 06.02 2013 г.