

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

В.А. Кutowой

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков Украина*

E-mail: kutovoy@kipt.kharkov.ua

Приведены описание термовакuumной установки, метод получения диоксида циркония из гидроксида, химический состав полученного ZrO_2 ; исследованы макро- и микроструктуры полученного материала.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых энергосберегающих, высокопроизводительных технологий по производству диоксида циркония [1,2]. Он широко используется в металлургии для получения циркония, который применяется как конструкционный материал в ядерных реакторах. Диоксид циркония также является легирующей добавкой в черной и цветной металлургии. Он не заменим при получении высокоогнеупорных изделий, жаростойких эмалей, тугоплавких стекол, различных видов керамики, режущего инструмента, абразивных материалов и искусственных драгоценных камней. Широкое применение диоксида циркония приводит к многочисленным исследованиям по разработке и усовершенствованию технологии его производства из природного сырья. Создание таких технологий направлено на использование автоматических процессов регулирования основных параметров производства (температуры, давления, непрерывности процесса, контроля дисперсности порошков и т. д.). Особое внимание уделяется отсутствию загрязнения диоксида циркония примесями и нарушению фазового состава, главным образом, в результате восстановительных реакций (потери кислорода). При промышленном производстве диоксида циркония большое внимание необходимо уделять 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 [3]. Существующий технологический процесс производства диоксида циркония включает в себе множество этапов, в том числе сушку, прокаливание, измельчение (рис. 1) [4].

Первый этап – сушка гидроксида циркония проходит в трубчатой печи ВВД-6М при следующих режимах:

- температура I зоны нагрева - 673...723 К;
- температура 2 зоны нагрева - 723...823 К;
- время пребывания продукта в печи - 3 ч;
- затраты воздуха - 1...1,5 м³/ч;
- температура воздуха - 396...447 К.

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

Третий этап – измельчение диоксида циркония с просеиванием по фракциям.

Энергетические затраты на вышеперечисленные этапы получения диоксида циркония из гидроксида циркония составляют около 1,2 кВт/кг. Приведенная технология имеет множество недостатков:

- 1) теплопередача от газа к твердому телу требует большого количества нагретого газа или пара;
- 2) стоимость трубчатых печей и их эксплуатационные расходы чрезмерно высокие;
- 3) технологическое оборудование занимает большие производственные площади.

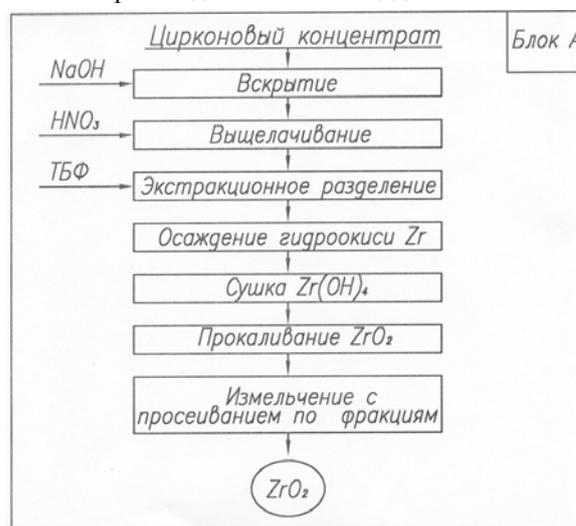


Рис. 1

Развитие рыночных отношений, резкое обострение конкурентной борьбы приводят к возрастанию требований к качеству и себестоимости выпускаемой продукции. Это обстоятельство сделало необходимым провести реконструкцию производства получения диоксида циркония.

Целью настоящей работы является разработка непрерывного термовакuumного, энергосберегающего метода получения диоксида циркония путем обезвоживания гидроксида циркония и одновременного его измельчения. Это можно осуществить путем мгновенного нагревания гидроксида циркония до высокой температуры и резкого перепада давления в окружающем пространстве, так как интенсивность парообразования зависит от количества подведенного тепла за единицу времени и давления в окружающей среде. Поэтому предлагаемый метод основан на принципе объединения процесса вакуумирования и теплового нагрева, что позволяет создать непрерывный, энергосберегающий, высокоэффективный технологический процесс восстановления диоксида циркония из гидроксида циркония, при этом три этапа (сушка, прожаривание, измельчение с просеиванием по фракциям) объединяются в один (рис. 2).

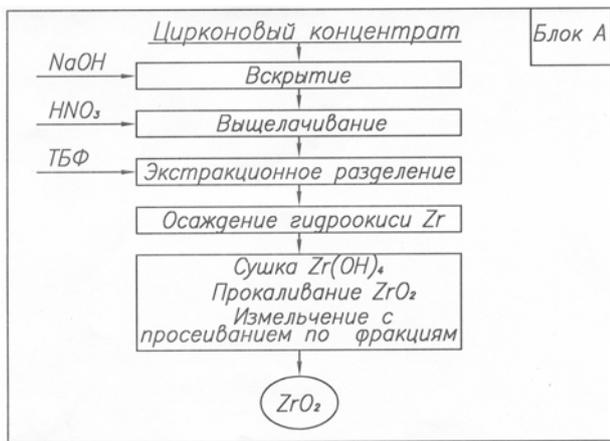


Рис. 2

На предлагаемой термовакуумной установке (рис. 3) разработан энергосберегающий метод получения диоксида циркония из гидроксида циркония с начальной влажностью 85...90 %.

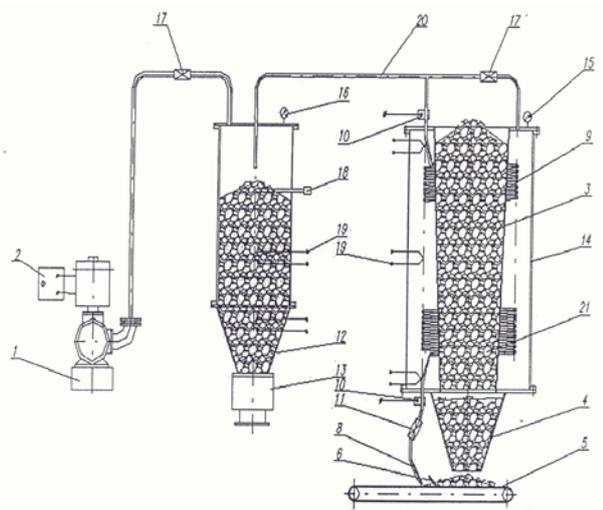


Рис. 3. Схема вакуумной установки для получения диоксида циркония

Вакуумная установка [5] состоит из вакуумного насоса 1, системы управления 2, бункера-питателя 3, в котором находится гидроксид циркония, трубчатого нагревательного элемента 9, изготовленного из трубы в виде змеевика. Установка оснащена приемником высушенного сырья (бункер-накопитель) 12, вакуумными трубопроводами 20 и клапанами 17, системой загрузки 4 и выгрузки 13, измерителями давления 15, 16 и температуры 19, регулятором всасывающего воздуха 11. Такая конструкция установки обеспечивает высокопроизводительную, непрерывную технологию получения диоксида циркония из гидроксида.

Двигаясь внутри нагревательного элемента, гранулы гидроксида циркония (рис. 4) соприкасаются с нагретыми стенками нагревателя, аккумулируют тепло и при этом быстро нагреваются до высокой температуры.

Процесс тепло- и массообмена гидроксида циркония по длине нагревателя разный. 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

($T_1 < T_2$), поэтому начальный процесс сушки происходит за счет внутренней энергии гранулы, в результате чего затраты тепла на испарение влаги с поверхности приводят к понижению ее температуры, что влечет за собой образование на поверхности гранулы высушенного слоя с трещинами (рис. 5), который затрудняет отвод влаги из ее внутренних слоев.

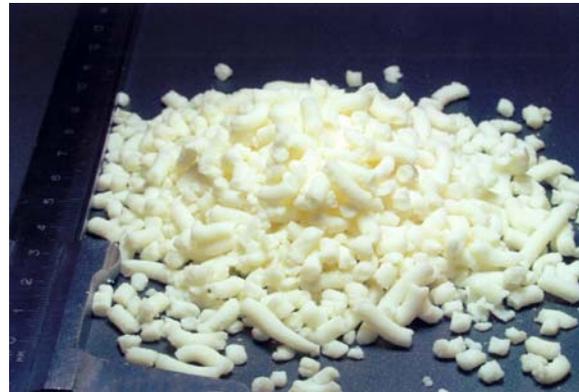


Рис. 4. Гидроксид циркония

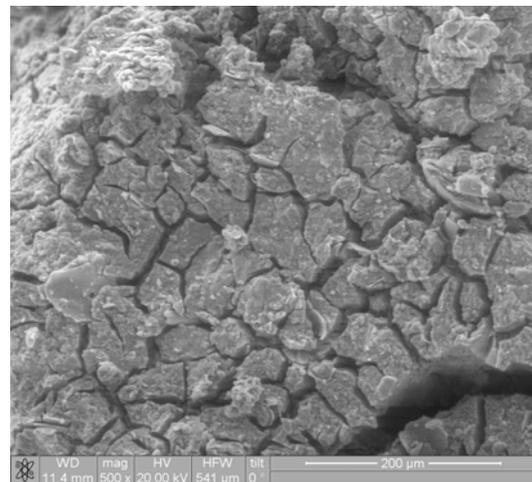


Рис. 5. Гидроксид циркония. Начальная стадия сушки ($\times 100$)

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 [6]:

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

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

Скорость нагревания гранулы прямо пропорциональна разности температуры гранулы и температуры среды и зависит от коэффициента теплопередачи [7]:

$$-\frac{dT}{d\tau} = \alpha (T_2 - T_1), \quad (2)$$

где $\frac{dT}{d\tau}$ – скорость нагревания гранулы, $\frac{K}{c}$; T_1 – температура гранулы, K; T_2 – температура среды, K.

Получив мощный приток тепла за короткое время, температура гранулы становится выше температуры испарения влаги ($T_1 > T_2$). Начинается процесс интенсивного паровыделения внутри гранулы. В результате интенсивного парообразования давление внутри гранулы становится значительно выше, чем на поверхности. Удаление влаги из высушиваемой гранулы гидроксида циркония зависит от большого числа факторов: температуры гранулы и окружающей среды, скорости и характера ее движения, размеров и конфигурации, состояния поверхности, давления внутри тела и окружающей среды. Как известно, линейная скорость потока жидкости V в пористом теле прямо пропорциональна разности давлений на поверхности материала и внутри него, квадрату объема пор $V_{пор}^2$ и обратно пропорциональна динамической вязкости жидкости, квадрату полной поверхности и квадрату объема тела [6]:

$$v = \frac{\Delta p V_{пор}^2}{k S^2 \eta l}, \quad (3)$$

где V – линейная скорость потока жидкости, м/с; Δp – разность давлений на поверхности и внутри гранулы, Па; k – постоянная величина, которая равна приблизительно 5; S – полная поверхность частиц в единице объема пористой гранулы, м²; η – динамическая вязкость, Па·с; l – линейный размер гранулы, м; $V_{пор}$ – объем пор, м³.

Разделим обе части данного уравнения на время τ , с.

Уравнение (3) примет вид:

$$\frac{v}{\tau} = \frac{\Delta p V_{пор}^2}{\tau k S^2 \eta l}, \quad (4)$$

где $\frac{v}{\tau}$ – ускорение потока жидкости из высушиваемой гранулы, м/с²; $\frac{\Delta p}{\tau}$ – скорость изменения разности давлений на поверхности и внутри гранулы, Па/с.

Для того чтобы ускорить процесс удаления влаги из высушиваемого материала, необходимо увеличить скорость изменения давления на поверхности и внутри материала. 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 влага внутри высушиваемой гранулы вскипает, возникает мгновенный градиент давления, и она распадается на мелкие частицы, что способствует увеличению отвода жидкости из высушиваемой гранулы. В зависимости от

физико-технических характеристик высушиваемой гранулы гидроксида циркония и режимных параметров термовакuumного процесса происходит изменение ее физических, химических и механических свойств. 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 гранулы гидроксида циркония в полости нагревательного элемента она еще больше измельчается в результате трения о стенки нагревательного элемента и от соприкосновения частиц диоксида циркония между собой (рис. 6), превращаясь в мелкодисперсный порошок диоксида циркония по реакции:



Рис. 6. Порошок диоксида циркония

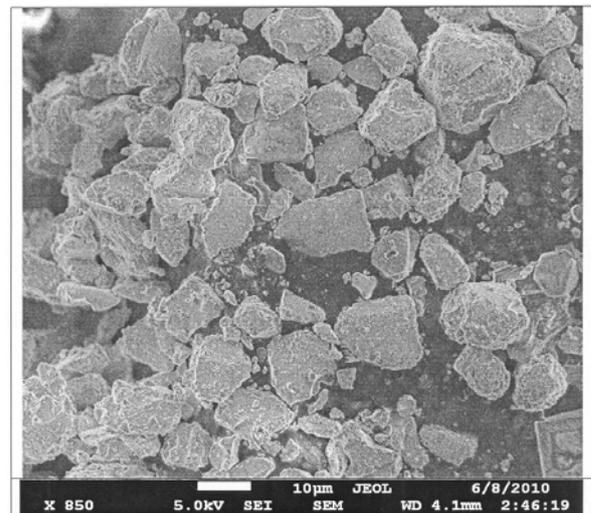


Рис. 7. Диоксид циркония

За время нахождения в нагревателе гидроксид циркония превращается в диоксид с влажностью менее 0,5 %, измельчается до фракции от 0,4 до 20 мкм, конгломераты в полученном порошке отсутствуют (рис. 7).

В процессе получения диоксида циркония на данной установке замечено отсутствие загрязнения образцов примесями и нарушение фазового состава, главным образом, за счет восстановительных реакций (потери кислорода) [3]. Количество электро-

энергии, израсходованной для производства диоксида циркония влажностью менее 1 % по предлагаемой технологии, составляет 0,4 кВт/кг, что в три раза меньше существующей технологии. Продолжи-

тельность процесса получения диоксида циркония из гидроксида циркония измеряется секундами. В конечном результате получен порошок диоксида циркония высокой чистоты (таблица).

Элементы	ZrO ₂	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

Данные экспериментальных исследований позволили определить оптимальный технологический процесс получения диоксида циркония из гидроксида циркония. Полученные результаты являются следствием новых конструктивных разработок с использованием комплекса физических, механических и электронно-микроскопических методов исследования. При термовакuumном методе получен мелкодисперсный диоксид циркония без конгломератов, сокращено время технологического процесса, уменьшилась занимаемая производственная площадь, снижено энергопотребление. Удешевление и усовершенствование предлагаемого метода производства диоксида циркония позволяет предполагать, что в ближайшем будущем его соединения и сплавы найдут более широкое применение в разных областях техники. Надеемся, что предложенный метод будет успешно использоваться в технологической цепочке по производству циркония.

ВЫВОДЫ

Термовакuumный метод получения диоксида циркония из гидроксида циркония позволяет:

- 1 - снизить температуру сушки в 2 раза;
- 2 - уменьшить энергопотребление в 3 раза;
- 3 - сократить технологический процесс по времени в 7 раз;
- 4 - сократить производственную площадь в 5 раз;
- 5 - получить мелкодисперсный порошок диоксида циркония.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Никулина. Состояние разработки циркониевых сплавов в мире // V Научно-практическая конференция материаловедческих обществ России «Цирконий: металлургия, свойства, применение». Москва, Еришово, 24-28 ноября 2008 г., с. 14.
2. В.А. Котрехов, А.К. Шиков. Реконструкция циркониевого производства ОАО ЧМЗ // V Научно-практическая конференция материаловедческих обществ России «Цирконий: металлургия, свойства, применение». Москва, Еришово, 24-28 ноября 2008 г., с. 5.
3. А.Г. Караулов, А.А. Гребенюк, Н.В. Гулько и др. Влияние длительных изотермических выдержек на изменение свойств огнеупоров из двуокиси циркония // Огнеупоры. 1968, №9, с.45-51.
4. Н.Н. Пилипенко. Получение циркония ядерной чистоты // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2008, №2, с. 66-72.
5. Патент №81138, Украина. Пристрій для термовакuumного сушіння / В.О. Кутовий. Бюлетень №20, від 10.12.07.
6. А.В. Лыков. Теплообмен: Справочник. М.: «Энергия», 1972, с. 338-343.
7. А.И. Вейник. Техническая термодинамика и основы теплопередачи. М., 1956, с. 250-269.

Статья поступила в редакцию 02.11.2010 г.

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ОДЕРЖАННЯ ДИСПЕРСНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

В.О. Кутовий

Наведено опис термовакuumної установки, метод отримання діоксиду цирконію з гідроксиду, хімічний склад одержаного ZrO₂; досліджено макро- і мікроструктури отриманого матеріалу.

ADVANCED METHOD FOR PRODUCTION OF DISPERSED ZIRCONIUM DIOXIDE

V.A. Kutovoy

This work presents a description of thermal vacuum installation, a method for producing zirconium dioxide from zirconium hydroxide, chemical composition of obtained ZrO₂. The macro and microstructure of obtained material were investigated.