

11. Sizov F.F., Eagle V.V., Grineva S.G., Tovstyuk K.D. Optical and thermal band gap of the solid solution // Ukrainian Journal of Physics. — 1974. — Vol. 19. — № 12. — P. 1979–1984.
12. Danegulova T.B., Svanbaev E.A., Kemerbaeva B.T. Effect of annealing on the optical properties of amorphous silicon // Proceedings of III International Conference «Amorphous and microcrystalline semiconductors». Russia. — St. Petersburg, 2002. — P. 43.
13. Bodnar I.V. Investigation of single ternary compound // Semiconductors. — 2008. — Vol. 42. — № 9. — P. 1046–1049.
14. Razbirin B.S., Starukhin A.N. et. al. Line spectrum absorption halogenofulleren C₆₀Cl₂₄ // Solid State Physics. — 2002. — Vol. 44. — № 11. — P. 2106–2111.
15. Golovan L.A., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. Optical properties of nanocomposites based on porous systems // Usp. — 2007. — Vol. 177. — № 6. — P. 619–638.
16. Cardona M. Fundamentals of Semiconductors. — M.: Phys-math.lit., 2002. — 560 p.
17. Muth J.F., Lee J.H., Shmagin I.K., Kolbas R.M. Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements // Applied Physics Letters. — 1997. — Iss. 71 (18). — P. 2572–2574.
18. Henry M.O., Monoley K.A., Treacy J., Mulligan F.J., Lightowers. Uniaxial stress studied of the Be pair exciton absorption spectrum in silicon // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1984. — Vol. 17. — P. 6245–6251.
19. Findeis F., Zrenner A., Böhm G., Abstreiter G. Phonon-assisted biexciton generation in a single quantum dot // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61. — № 16. — P. 10579–10582.
20. Melnikov V.A., Golovan L.A. et. al. Second-Harmonic Generation in Strongly Scattering Porous Gallium Phosphide // Applied Physics B: Lasers and Optics. — 2004. — Vol. 79 (2). — P. 225–229.

УДК 621.181; 621.548

Импульсные технологии и получение наноструктурированных материалов

Impulse technologies and production of nanostructured materials

Кусаиынов К.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: kappas090108@mail.ru)

Мақалада су астындағы электр разрядын пайдалану арқылы өндірістік маңызы бар нанокұрылымды материалдарды алу технологиялары келтірілген. Табиғи пайда болған воллостанит, кварц және кремний минералдарын импульстік электр разрядымен өңдеу арқылы керекті құрылымды заттарды алу тәсілі баяндалған. Импульстік разрядпен әсер ету нәтижесінде Қарағанды және Шұбаркөл көмірлерінің физика-химиялық қасиеттерін өзгерту арқылы жағуға тиімді су-көмір араласпасын алу, қолдану мәселелері қарастырылған. Аталған технологияға байланысты іске асыру тәсілдері мен қондырғылар сұлбалері осы бағытта ғылыммен айналысатын студенттерге, магистранттарға және мамандарға пайдалы болу мүмкін.

The results of studies on the use of electric discharge under water for the development of impulse technology are presented. The technology of cleaning heat exchanger tubes of the scale is described. The results of optimization of electrical parameters of electrohydraulic apparatus are presented. The results of studies on the crushing and grinding of natural minerals, such as vollostanit, quartz and silicon are presented. The possibility of obtaining a coal-water slurry as a result of electric pulse treatment is shown.

Импульсные технологии, базирующиеся на использовании электрогидравлического эффекта в жидкости, находят широкое применение в таких технологических процессах, как интенсификация теплообмена, закрепление труб в трубных досках теплообменных аппаратов, дробление минеральных сред, очистка отливок, штамповка металлов, обработка промышленных отходов с целью извлечения ценных компонентов, отделения примесей от различного рода измельченных материалов.

В настоящей статье приведены результаты исследований по разработке и созданию электрогидроимпульсных технологий для получения наноструктурированных материалов, полученные сотрудниками кафедры инженерной теплофизики Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова под руководством автора настоящей статьи.

Электрогидравлический эффект [1] представляет собой высоковольтный электрический разряд в жидкой среде. При формировании электрического разряда в жидкости выделение энергии происхо-

дит в течение достаточно короткого промежутка времени. Мощный высоковольтный электрический импульс с крутым передним фронтом вызывает различные физические явления, такие как появление сверхвысоких импульсных гидравлических давлений, электромагнитное излучение в широком спектре частот (при определенных условиях до рентгеновского), кавитационные явления. Указанные факторы оказывают на жидкость и помещенные в нее тела различные физико-химические воздействия.

Технология обработки минералов волластонита [2–4]. Республика Казахстан обладает крупнейшими в мире (после Америки и Китая) запасами волластонитовых руд — около 70 млн. т, позволяющими Казахстану занять лидирующее положение в производстве нового продукта — волластонита.

Волластонит представляет собой природный минерал (рис. 1), отличающийся игольчатым строением кристаллов, что обуславливает его широкое использование в качестве ценного наполнителя композиционных материалов как экологически чистого заменителя асбеста и волокнистого талька. Анизотропия частиц волластонита описывается характеристическим числом, определяемым отношением длины частиц к ширине.

На рисунке 2 показана молекулярная структура волластонита с характерными, повторяющимися, переплетенными тройными четырехгранниками кварца. Цепочки, формируемые этими кварцевыми четырехгранниками, соединены по сторонам через кальций, образуя восьмигранники. Благодаря такой структуре волластонит растет как игольчатый кристалл и сохраняет при расщеплении эту игольчатую структуру, которая является определяющим фактором долговечности и износостойкости лакокрасочных материалов. Высокая плотность кварцевых цепочек обеспечивает твердость этого минерала (4,5–5 по Моосу). Потери ценных компонентов при прокаливании (летучие вещества, испаряющиеся при 1000 °С) очень низки для чистого волластонита.



Рис. 1. Образец природного волластонита

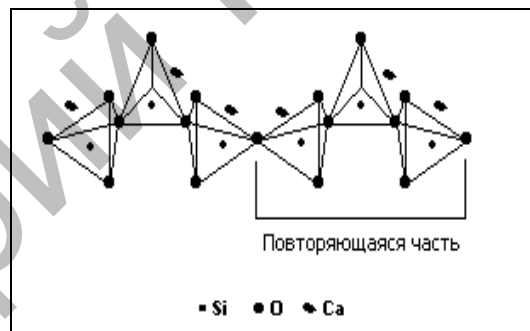


Рис. 2. Молекулярная структура волластонита

На рисунке 3 приведена структура микроигольчатого волластонита с высоким характеристическим отношением.

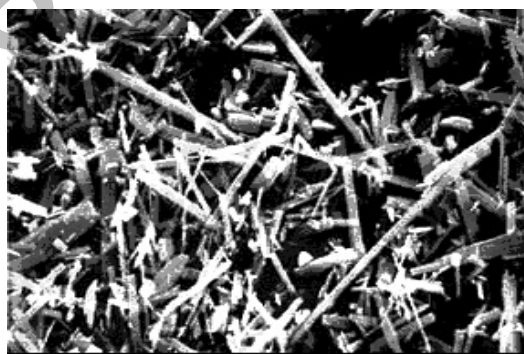


Рис. 3. Микроиглы волластонита, 1700x

На практике измельченный минерал волластонита в виде фракций определенных размеров применяется в асбоцементной, резинотехнической, бумажной промышленности для производства теплоизоляционных материалов. До настоящего времени для дробления, измельчения и обогащения волластонитовых руд на разные фракции использовались известные установки и механические дробильные устройства (например, шаровая, вибромельница и др.). Но известные способы обработки волластонитовых руд и действующие промышленные установки требуют больших затрат энергии, не обеспечи-

вают полную выработку чистого волластонита из руды, не являются эффективными в плане экономии, трудоемкости и экологии. Получаемый из волластонитовой руды чистый продукт для использования в промышленности составляет порядка 40 %.

Для решения перечисленных выше проблем, связанных с дроблением и измельчением волластонитовой руды, в лаборатории электрогидродинамики и теплообмена кафедры инженерной теплофизики Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова была разработана экспериментальная установка с использованием электрогидравлического эффекта. Электрогидравлический способ основан на использовании импульсной ударной волны, возникающей в результате искрового разряда в жидкости. Такой способ дробления перспективен, экономичен, экологически чист, легко встраивается в любую технологическую цепь.

Электрогидравлическая установка состоит из пульта управления, высоковольтного генератора импульсных напряжений, коммутирующего устройства с системой защиты и рабочего канала, где производится дробление и измельчение волластонитовых руд.

При прохождении мощного импульса в жидкостной среде, представляющей собой смоченную руду, создается электрической пробой, сопровождающийся гидравлическим ударом большой разрушительной силы.

В устройстве имеется коническая камера объемом $1,5 \cdot 10^{-3}$ м, в которой установлена линейная система электродов. Положительный электрод располагается вертикально, а отрицательным электродом служит дно металлической камеры полусферической формы. Для получения высоких давлений на фронте ударной волны, дробящих и измельчающих твердые фракции, электрический разряд осуществляется в водном растворе волластонитовой руды.

Получение наноструктурированных порошков кварца [5–7]. Кварциты месторождения «Надырбай», используемые в работе в качестве основного материала, представлены частицами кварца молочно-белого и серовато-белого цветов. В незначительном количестве встречаются зерна с включениями светло-коричневого цвета.

В работе приведены результаты исследования особенностей электрогидравлического способа разрушения и измельчения кварца для получения частиц минерала заданных параметров.

Электрогидравлический способ для дробления и измельчения кварца в отличие от традиционных способов в своей конструкции не имеет движущихся частей, изготавливается из обычной конструкционной стали. При работе корпус устройства практически не изнашивается, все устройство занимает сравнительно небольшую производственную площадь. Рабочей средой в электрогидравлических дробилках может служить любая жидкость, чаще всего техническая вода. Все это позволяет эффективно совмещать процесс дробления и измельчения кварца.

Для исследования влияния электрогидравлического эффекта на степень дробления и измельчения минерала кварца в лаборатории электрогидродинамики и теплообмена кафедры инженерной теплофизики им. профессора Ж.С. Акылбаева КарГУ им. Е.А. Букетова была разработана и собрана экспериментальная установка, рабочая часть которой приведена на рисунке 4.

Установка состоит: из цилиндрического корпуса — 1, рабочих электродов — 2, крышки — 3, капролановой шайбы — 4 и капролановой втулки — 5.

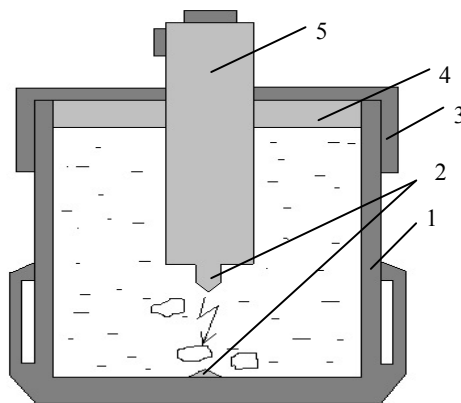


Рис. 4. Рабочая часть экспериментального стенда для дробления минерала кварца

На рисунках 5, 6 приведены зависимости степени измельчения исследуемого минерала от размеров полученных частиц кварца для разных фракций исходных проб и электрофизических параметров установки. При исходной фракции диаметром 10 мм и длины межэлектродного расстояния $l_p = 8 \cdot 10^{-3}$ м степень измельчения мелких частиц составляет 3,06 %, а при $l_p = 12 \cdot 10^{-3}$ м степень мелких частиц растет до 36,7 %.

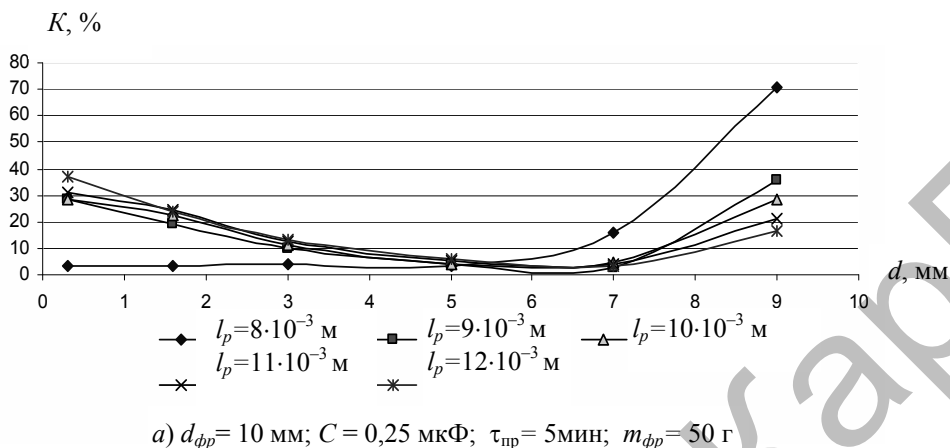


Рис. 5. Зависимость степени измельчения минерала от размеров обработанных частиц кварца

При диаметре фракций $d_{фр} = 5$ мм и $C = 0,5$ мкФ (рис. 6) мы видим, что мелкие частицы диаметром $d = 0,8$ мм дробятся наиболее интенсивно. При межэлектродном расстоянии $l_p = 7 \cdot 10^{-3}$ м степень измельчения составляет 5,4 %, а при $l_p = 11 \cdot 10^{-3}$ м степень измельчения составляет 16,5 %.

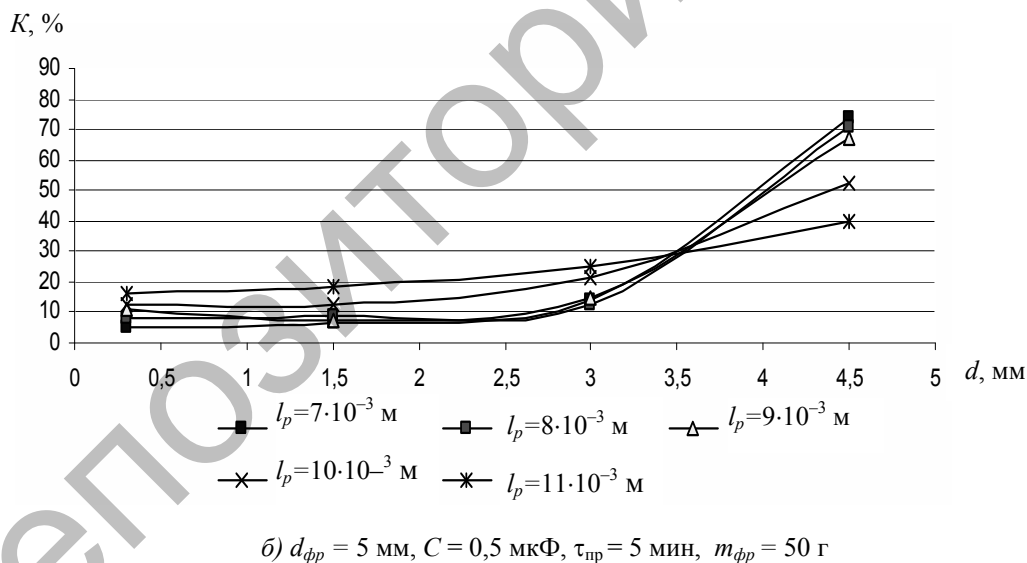


Рис. 6. Зависимость степени измельчения от размеров обработанных частиц минерала

Из приведенных графиков можно сделать вывод, что при увеличении межэлектродного расстояния частицы меньшим диаметром дробятся интенсивнее. Предлагаемый способ электрогидравлической обработки водной суспензии кварца позволяет быстро и с минимальными затратами получить кварцевый порошок определенного размера, одновременно улучшить санитарно-гигиенические условия работы и существенно снизить загрязнение окружающей среды.

Электрогидроимпульсная технология переработки фосфорного шлама [7–9]. Эксперименты проводились в частотном диапазоне $f = 104 \div 106$ Гц, измеренные электрофизические параметры фосфорного шлама сопоставимы с аналогичными характеристиками для слабых электролитов. При параметрах разрядного контура $U_0 = 25 \div 40$ кВ, $C = 0,2 \div 0,4$ мкФ, межэлектродном расстоянии

$l_{\text{рп}} = 8 \div 18$ мм наблюдается максимальная степень извлечения фосфора из фосфорного шлама, обусловленная действием ударной волны при электровзрыве в жидкости. При обработке фосфорного шлама электрическими разрядами с энергией $220 \div 340$ Дж наблюдается уменьшение времени сгорания фосфорного шлама, обусловленное появлением «центров» горения с более высоким содержанием фосфора, свободного от оболочки из минеральных и органических примесей. Электрогидроимпульсная установка с иницированием разряда самопроизвольным пробоем формирующего воздушного промежутка в серийном режиме работы может быть представлена как нелинейная динамическая автоколебательная система со свойствами генератора хаотических импульсов с инерционной нелинейностью. В таблице 1 приведены результаты опытно-промышленных испытаний.

Т а б л и ц а 1

Результаты опытно-промышленных испытаний

№ п/п	Количество обработанного фосфорного шлама	Среднее содержание фосфора, %	Продолжительность обработки, мин	Температура обработки фосфорного шлама	Количество выделенного фосфора, т	Степень извлечения фосфора, %
1	2	3	4	5	6	7
1	100	70,8	55	75	28	39,5
2	140	70	90	80	30	30,6
3	140	66,2	120	80	56	59,2
4	120	72,2	80	75	17	19,68
5	35	66	15	75	14	60,8
6	70	58	25	80	14	34
7	80	66,6	40	95	49	92
8	58	68	20	88	14	40,6
9	50	68,2	23	88	28	82
10	90	67,2	50	80	21	34,7
11	70	66	40	80	35	73,6
12	120	49,8	70	68	35	51,8
13	140	72	70	75	35	34,7

По результатам опытно-промышленных испытаний было сделано заключение об эффективности электрогидроимпульсного способа переработки фосфорных шламов и возможности внедрения на действующих заводах.

Электрогидроимпульсная технология переработки металлургического кремния [11–13]. В проведенных экспериментах исходный диаметр частиц кремния в среднем составил $10 \cdot 10^{-3} \div 15 \cdot 10^{-3}$ м. Степень измельчения возрастает с увеличением удельной энергии, вводимой в канал разряда, что объясняется тем, что в обрабатываемой руде сначала образуется сеть микротрещин на пути прохождения ударной волны, которая и создает сплошное напряженное состояние.

Основными факторами, влияющими на механизм измельчения, являются интенсивность импульса волны давления, его длительность, характер ввода энергии в канале разряда, общая длительность процесса измельчения, высокоскоростные потоки жидкости, образуемые в результате объемной микрокавитации.

Опыты на электрогидроимпульсной установке проводились при различных значениях энергии разряда (W), емкости конденсаторной батареи (C), межэлектродного расстояния на коммутирующем устройстве (l_p) и частоты следования импульсов. На рисунке 7 показаны результаты дробления и измельчения металлургического кремния с помощью электрогидроимпульсной установки.

Водная среда, в которой происходит высоковольтный электрический разряд, является трансформатором энергии, выделившейся в канале разряда и вследствие малой сжимаемости приводит к резкому росту давления. Электрогидроимпульсный способ измельчения позволяет регулировать гранулометрический состав готового продукта с повышенной избирательностью.

Задачей дальнейших исследований для дробления и измельчения кремния явилось определение оптимального значения межэлектродного расстояния и энергии разряда на коммутирующем устройстве.

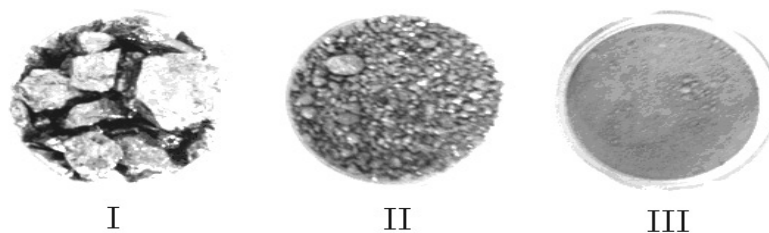


Рис. 7. Различные фракции измельченного кремния: I — исходный продукт до обработки, $d_{\text{фрак}} \leq 15 \text{ мм}$, II — после электрогидроимпульсной обработки $d_{\text{фрак}} = 3 \div 5 \text{ мм}$ ($l_p = 7 \text{ мм}$), III — диаметры фракции после электрогидроимпульсной обработки $d_{\text{фрак}} \leq 1 \text{ мм}$ ($l_p = 11 \text{ мм}$)

Влияние межэлектродного расстояния и энергии разряда проводилось при постоянстве других параметров установки, что позволяет выбирать оптимальное значение, необходимое для воспроизведения опытов. Исследования показали, что при всех значениях наблюдается общая закономерность влияния расстояния разрядного промежутка на коммутирующем устройстве на эффективность дробления кремния (рис. 8, 9). С увеличением межэлектродного расстояния устанавливается равномерное дробление кремния. Самым оптимальным значением межэлектродного расстояния на коммутирующем устройстве является 10^{-2} м , и диаметр фракций, подвергающийся наиболее интенсивному разрушению, равен $d_{\text{фр}} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

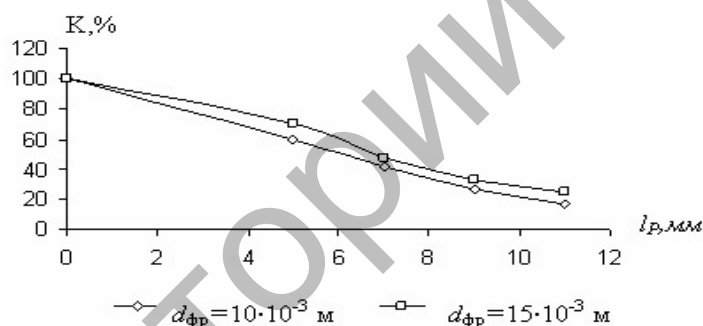


Рис. 8. Зависимость степени измельчения кремния от величины межэлектродного расстояния

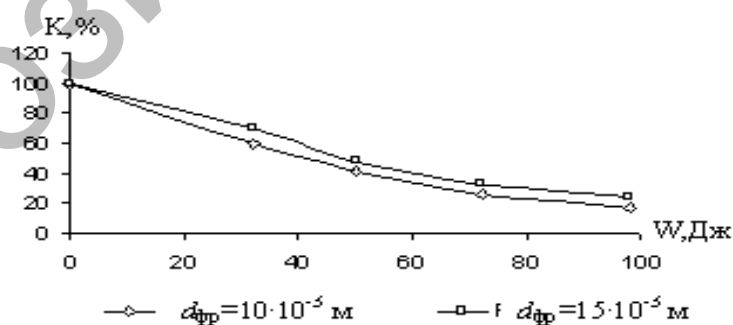


Рис. 9. Зависимость степени измельчения кремния от энергии разряда на коммутирующем устройстве

Степень измельчения кремния возрастает с увеличением удельной энергии, вводимой в канал разряда, что объясняется тем, что в обрабатываемой руде сначала образуется сеть микротрещин на пути прохождения ударной волны, которая и создает сплошное напряженное состояние. Из особенностей процессов ЭГД следует, что КПД дробилки будет выше, чем более мелкие фракции материала предназначена она выдавать и чем мельче размеры фракций исходного материала. Это объясняется

тем, что искра отдает энергию через поверхность распространения ударной волны. Следовательно, чем плотнее материал окружает зону разряда (чем он будет более измельчен), тем рациональнее и полнее расходуется выделяемая каналом разряда энергия. В связи с этим электрогидравлический метод дробления на крупные фракции оказывается менее выгодным по сравнению с существующими методами дробления и, наоборот, с увеличением степени измельчения электрогидравлическое дробление становится наиболее выгодным методом.

Из приведенных графиков можно сделать вывод, что при увеличении межэлектродного расстояния частицы большим диаметром дробятся интенсивнее и наблюдается общая закономерность влияния электрического разряда в жидкости. Полученные данные позволяют выбирать оптимальное значение межэлектродного расстояния, необходимое для воспроизведения опытов.

В таблице 2 представлены результаты элементного состава металлургического кремния после электрогидроимпульсной обработки. Как видно из таблицы, после обработки электрогидроимпульсным способом процентное содержание Si_calc увеличилось с 99,82 до 99,94 %, процентное содержание элемента Al уменьшилось в среднем до 40 ppm, а элементный состав Fe снизился с 1457 ppm в среднем до 450ppm.

Таблица 2

Результаты элементного состава металлургического кремния до и после электрогидроимпульсной обработки

Sample	Si_calc (%)	Al (PPM)	P (PPM)	Ca (PPM)	Fe (PPM)	S (PPM)	Mn (PPM)	Ti (PPM)	B (PPM)	Na (PPM)
Параметры исходного материала	99,82	89	16	207	1457	58	109	45	315	30
kr-fracsia-0.315	99,94	50	6	99	477	29	62	29	382	11
kr-fracsia-0.63	99,94	48	15	108	447	13	63	29	353	8
kr-fracsia-1.25	99,95	63	26	78	375	26	54	35	379	10

Sample	Mg (PPM)	K (PPM)	V (PPM)	Cr (PPM)	Ni (PPM)	Cu (PPM)	Sr (PPM)	Zr (PPM)	Ba (PPM)	Pb (PPM)
Параметры исходного материала	12	8	3	79	25	337	1	3	6	5
kr-fracsia-0.315	-11	-1	3	7	4	48	0	1	0	1
kr-fracsia-0.63	4	-1	3	12	4	37	0	1	4	-1
kr-fracsia-1.25	-37	-4	6	9	1	25	0	1	25	2

Таким образом, предлагаемый нами метод и параметры дробления и измельчения являются наиболее приемлемыми в производственных условиях, обеспечивают интенсивное дробление и измельчение минералов. Результаты этих исследований и предложенная авторами электрогидроимпульсная технология могут быть полезны при разработке и создании новой отечественной технологии переработки металлургического кремния и получении материалов высокого качества для развития электроники и солнечной энергетики.

Технология переработки углей [14, 15]. Республика Казахстан наряду с промышленными минералами, имеет огромные месторождения низкосортных углей и большие запасы отходов углеобогащения, нуждающихся в доступных способах их утилизации. Для этого необходимы нетривиальные и комплексные подходы, позволяющие улучшить потребительские свойства угля как энергетического топлива, а также освоить получение на основе угля альтернативного топлива при замене дефицитных природных ресурсов: газообразного и жидкого нефтяного топлива. Для решения указанной выше проблемы весьма перспективны работы по разработке технологии получения и использования водоугольной суспензии (ВУС) и водоугольного топлива (ВУТ).

Применение в промышленности и энергетике низкосортных углей без предварительной обработки нецелесообразно, поскольку улучшение потребительских свойств, а также производство новых материалов и альтернативных топлив возможно только после технологической обработки сырьевых продуктов.