ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 55, № 7/2 ФИЗИКА 2012

УДК 621.926:678.053

Ю.А. БИРЮКОВ, А.А. ГЛАЗУНОВ, Л.Н. БОГДАНОВ, А.Ю. ОБЪЕДКОВ, В.И.РОМАНДИН, В.А. ПОЛЮШКО, А.Ю. БИРЮКОВ, А.В. ГРЯЗЕВ, Е.В. ЗАЙЦЕВА

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЗАДАННЫХ ВЫХОДНЫХ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ[1]

Приведены результаты работ по получению с помощью пневмоциркуляционного метода ультрадисперсных порошков с качественными однородными параметрами.

Ключевые слова: *ультрадисперсные порошки, фракционирование, измельчение, гранулометрический состав.*

Для создания керамики с высокими эксплутационными показателями требуются ультрадисперсные порошки с однородными по размеру и морфологии частицами, что вызывает необходимость разработки технологии получения таких порошков. Авторами представлены результаты исследований по получению ультрадисперсных порошков с необходимыми свойствами разработанным ими пневмоциркуляционным методом.

Характеристики ультрадисперсных порошков – гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности – зависят от способа получения и могут колебаться в весьма широких пределах. Все способы можно разбить на три группы: механические, физические, химические. Все немеханические (электровзрывной, плазменный, газофазный синтез, различные химические и др.) применимы только для узкого класса материалов, характеризуются сложностью установок и технологии, а получаемые порошки имеют большую долю крупных частиц в диапазоне больше 1 мкм.

Известные механические способы для сухого измельчения порошкообразных материалов хотя и дают высокую производительность, но не позволяют достичь удовлетворительного результата по получению ультрадисперсных порошков: они не эффективны в диапазоне менее 10 мкм. Это объясняется тем, что перерабатываемый порошок находится в крайне рыхлом состоянии, частицы перемещаются вслед за любыми вихревыми движениями газовой среды, находящейся в рабочем объеме, что не позволяет подвергать их эффективному энергетическому нагружению. Кроме того, задача по выделению узких фракций частиц в ультрадисперсном диапазоне при широком диапазоне размеров частиц исходного порошка с помощью воздушно-центробежной классификации является трудно осуществимой. Проблема заключается в следующем. Для того чтобы на границе разделения обеспечить центробежную силу, действующую на частицу, соразмерную аэродинамической, требуется очень большая окружная скорость вращения ротора классификатора, а для больших скоростей невозможно обеспечить динамическую балансировку ротора в условиях быстрого и неравномерного износа лопаток в результате жесткого взаимодействия их с частицами. Поэтому в настоящее время для получения в промышленных количествах особо тонких порошков используется мокрое измельчение, например, в аттриторах, бисерных или кольцевых мельницах. Влажное состояние перерабатываемого порошка в виде пасты или суспензии обеспечивает высокую концентрацию частиц в зоне воздействия измельчающих элементов. Главным недостатком данных методов является то, что они пригодны для измельчения в основном мягких материалов, а для твердых происходит значительный износ оборудования и загрязнение продукта. Кроме того, серьезным недостатком является необходимость осушки, дезагрегации частиц и их фракционирования. Для ультрадисперсных порошков это достаточно трудоемко и возможно только на специализированном и достаточно сложном оборудовании.

[1] Работа выполнена в порядке реализации Постановления № 218 Правительства РФ от 09.04.2010 г. «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства» и договора № 13.G25.31.0017 от 07.09.2010 г. между ОАО «ИСС» им. акад. М.Ф. Решетнева» и Минобрнауки РФ.

Эти проблемы частично решаются методами газоструйного измельчения. Несмотря на значительно бóльшие удельные энергозатраты, они рентабельны для измельчения порошков с исходным размером менее 100–200 мкм (в зависимости от твердости перерабатываемых материалов) и широко используются для получения тонких порошков в сухом состоянии без загрязнения продуктами намола. Наиболее известен метод переработки порошков в псевдоожиженном слое встречными струями. Например, крупнейшая корпорация в области порошковой технологии «Hosokawa Micron Ltd» в устройствах различного назначения [1] реализует измельчение частиц встречными струями в «кипящем слое» в проходном режиме. Однако при ультрадисперсном составе материала, когда насыпной слой характеризуется значительной порозностью, данный метод перестает быть эффективным, что подтверждено сравнительными испытаниями с разработанным авторами пневмоциркуляционным методом. Данный метод основан на струйном взаимодействии газа с насыпным слоем и рециркуляции материала во внутреннем и внешних рециркуляционных контурах, что обеспечивает оптимальное распределение времени пребывания частиц в зоне воздействия в зависимости от их параметров. Он позволяет эффективно перерабатывать дисперсные порошки широкого спектра свойств. Экспериментально установлено, что для получения узких фракций ультрадисперсных частиц с постоянством выходных параметров требуется реализация следующих условий.

1. Оптимальный гранулометрический состав исходного материала для пневмоциркуляционного метода должен быть следующего уровня: средний размер частиц $\delta_{50} < 1$–2 мкм, основная масса частиц должна быть до 10–15 мкм ($\delta_{90} < 10$–15 мкм). (Такой материал относительно легко может быть получен другими методами.) Указанный дисперсный состав обеспечивает эффективное самоизмельчение частиц в струе, так как для него характерно малое отставание частиц от потока газа, в результате чего в микровихрях струи на встречных курсах достигается скорость ударного взаимодействия 500–600 м/с.

Кроме того, при таком размере разделяемых частиц достигается необходимая объемная концентрация в зоне классификации для обеспечения эффекта жгутообразования при вращении ротора, что является основным условием остроты сепарации ультрадисперсных частиц. Это реализуется в пневмоциркуляционном методе за счет большого коэффициента эжекции при одновременном поддержании режимными параметрами устойчивой циркуляции насыпного слоя ультрадисперсных частиц. Благодаря этому фактору отпадает необходимость в сверхбольших скоростях вращения ротора классификатора, что актуально для промышленного применения, поскольку при высоких оборотах лопатки ротора должны быть сверхстойки к абразивному износу, в противном случае требуется регулярная достаточно трудоемкая балансировка ротора. Важно отметить, что использование исходного материала с указанным дисперсным составом минимизирует загрязнение продукта за счет абразивного износа лопаток, поскольку при таком размере массовая составляющая силы взаимодействия частицы с лопаткой ротора значительно меньше, чем аэродинамическая, в результате чего движение частицы происходит вдоль поверхности лопатки – в ее пограничном слое. Так, в устройствах-аналогах [1] скорость ротора составляет 18000–22000 об/мин, что приводит к необходимости использовать высокопрочные, специальной конфигурации ротора с более низкими сепарационными характеристиками.

2. Существенной проблемой при переработке ультрадисперсных порошков является наличие влаги в материале или в рабочем газе, которая приводит к агломерации частиц, что препятствует как измельчению, так и воздушно-центробежной классификации. Для связных порошков даже при не большом влагосодержании (1–2 %) замедляется процесс измельчения и ухудшается качество классификации. Большую проблему создает влажность рабочего газа, которая в летних погодных условиях даже после влагоотделителя холодильного типа может достигать 15 % и более, поскольку при адиабатическом расширении газа в вытекающей струе из-за значительного скачка температуры (рис. 1) происходит конденсация пара и контактирование образующегося «тумана» с поверхностью частиц.

Для крупных порошков с размером частиц порядка 100 мкм и более или мелких порошков, частицы которых имеют более изометричную форму, это не оказывает существенного отрицательного влияния ни на циркуляцию слоя, ни на измельчение частиц, однако для частиц с развитой поверхностью энергия струи тратится на диспергирование образующихся агломератов. Падает

также и качество классификации, так как за счет высокой парусности агломератов происходит проход крупных частиц в продукт.

Поэтому, чтобы исключить конденсацию паров из рабочего газа на поверхность частиц, а также эффективно удалить ее из исходного материала, рабочий газ перед входом в рабочую зону нагревают. При этом измеряют влагосодержание газа на входе в рабочую зону ($m_{вх}$) и выходе из процесса ($m_{вых}$) (после удаления частиц из газа), значения сравнивают. При $m_{вых} > m_{вх}$ происходит сушка материала, поэтому продолжается постепенный нагрев газа, пока не выполнится равенство $m_{вх} = m_{вых}$, что означает готовность материала для эффективной переработки. Затем нагрев отключают, сохраняя непрерывный контроль за влагосодержанием газа на выходе. Если влагосодержание рабочего газа на выходе снизилось ($m_{вых} < m_{вх}$), то есть началось поглощение влаги частицами, то нагрев снова включают. Для большинства неорганических материалов нагрев рабочего газа осуществляется до температуры 90–120 °С и зависит от морфологии частиц: величины температуры должно быть достаточно, чтобы осушить развитую поверхность ультрадисперсных частиц.

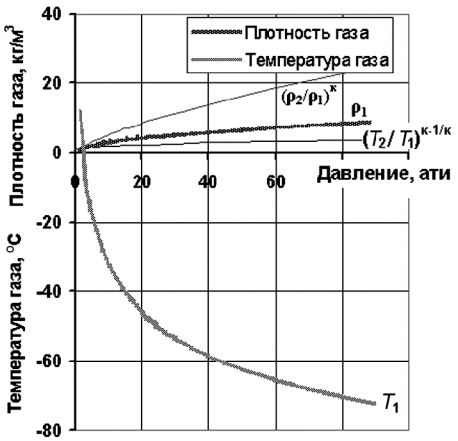

Рис. 1. Зависимость температуры и плотности газа в струе на выходе из сопла (T_1, ρ_1) в зависимости от рабочего давления ($P_{раб}$) при адиабатическом расширении

3. Для исходных ультрадисперсных порошкообразных материалов объемная концентрация частиц $\sigma_ч$ в зоне струи и в зоне ротора существенно меняется в ходе процесса переработки. Это связано с постепенным уменьшением доли мелких частиц в слое. В результате увеличивается как количество материала поступающего в струю, так и скорость движения насыпного слоя: движение слоя меняется от нестабильного с локальными остановками к более равномерному. Это приводит, с одной стороны, к замедлению измельчения, а с другой – к увеличению эжектируемой массы частиц, поступающих в зону классификации. В результате ухудшаются условия качественной классификации: укрупняется дисперсный состав и увеличивается масса материала в зоне классификации, что уменьшает ее скорость «закрутки» ротором. Регулирование массового расхода осуществляется через изменение коэффициента эжекции и высоты зоны свободной струи, а также параметров рабочего газа (давления и расхода).

Величина центробежного ускорения (скорость вращения ротора классификатора) устанавливается в зависимости от свойств конкретного материала: плотности, формы частиц и гранулометрического состава. Например, для обычных по насыпной плотности материалов хватает ускорения $(8{,}5–10)\cdot10^4$ м/с^2, но для ультрадисперсных порошков, чтобы обеспечить эффект жгутообразования, необходимо $(12–16)\cdot10^4$ м/с^2.

В дальнейшем, с уменьшением в слое доли мелких частиц ослабляются сепарационные свойства «жгута», создаваемого ротором. Поэтому для обеспечения постоянства границы разделения необходимо увеличивать скорость закрутки пылегазового потока до уровня, соответствующего величине центробежного ускорения порядка $(16–19)\cdot10^4$ м/с^2. Например, при диаметре ротора 150 мм это достигается скоростью ротора 14000–15000 об/мин.

Изменение скорости циркуляции слоя обусловлено изменением гранулометрического состава в сторону укрупнения и морфологией частиц за счет окатывания в ходе процесса. С уменьшением доли мелких частиц и окатыванием более крупных частиц скорость циркуляции слоя увеличивается, а объемная концентрация частиц $\sigma_ч$ становится больше как в слое, так и в пылегазовом потоке на выходе из классификатора. Объемную концентрацию в конкретный временной момент определяют путем измерения диэлектрической проницаемости. Исходя из исследований, более объективный (суммарный) контроль $\sigma_ч$ возможен при измерении как на выходе из классификатора, так и в локальных точках слоя. Стабильность циркуляции слоя проявляется как постоянство средней величины пульсаций $\sigma_ч$ в достаточно узком диапазоне, величина которого определяется экспериментально и задается для конкретного материала как базовая. Величина $\sigma_ч$ на выходе из классификатора характеризует эффективность измельчения: существенное снижение $\sigma_ч$, например в 1,5–2 раза, говорит о том, что в перерабатываемом материале остались наиболее крупные частицы, для которых измельчение самоистиранием становится малоэффективным. Поэтому экономичнее гру-

бый остаток помолоть, например, на шаровой или бисерной мельнице, а затем продолжить измельчение указанным методом.

На рис. 2 представлена схема устройства, реализующего разработанный метод.

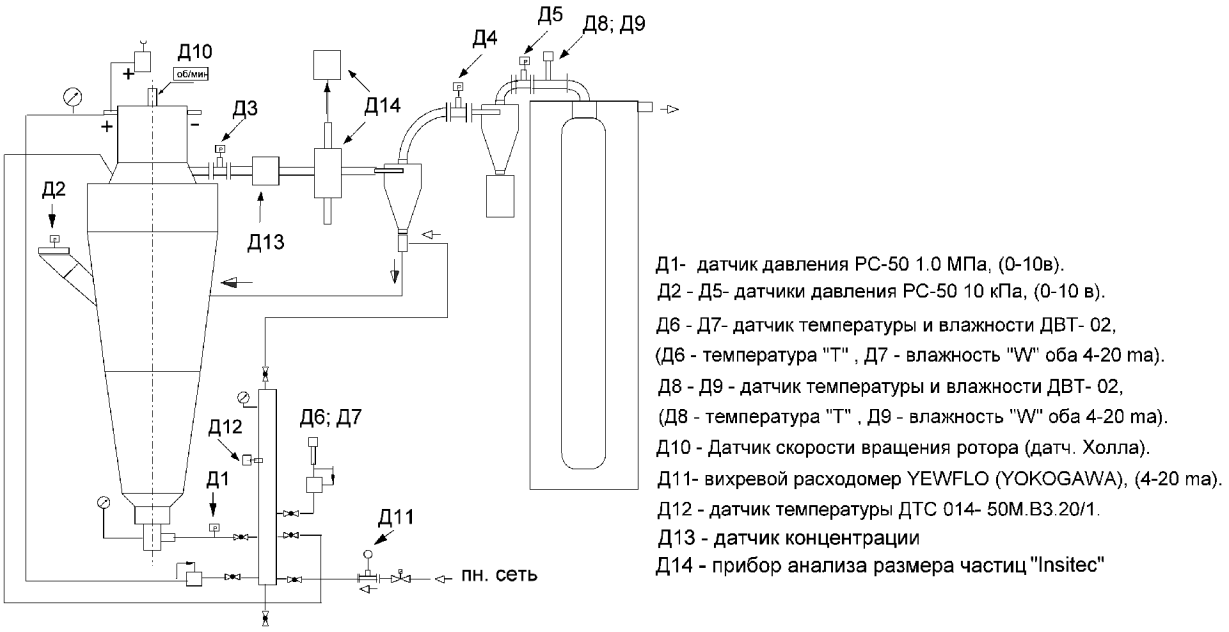

Рис. 2. Схема контроля процесса на пневмоциркуляционной установке К-05 для получения ультрадисперсных фракций

В настоящее время многие ультрадисперсные порошки, получаемые как промышленными, так и лабораторными методами, не достигают желаемого качества, так как имеют широкий гранулометрический состав и крупные включения от разрушения поверхности элементов оборудования. Было апробировано применение заявленного способа на ультрадисперсных порошках оксида алюминия, полученных двумя современными методами создания наноразмерных порошков: первый материал был получен методом электровзрыва проволочек, второй – методом испарения твердой мишени импульсно-периодическим CO_2-лазером (Институт электрофизики УрОРАН, г. Екатеринбург).

В качестве примера на рис. 3 представлены фотография с оптического микроскопа и дифференциальная кривая объемного (массового) распределения частиц ультрадисперсного порошка

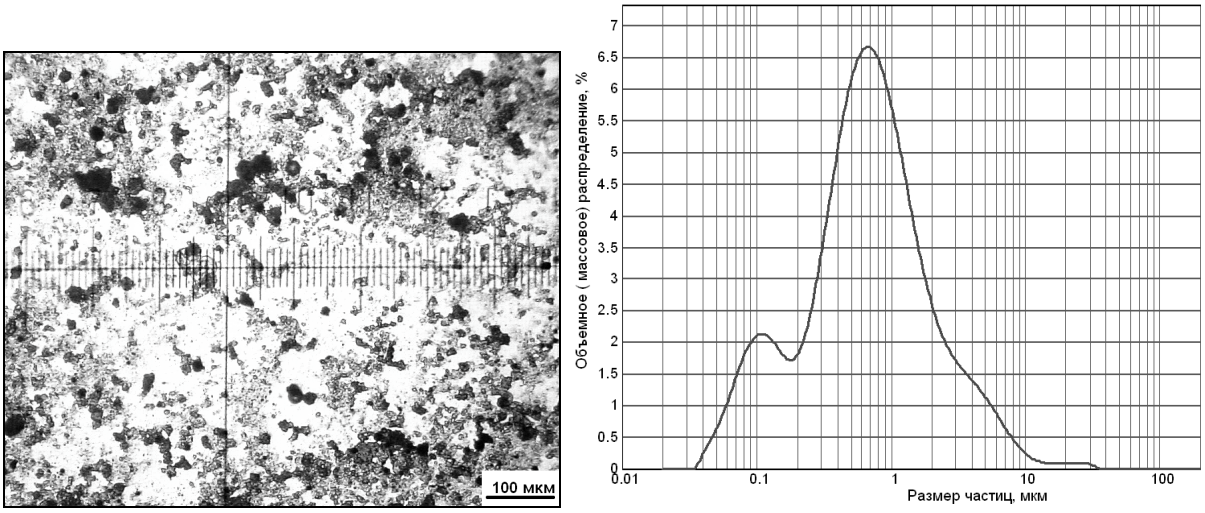

Рис. 3. Фотография с оптического микроскопа «Olympus BX-51» и дифференциальная кривая распределения частиц по размеру исходного порошка Al_2O_3, полученного методом лазерного испарения твердой мишени

Al_2O_3, полученного методом лазерного испарения твердой мишени. Как видно из фотографии, в исходном материале присутствуют в большом количестве агломераты и отдельные крупные частицы – осколки мишени.

Материальный баланс после диспергирования и классификации пневмоциркуляционным методом данного порошка представляет следующее: масса мелкой фракции составила примерно 33 %, ее грансостав: $\delta_{50} \approx 0{,}7$ мкм $\delta_{90} \approx 1{,}2$ мкм; масса средней фракции – примерно 47 %, ее грансостав: $\delta_{50} \approx 1{,}2$ мкм, $\delta_{90} \approx 2{,}3$ мкм; масса грубого остатка – примерно 20 %, ее грансостав: $\delta_{50} \approx$ $\approx 2{,}8$ мкм; $\delta_{90} \approx 9{,}6$ мкм (рис. 4). Измерения проводились на лазерных дифрактометрах для анализа гранулометрического состава «Mastersizer 2000», «Insitek Voyager». Уточнение гранулометрии мелкой (наноразмерной) фракции проведено на специализированном приборе для измерения зета-потенциала и размеров наночастиц «Zetasizer Nano ZS» (рис. 5, *а*). Данная кривая подтверждается размерами частиц, наблюдаемых на фотографии с электронного микроскопа «JEM-100CX2» (рис. 5, *б*).

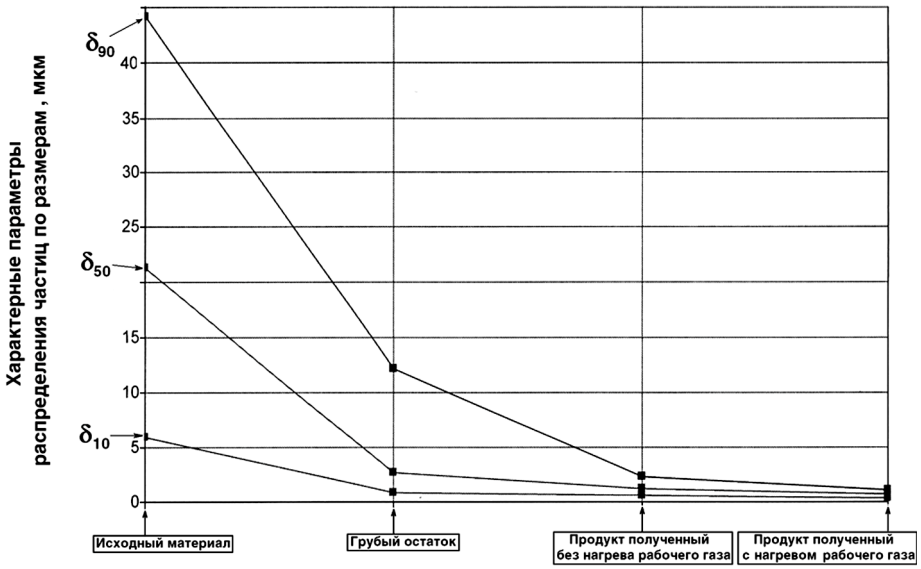

Рис. 4. Распределение параметров фракционного состава δ_{10}, δ_{50} δ_{90} в исходном материале, грубом остатке и мелкой фракции после переработки пневмоциркуляционным методом порошка Al_2O_3, полученного методом испарения твердой мишени импульсно-периодическим CO_2-лазером

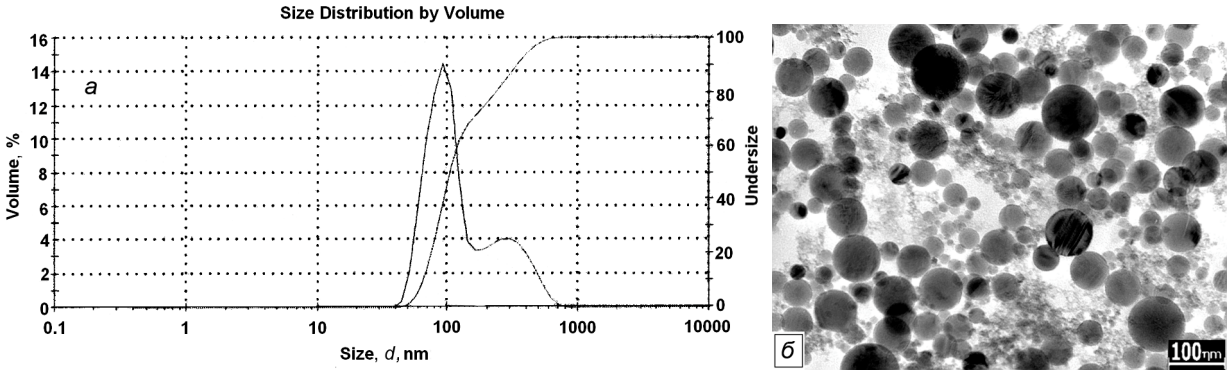

Рис. 5. Гранулометрический состав выделенной пневмоциркуляционным методом мелкой (наноразмерной) фракции из исходного порошка Al_2O_3, полученного лазерным испарением твердой мишени (*а*) и фотография с электронного микроскопа поля частиц фракции в проходящем свете при увеличении 58000 крат (*б*)

Из проведенных исследований следует, что пневмоциркуляционный метод позволяет эффективно измельчать (или диспергировать) ультрадисперсные порошки любых по твердости материалов в сухом виде и выделять воздушно-центробежной классификацией узкие фракции со средним размером частиц менее 1 мкм, в том числе позволяет существенно улучшать параметры ультра-

дисперсных и наноразмерных порошков, получаемых другими методами. Выделение узких фракций ультрадисперсных порошков с однородными параметрами и сохраненной химической чистотой позволяет создавать высококачественную керамику.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проспект корпорации «Hosokawa Micron Ltd», сайт http://www.alpinehosokawa.com/
2. Бирюков Ю.А., Бузник В.М., Дунаевский Г.Е. и др. // Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника. – Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.

НИИ прикладной математики и механики Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск, Россия
E-mail: powder@niipmm.tsu.ru

Поступила в редакцию 10.07.12.

Бирюков Юрий Александрович, зав. лабораторией;
Глазунов Анатолий Алексеевич, профессор, директор;
Богданов Леонид Николаевич, с.н.с.;
Объедков Александр Ювинальевич, н.с.;
Романдин Владимир Иванович, с.н.с.;
Полюшко Владимир Анатольевич, м.н.с.;
Бирюков Александр Юрьевич, м.н.с.;
Грязев Андрей Владимирович, м.н.с.;
Зайцева Елена Владимировна, к.т.н., с.н.с.