

УДК 621.52

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**В.А.Кутовой, А.А.Николаенко, А.А.Германов, В.И.Попов****Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», kutovoy@kipt.kharkov.ua*** Государственное научно-производственное предприятие «Цирконий»*

Приведено описание термовакuumной установки нового типа и метод получения на ней диоксида циркония. Исследованы макро- и микроструктура полученного материала, его химический состав.

Ключевые слова: *энергосбережение, диоксид циркония, температура, давление*

The paper provides description of the thermal vacuum dryer of a new type and the method of zirconium dioxide obtaining. Macro-structure and micro-structure of the obtained material, its chemical composition have been analyzed.

Keywords: *energy saving, zirconium dioxide, temperature, pressure*

Диоксид циркония используется при получении высокоогнеупорных изделий, жаростойких эмалей, тугоплавких стекол, различных видов керамики, искусственных драгоценных камней, режущих инструментов и абразивных материалов. В последние годы диоксид циркония применяется в волоконной оптике и электронике, а также является исходным материалом для производства металлического циркония. Широкое применение диоксида циркония приводят к многочисленным исследованиям по разработке и усовершенствованию технологии его получения из природного сырья. При промышленном получении диоксида циркония большое внимание уделяется его химической чистоте. Содержание примесей в диоксиде циркония от 1,5% до 2,5%, приводит к тому, что изделия, изготовленные из такого материала, склонны к распаду при длительных температурах воздействия [1]. Скорость распада определяется скоростью зарождения центров кристаллизации новой фазы на включениях, что вызывает ухудшение свойств материала за счет увеличения дефектов в макроструктуре материала и наблюдается снижение модуля упругости этих образцов [2].

Известный технологический процесс получения диоксида циркония включает в себя три этапа — сушка, прожаривание и измельчение с просеиванием по фракциям. При этом энергетические затраты составляют 1,1 кВтч/кг по влажному продукту.

Указанная технология имеет множество недостатков: в частности требует существенного количества нагретого газа или пара, а стоимость используемых в ней трубчатых печей и их эксплуатационные расходы чрезмерно высоки.

Основанием для создания новой технологии получения диоксида циркония стало объединение процесса вакуумирования и термического нагревания.

На вновь созданной термовакuumной установке разработана энергосберегающая технология получения диоксида циркония из гидроксида циркония с начальной влажностью 85% и размером гранул 4×15 мм (см.рис.1). Схема установки представлена на рис.2 [3].

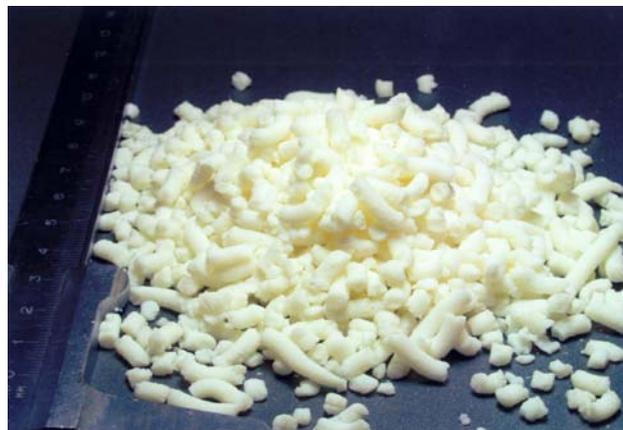


Рис. 1. Гранулы гидроксида циркония, влажность 85%

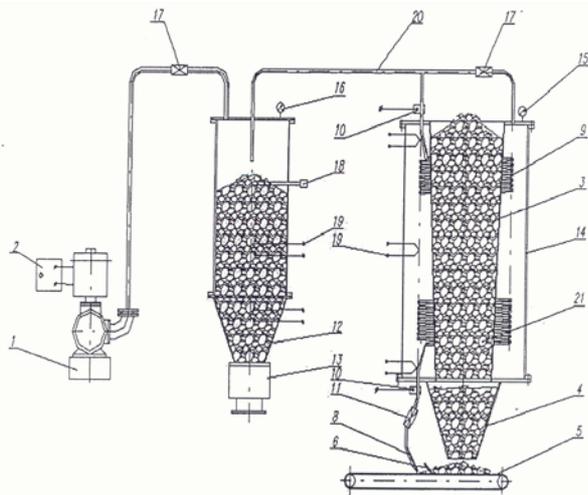


Рис.2. Схема термовакuumной установки для получения диоксида циркония

Вакуумная установка состоит из водокольцевого насоса 1, системы управления вакуумной установкой 2, бункера-питателя 3, в котором находится гидроксид циркония, тручатого резистивного, теплоизолированного нагревательного элемента 9, изготовленного из нержавеющей трубы в виде змеевика. Максимальная температура нагревателя 360°C, максимальная потребляемая мощность 16 кВт/час. Установка оснащена приемником высушенного сырья (бункер-накопитель) 12, вакуумными трубопроводами 20 и клапанами 17, системой загрузки 4 и выгрузки 13, измерителями давления 15, 16, температуры 19 и регулятором всасывающего воздуха 11, который позволяет регулировать концентрацию высушиваемого материала в полости нагревательного элемента. Второй конец нагревателя соединен вакуумным трубопроводом 20 с входным патрубком вакуумного насоса 1 через бункер-накопитель высушенного сырья 12, который выполнен в виде отдельного вакуум-плотного корпуса. Минимальное давление в бункере-накопителе 100 мм рт. ст. Разрежение в нагревателе 9 и бункере-накопителе 12 создается вакуумным водокольцевым насосом. Такая конструкция установки обеспечивает высокопроизводительную, непрерывную технологию получения диоксида циркония из гидроксида циркония, который всасывается вместе с воздухом через патрубок 8 в полость нагревателя 9 с транспортера 5. Высота насыпанного слоя сырья на транспортере формируется раклею 6.

В начальный момент технологического процесса скорость движения гранул гидроксида циркония в направлении турбулентного потока воздуха мала, а температура их тела T_1 ниже температуры испарения влаги T_2 , поэтому начальный процесс сушки происходит за счет внутренней энергии гранулы, в результате чего затраты тепла на испарение влаги с поверхности приводит к понижению ее температуры, что влечет за собой образование на поверхности гранул высохшего слоя с трещинами (см. рис.3), который затрудняет отвод влаги из ее внутренних слоев.

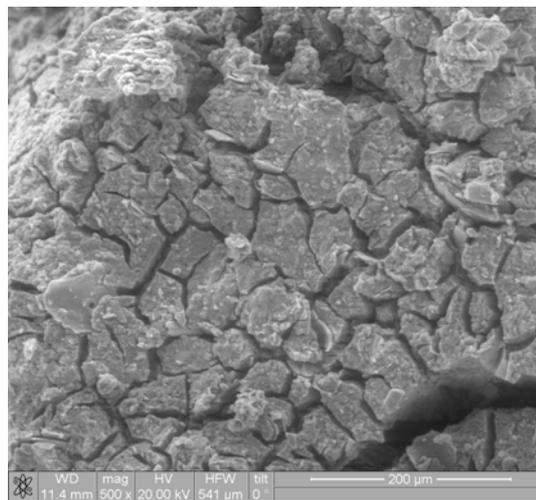


Рис.3. Гидроксид циркония. Начальная стадия сушки (×100)

Двигаясь в полости нагревательного элемента, гранулы гидроксида циркония соприкасаются с нагретыми стенками, аккумулирует тепло и при этом быстро нагреваются до высокой температуры.

Суммарный поток тепла, которое получает гранула за время от 0 до τ зависит от площади и объема гранулы, потока тепла, удельной теплоемкости, коэффициента теплопередачи, плотности среды, температуры нагревания [4].

$$Q = \int_0^{\tau} A q d\tau = c\rho V (T_c - T_0) \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha\tau}{c\rho R_v}\right) \right],$$

где A — площадь гранулы, m^2 ; q — мгновенный поток тепла, Вт; τ — время, с; c — удельная теплоемкость гранулы, Дж/кг·К; ρ — плотность среды, кг/ m^3 ; V — объем гранулы, m^3 ; T_c — температура нагревания гранулы, К; T_0 — начальная температура гранулы, К; α — коэффициент теплопередачи, Вт/ m^2K ; R_v — относительный объем гранулы, равный отношению объема гранулы V к ее поверхности S .

Скорость нагревания гранулы $dT/d\tau$ прямо пропорциональна разности температур гранулы T_1 и среды T_2 и зависит от коэффициента теплопередачи [5]:

$$\frac{dT}{d\tau} = \alpha(T_1 - T_2).$$

Мощный поток тепла за короткое время приводит к тому, что температура гранулы становится выше температуры испарения влаги ($T_1 > T_2$). За счет интенсивного парообразования внутри гранулы давление становится значительно выше, чем на поверхности. Удаление влаги из высушиваемой гранулы гидроксида циркония зависит от большого числа факторов: это температура тела и окружающей среды, скорость и характер движения тела, размеры и конфигурация тела, состояние поверхности тела, давление внутри тела и окружающей среды. Линейная скорость потока жидкости v , л/с, в пористом теле описывается следующим выражением [4]:

$$v = \frac{\Delta p V_{\text{пор}}^2}{k S^2 \eta V^2 l},$$

где Δp — разница давлений на поверхности гранулы и внутри ее, Па; k — постоянная величина, $k \approx 5$; S — полная поверхность частиц в единице объема пористой гранулы, м^2 ; η — динамическая вязкость, Па·с; l — линейный размер гранулы, м; $V_{\text{пор}}$ — объем пор, м^3 .

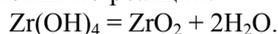
Разделим обе части данного уравнения на время τ , сек, тогда оно примет вид

$$\frac{v}{\tau} = \frac{\Delta p V_{\text{пор}}^2}{\tau k S^2 \eta V^2 l},$$

где $\frac{v}{\tau}$ — ускорение потока жидкости из высушиваемой гранулы, л/с; $\frac{\Delta p}{\tau}$ — скорость изменения разности

давления на поверхности гранулы и внутри ее, Па/с.

Для того, чтобы ускорить процесс удаления влаги из высушиваемого материала, необходимо увеличить скорость изменения давления на поверхности материала и внутри него. В данном случае это можно осуществить путем мгновенного нагревания гранулы до высокой температуры и резкого изменения давления окружающей среды, так как интенсивность парообразования зависит от количества подведенного тепла за единицу времени и давления окружающей среды. При резком понижении давления окружающей среды и интенсивном нагревании гранулы влага внутри нее вскипает, возникает мгновенный градиент давления, и она распадается на мелкие частицы, что способствует увеличению отвода жидкости. Воздух, который поступил в полость нагревательного элемента вместе с высушиваемыми гранулами гидроксида циркония, также быстро нагревается, циркулирует между их нагретыми поверхностями и отбирает от них влагу до полной релаксации градиента давления внутри гранулы. При дальнейшем продвижении гранул гидроксида циркония в полости нагревательного элемента они еще больше измельчаются за счет трения о стенки нагревательного элемента и от соприкосновения между собой, превращаясь в мелкодисперсный порошок диоксида циркония по реакции:



В процессе получения диоксида циркония на данной установке замечено отсутствие загрязнения образцов примесями и нарушения фазового состава, главным образом, за счет восстановительных реакций (потеря кислорода). Полученный порошок диоксида циркония имеет размер фракций от 1,01 до 9,66 мкм влажностью ниже 1% (см. рис.4). В его химический состав входят следующие элементы (в %): ZrO₂ (<99,4), Fe (>0,1), Al (>0,1), Ca (>0,1), Cu (0,012), Sn (0,0073), Si (>0,1), Cr (0,038), Mn (0,016), Ti (>0,1), Mo (0,0015), Pb (0,026).

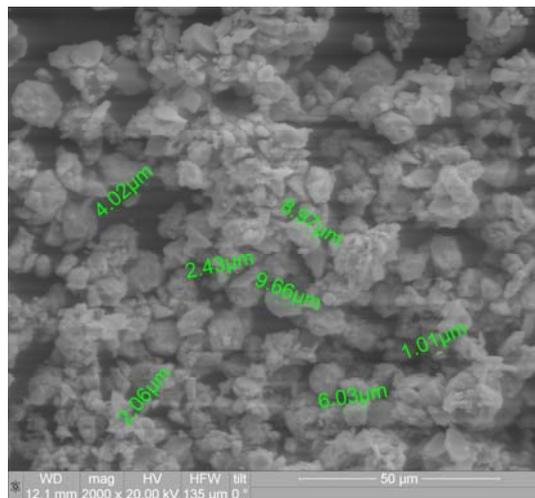


Рис.4. Порошок диоксида циркония, полученный в термовакуумной установке ($\times 2000$)

В связи с нестационарным режимом движения гидроксида циркония в нагревателе, интенсивность процесса тепло- и массообмена по длине нагревателя не одинакова. Следует учитывать, что концентрация влаги в гранулах гидроксида циркония изменяется по длине нагревателя. Наибольшую влагу и размеры гранулы имеют при входе в нагреватель. По мере продвижения по нагревателю в турбулентном потоке скорость движения гранул, их температура и давление внутри гранулы повышается, а давление окружающей среды падает. При таком технологическом процессе вес и размеры гранул уменьшаются, а концентрация влаги снижается. Нагретый и измельченный порошок диоксида циркония поступает в бункер-накопитель, в котором происходит отделение влаги от высушенного материала. Влага, которая испарилась, идет в вакуумный насос, а высушенный материал остается в бункере-накопителе. Продолжительность сушки измеряется секундами [6] благодаря максимальной поверхности испарения, быстрому нагреванию, пониженному давлению и уменьшению объема гранул. Для эффективного всасывания гранул гидроксида циркония размером 4×15 мм и влажностью 85% в нагреватель с температурой 360°C необходим поток воздуха интенсивностью 1 л на 1 г гидроксида циркония. При этом количество электроэнергии, израсходованной для получения диоксида циркония влажностью ниже 1% при давлении 100 мм рт. ст., в данной установке составляет около 0,4 кВт·час/кг.

Выводы

1. Термовакуумная технология позволяет создать непрерывный энергосберегающий, высокоэффективный технологический процесс восстановления диоксида циркония из гидроксида циркония.
2. Эффективность процесса сушки гидроксида циркония зависит от величины подведенного тепла к материалу, интенсивности перемещения влаги в материале и скорости отвода последней от поверхности материала.
3. При одном и том же уровне мощности нагревателя скорость сушки гидроксида циркония и получения из него диоксида циркония зависит от

площади поверхности исходного материала, размера частиц и количества пор.

4. Сушка гидроксида циркония происходит равномерно, размер кристаллов менее 10 мкм, конгломераты диоксида циркония отсутствуют. При этом получен порошок диоксида циркония высокой чистоты.

5. Термовакuumная технология получения диоксида циркония из гидроксида циркония существенным образом сокращает технологический процесс (вместо трех операций одна), снижаются температура технологического процесса и энергопотребление.

1. Караулов А.Г., Гребенюк А.А., Гулько Н.В. и др. // Огнеупоры. 1968. №9. С.45-51.
2. Smoot T.W., Whittemore D.S. // J. Amer. Ceram. Soc. 1965. V.48. №3. P.163.
3. Пристрій для термовакuumного сушіння. Патент №81138. Бюл. №20. Від 10.12.07. Україна. Кутовий В.О.
4. Лыков А.В. Тепломассообмен: Справочник. М.: Энергия, 1972. С.338-343.
5. Вейник А.И. Техническая термодинамика и основы теплопередачи. М., 1956. С.250-269.
6. Кутовой В.А., Николаенко А.А. Вакуумная технология получения диоксида циркония // Мат. науч.-практ. конф. материаловедческих обществ России. Цирконий: металлургия, свойства, применение. М., 2008 г. С.33-35.