

МЕТОДИ одержання нанодисперсних порошкових матеріалів

- Оксиди
- Карбіди
- Нітриди

Основні хімічні методи отримання нанодисперсних порошків оксидів

Методи, основані

Прямі методи

Перероблення водних розчинів солей

на утворенні та переробці гідроксидів (карбонатів, оксалатів)

- Розпилувальне
- Сушіння
- Розпилувальний
Термоліз
- Плазмохімічний синтез
- Кріокристалізація
- Висалювання

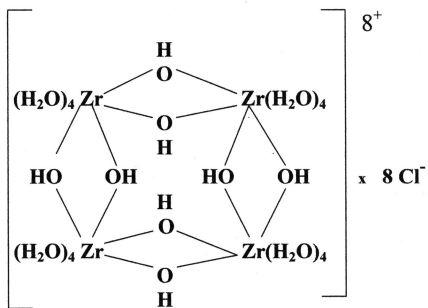
- Співосадження
- Золь-гель процес
- Гідроліз
- термоліз
- Гідротермальний
синтез

Фізико-хімія процесів прямого перероблення водних розчинів солей

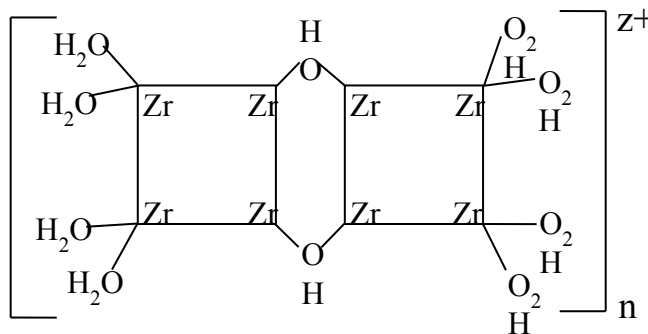
Технологічні стадії				
Приготування розчинів	Розпилювання в теплоносії	Розділення продуктів сушіння	Термічне оброблення	Дезагрегація Помел
Фізико-хімічні процеси				
Фізико-хімічні явища в розчинах: гідратація, комплексоутворення, полімеризація	Видалення розчинника: кристалізація солей, часткова дегідратація	Фільтрація: виділення продуктів сушки з пилогазової суміші	Термічне розкладання суміші солей, утворення кристалічної фази ZrO_2	Процеси дезагрегації і подрібнення

Структура гідроксокомплексів Zr(IV) в водних розчинах (аналіз літературних даних)

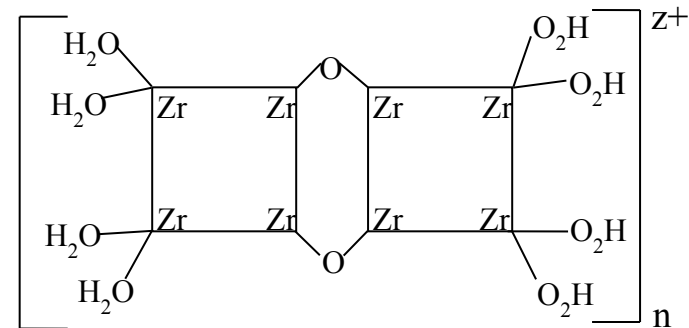
Тетрамір Zr(IV)



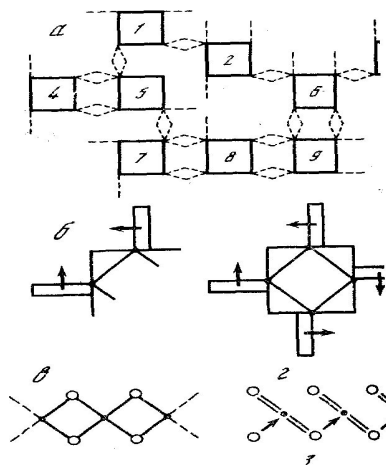
Оляція



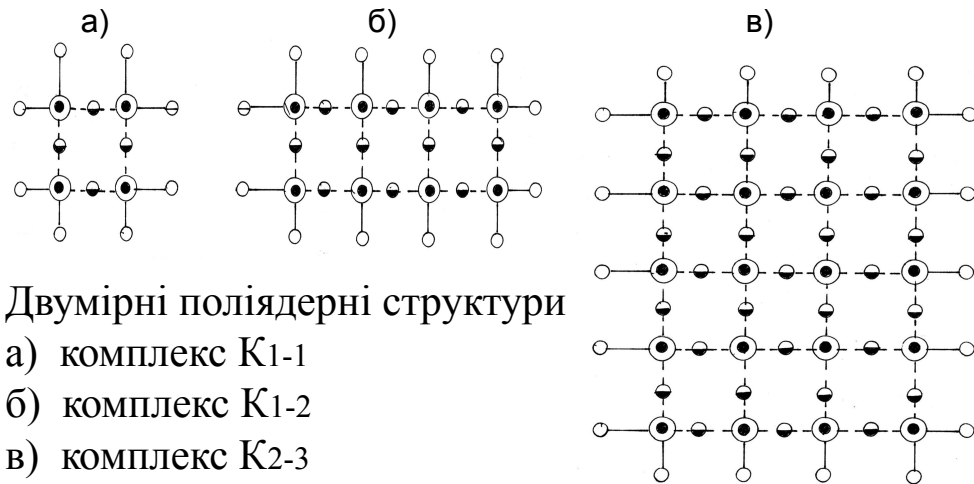
Оксоляція



Процеси полімеризації



Моделі полімеризації тетрамерних комплексів: Клірфілда- а); Рейнтена -б); Блюменталья -в),г).



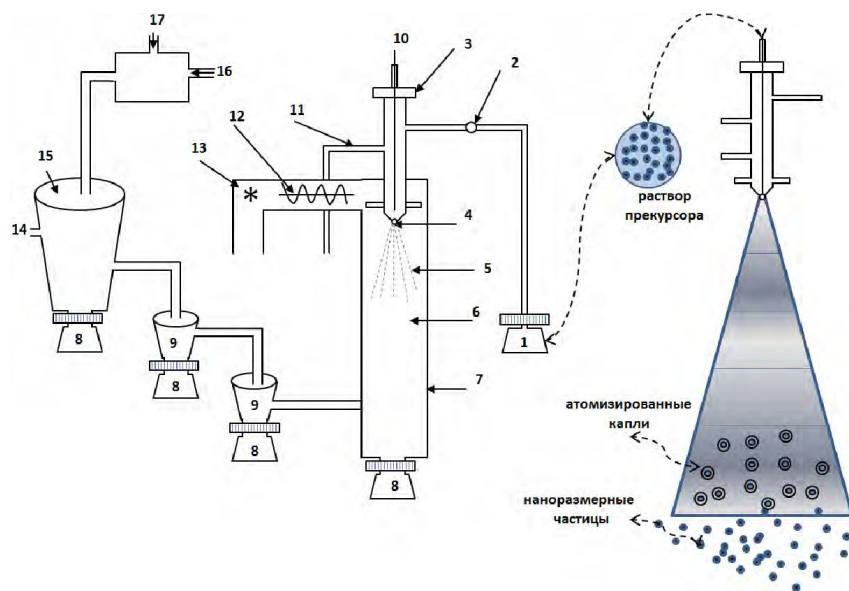
Двумірні поліядерні структури

а) комплекс К1-1

б) комплекс К1-2

в) комплекс К2-3

Разпилювальне сушіння



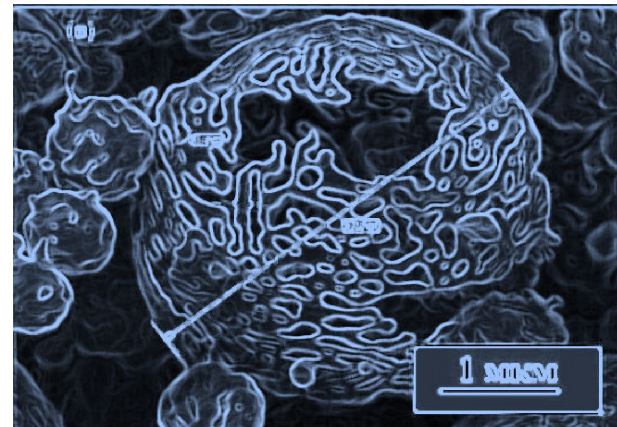
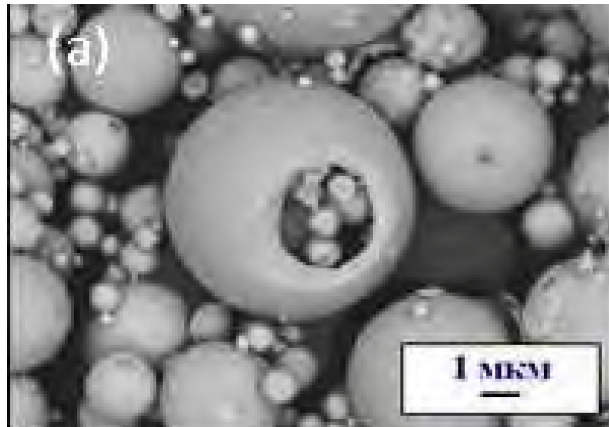
(1 – посуд з вихідним реагентом, 2 – насос, 3 – попереднє сопло, 4 – основне сопло, 5 – спрей, 6 – потік повітря, 7 – камера, 8 – збірник, 9 – циклон, 10 – блокувалька, 11 – ввід стисненого повітря, 12 – нагрівач, 13 – вентилятор, 14 – ввід стисненого повітря, 15 – відходячий газ, 16 – сушилка, 17 – ввід води)

- Распылительная сушка - самый распространенный промышленный процесс сушки и формирования частиц. Он приспособлен для непрерывной переработки жидкого сырья в сухой продукт в форме порошка, гранулята или агломерата.
- Сырьем могут служить растворы, эмульсии и перекачиваемые суспензии.
- Распылительная сушка начинается с распыления (атомизации) жидкого сырья на капли.
- В сушильной камере эти капли контактируют с горячим воздухом.
- Испарение влаги из капель и формирование сухих частиц происходит при регулировании температуры и воздушного потока.

Лабораторна установка розпилювального сушіння

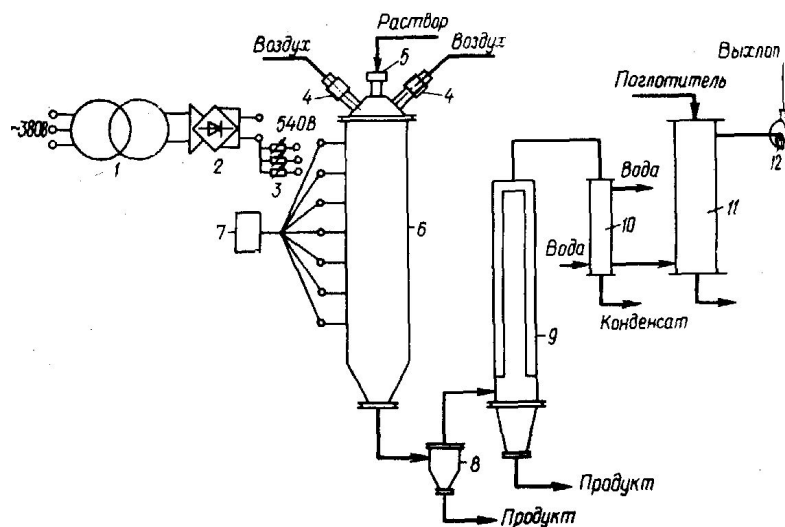


Нанопорошки оксидов алюминия и циркония, полученные на нанораспылительной сушке



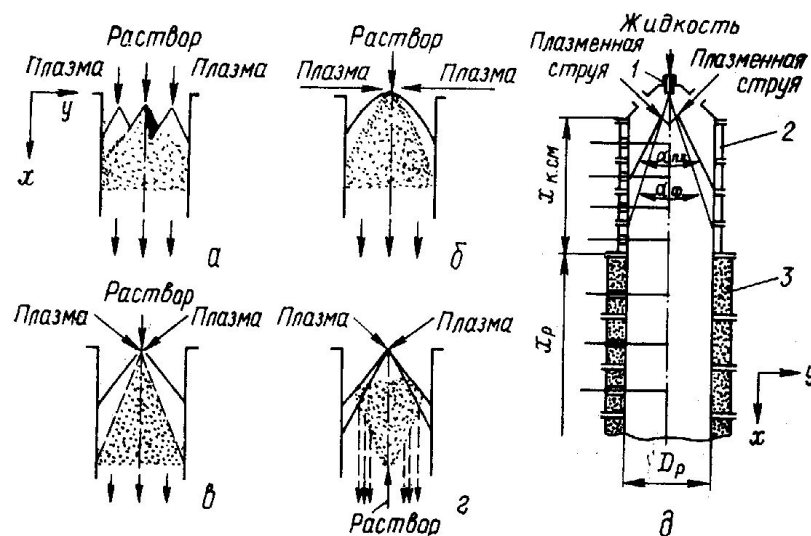
Переробка водних розчинів в термічній плазмі

Схема плазмохімічної установки для отримання порошків оксидів термолізом водних розчинів солей Цирконію(IV):



1, 2 – вузли блоку живлення; 3 – баластні опори; 4 – плазмотрони; 5 – форсунка; 6 – плазмохімічний реактор; 7 – контрольно-вимірювальна система; 8 – циклон; 9 – фільтр; 10 – конденсатор-холодильник; 11 – поглинальна колона; 12 – вентилятор

Схеми взаємодії плазмового потоку з дисперговою рідиною в камері змішання реактора (а – г) і багатоструминевого плазмохімічного реактора для термолізу розчинів солей (д):

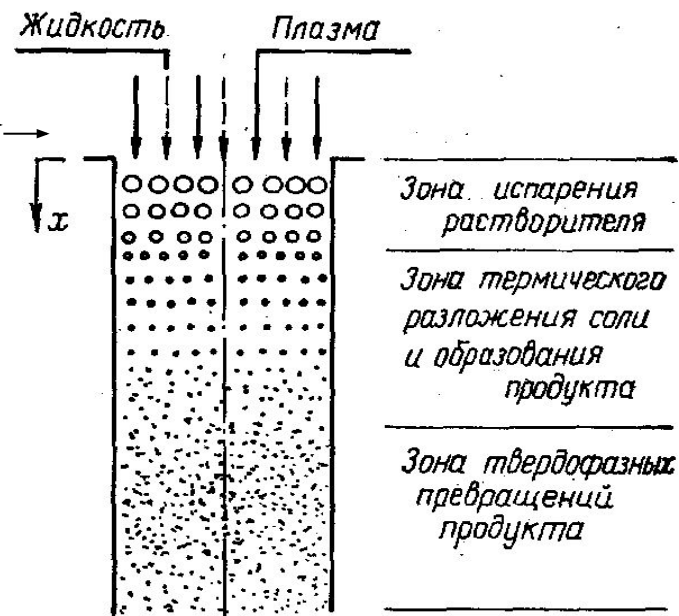


1 – форсунка; 2 – камера змішання; 3 – реактор

Схема фізико-хімічних процесів
перетворення водних розчинів Цирконію
(IV) в низькотемпературній плазмі



Модель взаємодії диспергованої
рідини з потоком плазмового
теплоносія



ПЕМ знімки плазмохімічних порошків
порошків стабілізованого діоксиду цирконію
складу

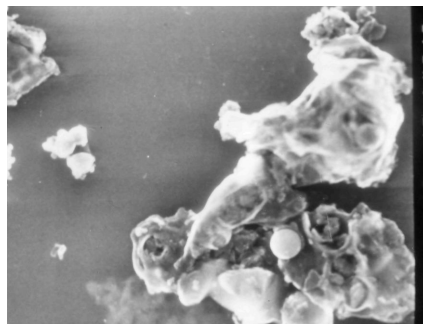
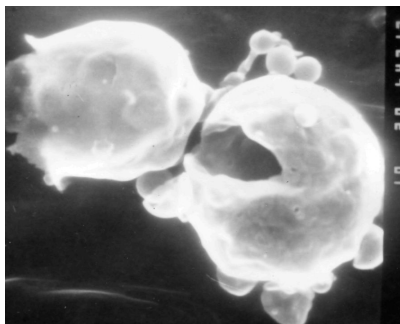
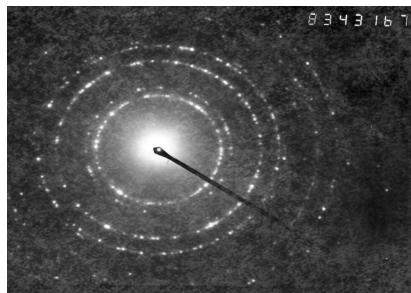
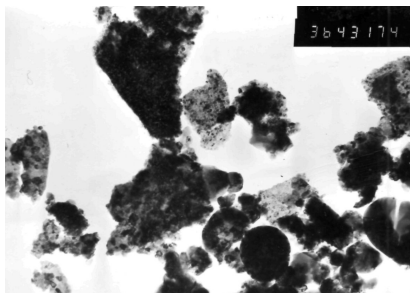
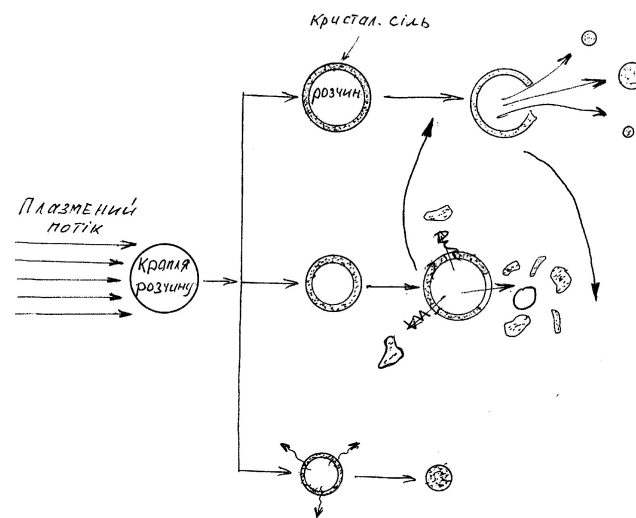


Схема поведінки краплі розчину солі
цирконію(IV) в потоці плазмового теплоносія



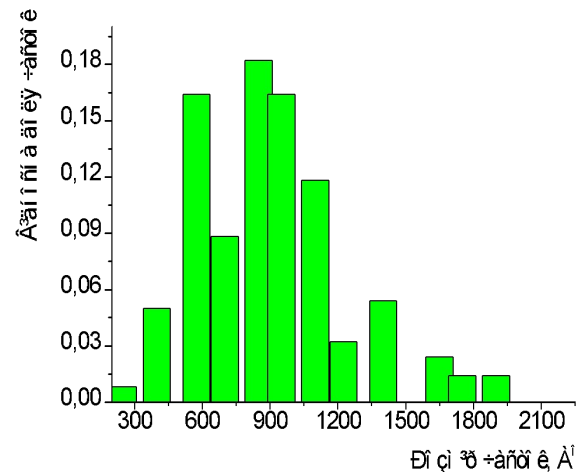
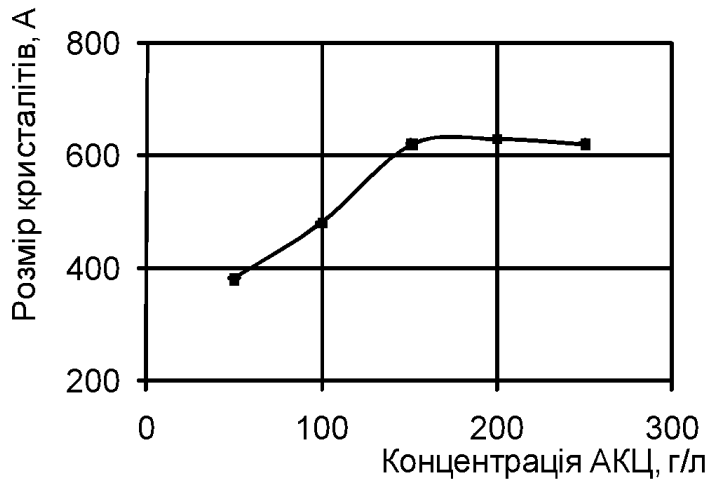
Критерій
Вебера

$$W_e = \frac{2a\rho_q^0 v^2}{\sigma}$$

де ρ_k – щільність рідини;

δ – поверхневий натяг рідини; a – діаметр краплі; v – швидкість газу.

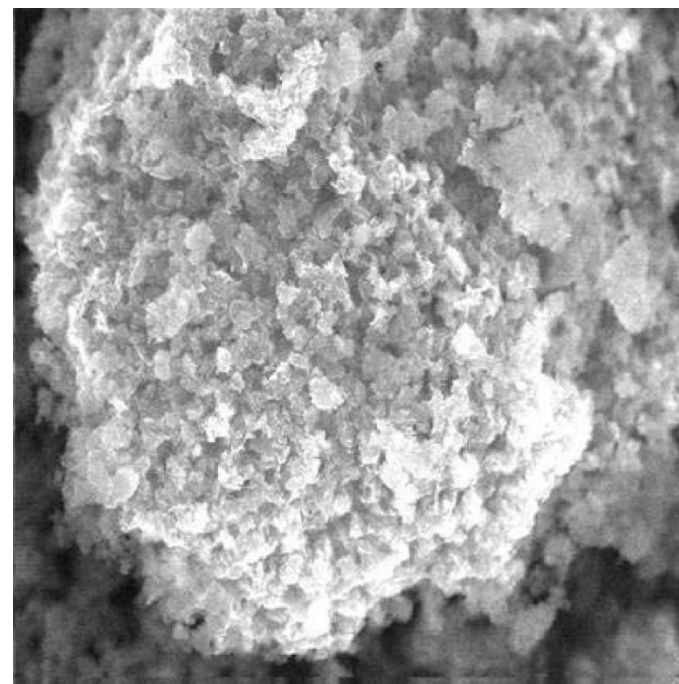
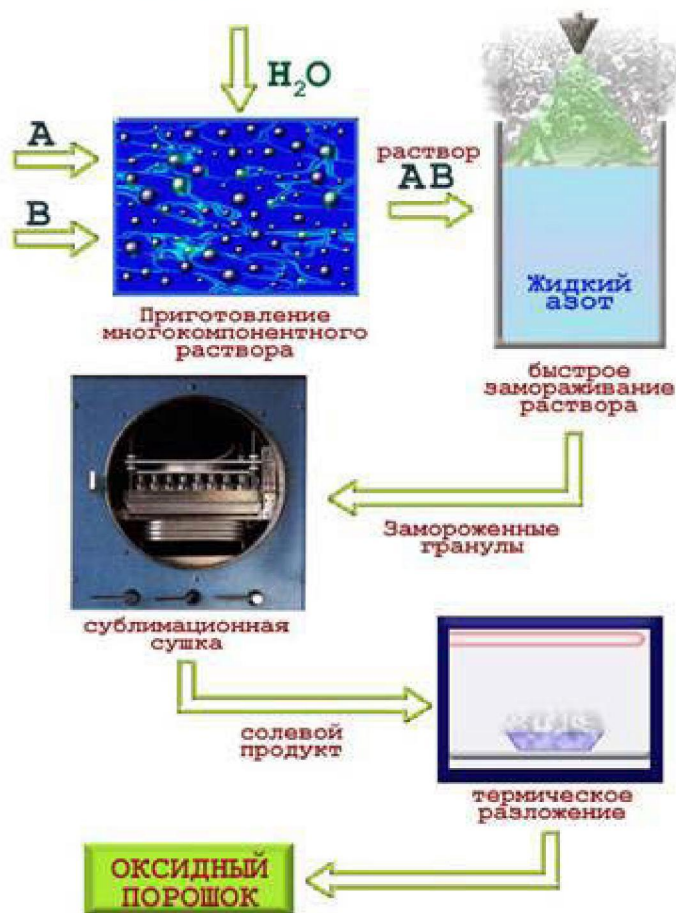
Дисперсні характеристики порошків стабілізованого діоксиду цирконію, отриманих прямою переробкою розчинів в термічні плазмі



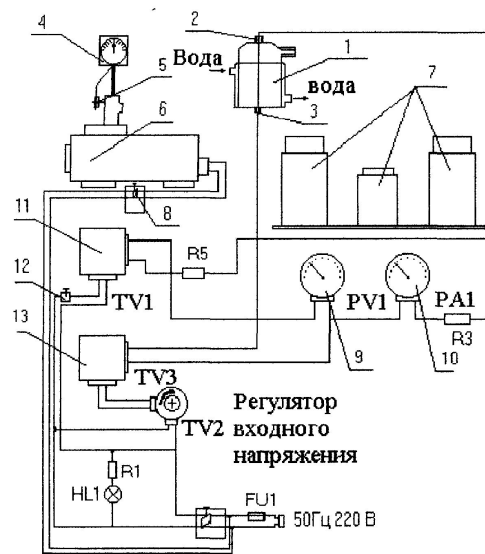
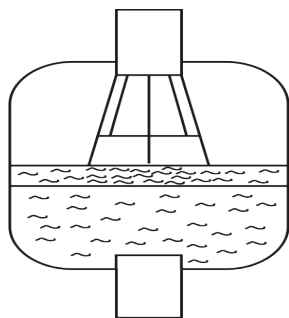
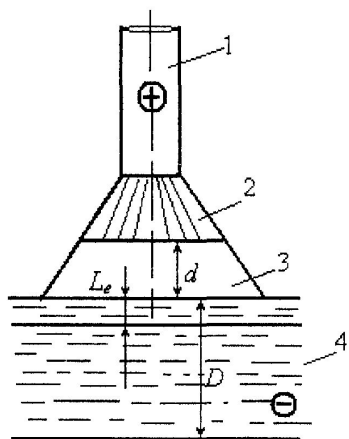
	$d_{50}(N)$ мкм.	$d_{50}(S)$ розрахунок	$d_{50}(M)$ мкм.	Суд. Р розрахунок	Суд.(БЭТ) м ² /г
ПЭМ	1	2.6		0,02	
PRO 7000	1,07	2.46		0,26	4.3
Analizette 20		1.26	2.36	0,12	

Кріохімічна технологія (Сублімаційна сушка)

СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



Експериментальні дослідження прямої переробки водних розчинів солей цирконію в нерівноважній плазмі



Вірогідний механізм хімічних процесів утворення діоксиду цирконію в контактній нерівноважній плазмі

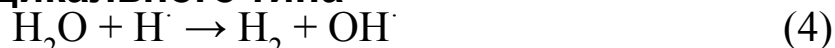
- **поглощение электрона**, H_2O (или катионами H_3O^+ в кислых растворах)



- **разрыв связи OH** (размещение электрона на σOH - орбитали молекулы H_2O)
- способствует разрыву OH^- связи)



- **цепная реакция радикального типа**

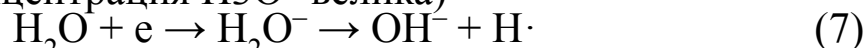


Рекомбинация радикалов приводит к образованию молекул O_2 , H_2 , H_2O_2 . В этой связи процесс полимеризации гидроксоаквакомплексов $\text{Zr}(+4)$ также необходимо рассматривать как цепную реакцию радикального типа:

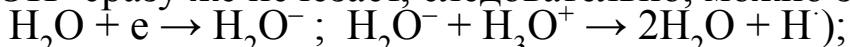
- **генерация радикалов $\text{H}\cdot$**



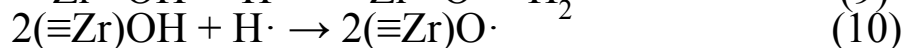
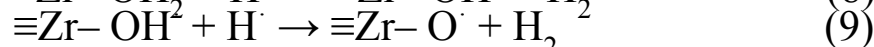
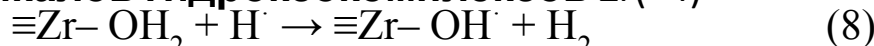
(в кислых средах концентрация H_3O^+ велика)



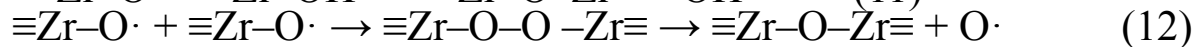
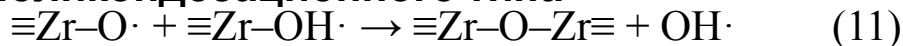
(т.к в кислых средах OH^- сразу же исчезает, следовательно, можно записать



- **образование радикалов гидроксокомплексов $\text{Zr}(+4)$**



- **полимеризация поликондесационного типа**



Література

- **С.П.Губин, Химия кластеров, М.: Наука, 1987, 262 с.**
- ЖВХО, т.32, н.1, 1987 - полностью посвящен кластерам и кластерным материалам
- ЖВХО, т.36, н.3, 1991: Р.Хофман «Молекулы, ждущие своих творцов» - с.261 и др. статьи.
- ЖВХО, т.36, н.6, 1991, в частности: С.П.Губин, Н.К.Еременко, **Кластерные серии:** начальные этапы формирования твердой фазы..., с.718-726., статьи по дисперсным материалам...
- И.Д.Морохов и др. Ультрадисперсные металлические среды, М. Атомиздат, 1977, 263 с.
- М.А. Маргулис, Основы звукохимии, М.:Высшая школа, 1984, 272 с.
- **Yu.D.Tretyakov, N.N.Oleynikov, O.A.Shlyakhtin, Cryochemical Technology of advanced materials, Chapman & Hall, London, 1997, 319 p.**

Технологічні стадії і фізико-хімічні процеси, що супроводжують одержання оксидів з гідроксидів (карбонатів, оксалатів)

Технологічні стадії					
Приготування розчинів	Осадження гідроксидів	Розділення продуктів осадження	Спеціальне оброблення гідроксидів	Сушіння, термічне оброблення	Помел

Фізико-хімічні процеси методу сумісного осадження гідроксидів

Фізико-хімічні явища в розчинах гідратація, Комплекс утворення, полімеризація	Осадження: фізико-хімічні процеси осадження і сумісного осадження $B \cdot B$ $T \cdot B$	Фільтрація: виділення продуктів осадження старіння гідроксидів $T \cdot B$ $T \cdot B$	Інформація відсутня	Дегідратація: формування мікро-і макро структури кристалічної фази ZrO_2 $T \cdot B$ $T \cdot B$	Процеси дезагрегації, подрібнення $T \rightarrow T$
---	---	--	---------------------	--	---