

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ

Введение

Современный научно-технический прогресс неразрывно связан с разработкой и освоением новых материалов. Именно материалы стали ключевым звеном, определяющим успех многих инженерных решений при создании сложнейшей аппаратуры. Роль материалов в технике чрезвычайно велика. Не случайно, именно материалы часто используются в качестве классификационного признака при определении многих важных направлений техники.

Создание новых материалов требует длительного и трудоемкого изучения свойств материалов, особенно это касается полупроводниковых материалов, применяющихся для создания многочисленных видов приборов и устройств на их основе. Особое внимание уделяется диоксиду титана, который при определенных условиях представляет собой полупроводниковый материал с высокой физической и химической стабильностью, коррозионной стойкостью при полном отсутствии токсичности [1, 2].

Обеспечение принципиально новых функциональных возможностей перспективных материалов большинство исследователей связывают с наноразмерностью, когда многие материалы, в том числе и диоксид титана, приобретают новые свойства. Причем, в ряде применений диоксида титана очень важна степень мелкодисперсности материала, вплоть до наноразмерности частиц [3]. Поэтому поиск технологий, позволяющих получить нанодиоксид титана, является актуальным.

Известен ряд технологий, позволяющих получить материалы с различной степенью дисперсности. На возможность измельчения сыпучих материалов с применением в качестве энергетического агента СВЧ излучения впервые было указано в [4]. Энергия СВЧ излучения передается обрабатываемому материалу, находящемуся в специальной камере облучения, при этом содержащаяся в материале внутренняя влага вскипает, что приводит к разрушению фрагментов материала и к его измельчению. Однако, как видно из этого краткого описания, метод имеет достаточно узконаправленное применение – для обработки влагосодержащих материалов, в то время как чаще всего возникает потребность в дроблении сухих материалов, например, горнорудных сред для последующего извлечения из них полезных компонентов. Кроме того, метод является энергозатратным, поскольку необходимо удалять значительные количества влаги из обрабатываемого материала.

Украина обладает значительными запасами титаносодержащих руд и технологиями получения диоксида титана в промышленных масштабах. Однако наиболее распространенные способы получения диоксида титана (сульфатный и хлорный) являются многостадийными и многооперационными, энергозатратными и экологически небезопасными. Чаще всего исходным материалом для получения диоксида титана сульфатным методом служит ильменит – природная смесь различных оксидов, в основном четырехвалентного титана и трехвалентного железа, который для прохождения последующих технологических операций нуждается в дроблении, которое в традиционных технологиях осуществляется с применением барабанных вращательных печей и использованием природного газа в качестве энергоагента. При этом полезная отдача тепла вращающейся печи составляет примерно 50 – 65%. В последние годы ведутся исследования по поиску альтернативных способов синтеза ультрадисперсного TiO_2 .

Проведенное исследование направлено на разработку способа измельчения титаносодержащих рудных минералов, который мог бы быть реализован в технологии производства диоксида титана на стадии измельчения титаносодержащих руд взамен существующего метода (ЗАО «Крымский титан»).

1. Основы разработанного метода измельчения диоксида титана

В основу данной разработки способа измельчения титаносодержащих рудных минералов с помощью СВЧ-потоков электромагнитной энергии положен эффект водородного охрупчивания – в результате интенсивного проникновения атомарного водорода в твердое тело образуются хрупкие гидриды и зацепления дислокаций, уменьшающие скольжение, приводящие к уменьшению вязкости и пластичности материала. После многократного повторения цикла «поглощение-выделение» водорода кристаллы твердого тела без всякого дробления рассыпаются, превращаясь в мелкозернистый субстрат с размерами частиц (наночастиц), не достигаемыми известными устройствами механического дробления. Механизмы такого разрушающего влияния окончательно не установлены, хотя и предложен ряд физических моделей, объясняющих водородное охрупчивание металлов и сплавов, в том числе титана и его сплавов [5]. Наиболее мотивированная модель сводится к аддитивному изменению когезионной прочности границ кристаллических зерен, на которых адсорбируются примеси, к изменению локальной концентрации водорода в зоне предразрушения и к развитию процесса водородного растрескивания. При этом под действием внешнего водородного нагружения охрупчивание–разрушение усиливается [6]. К водородному охрупчиванию склонны все металлы и сплавы, поскольку реальные твердые тела никогда не обладают однородной структурой – обычно они содержат широкий набор как равновесных (вакансии, междоузлия), так и неравновесных (границы зерен, дислокации, включения инородных фаз) дефектов.

Вторым важным условием осуществления данной технологии измельчения диоксида титана является применение катализаторов диссоциации молекул водорода на атомы, что, впрочем, является специфической чертой всех технологий с использованием молекулярного водорода [7]. Обрабатываемый материал, снабженный катализатором – нанокристаллическим порошком из 3d-металла, помещался в рабочую микроволновую камеру, заполненную молекулярным водородом при атмосферном давлении. Сохранение поверхности частиц нанокристаллического порошка 3d-металла (в частности железа) в неокисленном состоянии, что является необходимым условием эффективного катализатора, обеспечивалось покрытием частиц материала катализатора тонким слоем углерода, который позволял молекулам водорода беспрепятственно проникать к чистой поверхности частиц катализатора, но являлся непреодолимым препятствием для молекул кислорода с размерами многократно превышающими размеры молекул водорода. На чистой поверхности частиц 3d-металла молекулы водорода диссоциируют на атомы, и в атомарном состоянии в условиях высокого градиента концентрации атомы водорода быстро диффундируют вглубь обрабатываемого материала, осуществляя водородное охрупчивание – разрушение частиц обрабатываемого материала до нанопорошкового уровня.

Применение специального режима СВЧ обработки материала – импульсно-модулированного СВЧ-излучения с внутриимпульсной частотной модуляцией и с чередующейся от импульса к импульсу величиной импульсной СВЧ-мощности – позволяет оптимизировать процесс измельчения диоксида титана. Потребность внутриимпульсной частотной модуляции обусловлена тем, что, поскольку преимущественные размеры кусков горной породы (как и всех отдельностей любого твердого материала, включая блоки земной коры по размерам) образуют последовательность, отражающую блочное строение твердых тел, подчиняющуюся

закономерности, описываемой выражением [8] $\frac{L_i + 1}{L_i} = const = k$, где L_i и $L_i + 1$ – соседние

преимущественные размеры, $2 < k < 5$ (среднее значение $k = 3,5$), то активное воздействие на свойства породы может быть достигнуто варьированием частоты СВЧ излучения – для каждого значения коэффициента k в указанной закономерности должно существовать и значение частоты воздействующего излучения, при котором происходит максимальное поглощение излучения.

Интенсификация механизма разрушения частиц материала в условиях приложенного СВЧ-излучения сложной структуры происходит благодаря взаимодействию СВЧ-излучения со структурой диоксид титана-водород. Вследствие воздействия импульсно-модулированным СВЧ-излучением на обрабатываемую среду последняя испытывает периодически возникающее давление и, как следствие, деформацию, способствующую проникновению водорода в структуру. Оптимизация процесса дробления происходит также и благодаря возникающему пондеромоторному эффекту – силовому механическому давлению высокоинтенсивного импульсного электромагнитного излучения на среду.

Необходимость внутриимпульсной частотной модуляции СВЧ излучения связана с конструктивными особенностями контейнера, помещаемого в микроволновую камеру, а именно с тем, что из-за невысокой собственной добротности полусферического объемного резонатора (контейнера) возможно возникновение, как основной волны, так и высших типов волн. При этом структура электромагнитного поля определяется суперпозицией указанных типов волн, что может породить неоднородный нагрев материала и неблагоприятно сказаться на качестве конечного продукта.

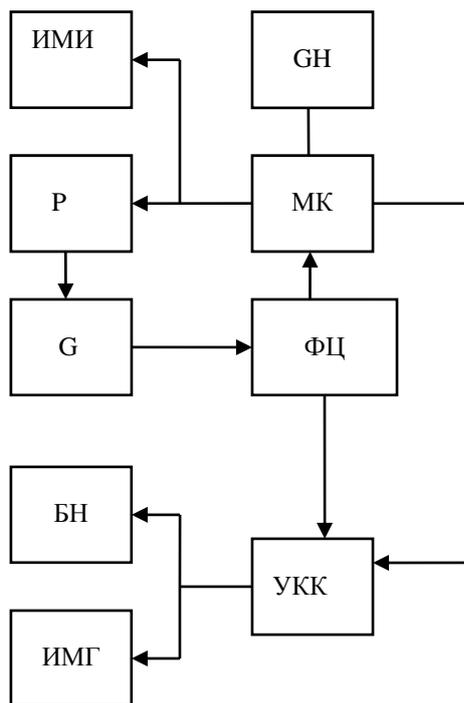
В качестве механизма контроля процесса дробления диоксида титана предлагается использование наблюдаемого при трещинообразовании эффекта электромагнитного излучения. Известно [9], что при приближении к моменту потери сплошности, то есть при прорастании трещин в телах возникает электромагнитное излучение, обусловленное появлением на вновь образованных поверхностях трещин электрических зарядов, колебания и релаксация которых сопровождается излучением электромагнитных волн в широком диапазоне волн (до сотен мегагерц). Возникающее электромагнитное излучение содержит информацию о текущем состоянии механической прочности тела – о степени трещинообразования и уменьшении энергии кристаллической решетки, так в [10] показано, что между суммарным числом электромагнитных импульсов и коэффициентом прочности породы имеется квадратичная корреляционная зависимость.

2. Практическая реализация метода

Измельчению подвергался ильменит (титанистый железняк) – минерал общей химической формулы $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (FeTiO_3) с содержанием Fe – 36,8 %, O – 31,6 %, Ti – 31,6 % (состав непостоянен) как исходный материал для получения диоксида титана сульфатным методом. Кристаллы, содержащие более 25 % Fe_2O_3 в виде твердого раствора, магнитны, что обеспечивает высокую чувствительность к электромагнитному СВЧ-полю. Согласно технологии минеральное сырье (ильменит), предварительно раздробленное в шаровых мельницах, с достаточной крупными размерами фракций – в пределах 1,0 – 1,2 мм – с добавкой катализатора (0,4 – 0,45 % от объема обрабатываемой среды) в виде частиц железа размером 1-2 мкм, покрытых тонким слоем углерода, загружается в контейнер из радиопрозрачного и химически стойкого материала (оптимальный материал – фторопласт 4-Д с удельным объемным энергетическим сопротивлением не менее $1,0 \cdot 10^{14}$ Ом·м). Дальнейшее измельчение сырья согласно предложенному способу осуществлялось в специально изготовленной установке, блок-схема которой приведена на рисунке.

В микроволновую камеру МК помещался контейнер в виде полукруглого металлического резервуара, представляющего собой многомодовый квазисферический полый резонатор. Контейнер заполнялся водородом от источника водорода ГН через отверстие, выполненное в нижней его части. Одна из стенок камеры выполнена в виде раскрыва рупора, подключенного узким концом – отрезком волновода номинального сечения – к плечу ферритового циркулятора ФЦ. Входное плечо ферритового циркулятора ФЦ подключено к выходу микроволнового генератора Г. К третьему плечу циркулятора ФЦ при подборе режима функционирования установки через устройство коммутации и контроля УКК подключался измеритель мощности генерации ИМГ, а в режиме устойчивого функционирования – балла-

стная нагрузка БН. Уровень генерируемой микроволновой мощности в диапазоне частот генерации 2330 – 2750 МГц регулировался от 0,5 до 5,0 кВт с помощью микропроцессора Р.



На внутренней поверхности микроволновой камеры в медиальной плоскости для вывода электромагнитного излучения, вызванного разрушением субстрата, располагались две приемные антенны. При использовании детекторных головок, подключаемых к коаксиальным выводам каждой из антенн, удастся суммировать сигналы и повысить надежность контроля процесса измельчения: наличие сигнала и его интенсивность означало реализацию и эффективность измельчения, последующее отсутствие сигнала – окончание процедуры измельчения. Начало процесса разрушения и его интенсивность фиксировались с помощью измерителя мощности электромагнитного излучения ИМИ, связанного с разрушением исходного материала. В качестве генератора водорода возможно использование устройства, разработанного в соответствии с [11]. Используя эффекты взаимодействия сверхвысокочастотного поля и водородного охрупчивания при прямом и обратном транспорте водорода в материале, проявляющиеся в стимулировании внутренних механических напряжений и возникновении локальных разрушений, удавалось достичь высокой дисперсности исходного материала при более низком энергопотреблении с одновременным обеспечением экологических нормативов.

Выводы

Испытания разработанного способа измельчения титаносодержащего сырья с помощью электромагнитных СВЧ полей специальной структуры показали, что за счет деформации кристаллической структуры сырья и воздействия атомарного водорода возможно дробление (водородное растрескивание) материала до наноразмерного уровня, не достигаемого известными устройствами механического дробления. Важным для оптимизации процесса дробления явилось использование в качестве механизма контроля эффекта электромагнитной эмиссии, вызванной активацией межзерновой и внутризерновой микротрещиноватости. Сам процесс высокостабилен и обеспечивает высокое качество диоксида титана. Разработанный способ измельчения титаносодержащего сырья с помощью СВЧ потоков патентоспособен [12]. С учетом высокой распространенности титана в земной коре (четвертого по счету) разрабо-

танные методы обработки титаносодержащего сырья могут иметь принципиальное значение для современной техники.

Список литературы: 1. Дзензерский, В.А., Соколовский, И.И., Быстров, Н.И., Лаврич, Ю.Н., Плаксин, С.В., Хачапуридзе, Н.М. Нанотехнологии в водородной энергетике // Сб. науч. тр. V Юбилейной междунар. науч. конф. «Функциональная база наноэлектроники». – ХНУРЭ, 2012. – С. 228–231. 2. Дзензерский, В.А., Соколовский, И.И., Быстров, Н.И., Лаврич, Ю.Н., Цибрий, Ю.И., Плаксин, С.В., Погорелая, Л.М. Микроволновые технологии модификации свойств диоксида титана // II-я Междунар. науч.-практ. конф. «Полупроводниковые материалы, информационные технологии и фотовольтаика ПМИТФ-2013». – Кременчуг, 2013. – С.43–44. 3. Борисенко, В.Е. Наноразмерные полупроводники и диэлектрики: достижения центра наноэлектроники и новых материалов БГУИР // Электроника. – 2014. – №2(80). – С. 5–10. 4. Патент 2168911 RU. Установка для микронизации зерновых продуктов / И.М. Чекрыгина, В.М. Кононов, А.Ф. Носовец, В.Н. Малчевский, Б.А. Дикарев, В.И. Пахомов. Оpubл. 20.06.2001. 5. Смияненко, И.Н., Бабенко, М.А., Изур, В.А., Гунькин, И.А., Костенко, Ю.Д. Влияние водовода на механические свойства проката // Теория и практика металлургии. – 2004. – № 3-4. – С. 147–151. 6. Индейцев, Д.А., Осипова, Е.В. Водородное охрупчивание под действием нагрузки как фазовый переход первого рода // Физика твердого тела. – 2009. Т. 51, вып.7. – С.1790–1795. 7. Sheldon, R.A., Downing, R.S. Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production // Applied Catalysis A: General. – 1999. – V. 84. – P. 163–183. 8. Хеллан, К. Введение в механику разрушения : пер. с англ. А.С. Кравчука ; под ред. Е.М. Морозова. – М. : Мир, 1988. – 364 с. 9. Яковицкая, Г.Е. Контроль разрушения некоторых металлических изделий по сигналам электромагнитного излучения // Физическая мезомеханика. – 2014. – С. 39–44. 10. Егоров, П.В., Корнейчиков, В.П., Корнейчикова, Н.М., Поляков, А.Н. К прогнозу удароопасности горных пород методом счета импульсного электромагнитного излучения // Измерение напряжений в массиве горных пород. – Новосибирск : Изд-во ИГД СО АН СССР, 1976. – Ч.2. – С.112–114. 11. Патент 99422 UA. Генератор водню / В.О. Дзензерський, І.І.Соколовський, М.І. Бистров, Ю.М. Лавріч С.В. Плаксін та інші. Оpubл. 10.08.2012. Бюл. № 15/2012. 12. Патент 90385UA. Спосіб дрібнення сипких матеріалів / В.О. Дзензерський, І.І. Соколовський, М.І. Бистров, Ю.М. Лавріч, Л.М. Погоріла, М.М. Хачапурідзе. Оpubл. 26.05.2014. Бюл. № 10/2014.

*Институт транспортных систем и технологий
НАН Украины, г. Днепрпетровск*

Поступила в редколлегию 11.08.2015