

9. Manzano, H. Hydration of Calcium Oxide Surface Predicted by Reactive Force Field Molecular Dynamics [Text] / H. Manzano, R. J. M. Pellenq, F.-J. Ulm, M. J. Buehler, A. C. T. van Duin // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28, Issue (9). – P. 4187–4197. doi:10.1021/la204338m
10. Speziale, S. Determination of the elastic constants of portlandite by Brillouin spectroscopy [Text] / S. Speziale, H. J. Reichmann, F. R. Schilling, H. R. Wenk, P. J. M. Monteiro // *Cem. And Concr. Res.* – 2008. – Vol. 38, Issue 10. – P. 1148–1153. doi:10.1016/j.cemconres.2008.05.006
11. Stark, J. New approaches cement hydration, Part 2 [Text] / J. Stark, B. Moser, A. Eckart // *Zement-Kalk-Gips*. – 2001. – Vol. 2. – P. 114–119.
12. Sheeba, K. Calcium Hydroxide – A Great Calcific Wall [Text] / K. Sheeba, N. Inamdar, D. Akash [та ін.] / *Journal of Orfacial Research*. – 2011. – Vol. 1(1). – P. 128–133.
13. Potgieter, J. H. An empirical study of factors influencing lime slaking. Part I: production and storage conditions [Text] / J. H. Potgieter, S. S. Potgieter, S. J. Moja, A. Mulaba-Bafubandi // *Minerals Engineering*. – 2002. – Vol. 15, Issue 3. – P. 201–203. doi:10.1016/S0892-6875(02)00008-0

Проаналізовано вплив фізико-хімічних параметрів процесу в автоклаві на утворення ниткоподібних кристалів гексатитанату калію. Результати експериментальних досліджень підтверджують можливість синтезу віскерів титанатів калію в гідротермальних умовах з отриманням високоякісної волокнистої кристалічної структури. Встановлено, що максимальний вихід довговолонистого продукту можна одержати при ступені заповнення реактора на 60 % і тиску 50 МПа

Ключові слова: гідротермальна реакція, автоклав, ниткоподібні кристали, гексатитанат калію, кінетичні моделі

Проанализировано влияние физико-химических параметров процесса в автоклаве на образование нитевидных кристаллов гексатитаната калия. Результаты экспериментальных исследований подтверждают возможность синтеза вискерев титанатов калия в гидротермальных условиях с получением высококачественной волокнистой кристаллической структурой. Установлено, что максимальный выход длинноволонистого продукта можно получить при степени заполнения реактора на 60 % и давлении 50 МПа

Ключевые слова: гидротермальная реакция, автоклав, нитевидные кристаллы, гексатитанат калия, кинетические модели

УДК 548.5

СИНТЕЗ ТИТАНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В. П. Шапорев

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: fiola2008@mail.ru

И. В. Питак

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: ipitak5@gmail.com

А. В. Шестопапов

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: pheonix_alex@mail.ru

*Кафедра химической техники и
промышленной экологии

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, Харьков, Украина, 61002

1. Введение

Сегодня известно два способа синтеза волокнистых титанатов щелочных, щелочноземельных металлов и оксидов титана, магния, иттрия. Один способ заключается в том, что смесь минерализатора (KF, KCl, K₂SO₄ и др.), щелочи и кислородных соединений титана нагревается до высоких температур 1000–1200 °С (при этом протекают реакции образования титанатов), образовавшийся раствор-расплав медленно охлаждаются [1]. При охлаждении протекает процесс кристаллизации продуктов реакции в виде волокон [2]. Затем из охлажденного расплава методом выщелачивания

выделяют волокна титанатов [3]. При этом диффузионные процессы, протекающие на фоне структурной и морфологической релаксации [4], интенсифицируются и как следствие рост новых фаз осуществляется в результате низкотемпературных ($T \approx (0,10 \div 0,3) T_{пл}$) процессов массопереноса [5], характерных для твердофазных процессов роста фаз в пленках [6]. При определенных условиях система границ может эволюционировать, взаимодействуя с диффузионными потоками, что приводит к резким изменениям кинетики роста новых фаз в следствии качественных изменений механизмов диффузии в системах с мигрирующими границами [7].

Другой способ (способ гидротермального синтеза) заключается в том, что в концентрированный водный раствор щелочей добавляют кислородсодержащие соединения титана и осуществляют подогрев в реакционном сосуде (автоклаве) [8].

Вышеуказанный способ характеризуется тем, что в результате процесса образуются титанаты соответствующие формуле $M_2O_6TiO_2$ с длиной волокна от 150 до 10000 мкм, толщиной волокна от 0,1 до 1 мкм и соотношением l/d от 1200 до 10000. При этом общий выход волокнистого продукта составляет от 98,5 до 99,7 %.

Аналогичным способом на основе гидротермальной обработки проводят перекристаллизацию оксидов титана, алюминия, иттрия, кремния, цинка используя для этого не щелочи, а растворы KF, YCl_3 , бикарбонатные растворы щелочных металлов и др. [9, 10].

В результате обработки получают тончайшие нитевидные кристаллы оксидов с поперечным размером 0,05–0,1 мкм и отношением l/d более 500. Производство нитевидных и волокнистых кристаллов с указанными характеристиками имеет большую перспективу, которая связана с развитием композитных систем для термоизоляции, для защиты от радиационного и инфракрасного излучения, для создания геохимически стойких материалов, обеспечивающих связывание отходов атомной промышленности при их захоронении, а также для создания различных наносистем для электронной промышленности и специальных керамик [11, 12].

Первый способ более энергоемкий, многостадийный и экологически опасный. Во втором способе применяют просто воду или раствор электролита в которых растворяется кристаллизующее вещество, а затем оно кристаллизуется в виде кристаллов. К недостаткам второго способа следует отнести необходимость проведения процесса при высоких давлениях, его периодичность, а также достаточно жесткие требования к конструкции реактора (автоклава) и к материалу из которого он изготовлен.

Тем не менее, считают [13], что метод гидротермального синтеза монокристаллов и нитевидных кристаллов (волокон) имеет большую перспективу по сравнению с первым способом, в том числе и с точки зрения чистоты получаемого продукта и его качественных показателей (термостойкость и др.).

2. Анализ литературных данных

Как следует из известных источников литературы [17] при проведении гидротермальной обработки в реакторе (автоклаве) протекают процессы по схеме: растворение шихты кристаллизующего вещества – перенос массы из зоны растворения в зону кристаллизации – кристаллизация.

При растворении шихты, если она состоит из отдельных компонентов, из которых образуется кристаллизующее вещество, происходит взаимодействие между компонентами «*in situ*» и образуется насыщенный раствор кристаллизующего вещества. Кристаллизация осуществляется при снятии пересыщения.

В настоящее время наиболее распространен метод прямого температурного перехода. Согласно методу, в нижней части автоклава происходит растворение ших-

ты при температуре 450–500 °С. Поступление вещества в зону кристаллизации обеспечивается конвективным переносом раствора и последующей диффузией вещества в зоне роста непосредственно к граням кристалла. В зоне кристаллизации поддерживается температура на 60–70 °С меньшая чем в нижней зоне растворения. Таким образом, при условиях температурного перехода рост кристаллов происходит путем химической транспортной реакции, результат которой зависит от конвекции. Конвекция обусловлена разной плотностью растворов ($\Delta\rho$) в зоне растворения и кристаллизации.

При кристаллизации скорость роста кристаллов v [18] пропорциональна изменению концентрации (ΔC), выраженной через объем, выделившейся твердой фазы из единицы объема раствора и скорости поступления компонентов раствора в зону роста кристаллов, то есть массопереносу m растворенного осаждающегося вещества в зону роста кристаллов и обратно пропорциональна площади растущих граней кристалла S , то есть фактически размеру объединения атомов или молекул (зародышей), на которых растет кристалл:

$$v = \frac{\Delta C \cdot m}{S} \quad (1)$$

Очевидно, что необходимо постоянство скорости конвекции при заданном перепаде температур. В общем, как следует из [19], градиент плотности в системе зависит от температурного коэффициента растворимости шихты и изменения удельного объема в реакторе от температуры:

$$\frac{dv}{dT} = v(\beta - \sigma) \quad (2)$$

где v – объем; $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,T}$ – температурный коэффициент объемного расширения систем; $\sigma = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dC} \right)_{p,T}$ –

коэффициент контракции, выражающий изменение плотности с изменением концентрации растворенного вещества; $\gamma = \left(\frac{dC}{dT} \right)$ – температурный коэффициент растворимости кристаллического вещества.

В общем случае для рассматриваемого процесса $\Delta\rho$ определяется следующей зависимостью:

$$\Delta\rho = \beta\rho\Delta T - \sigma\Delta T \approx (\beta\rho - \sigma) \Delta T \quad (3)$$

где ρ – плотность раствора.

Анализ (3) показывает, если $\beta\rho < \sigma$, то нагретый насыщенный раствор тяжелее, чем раствор в холодной части и конвективный массообмен не возникает. Кроме того, анализ уравнений (1–3) показывает, что от значений температурного коэффициента растворимости $\gamma = \left(\frac{dC}{dT} \right)$ повидимому зависят значения ΔC , m .

Структура образования S и размеры зависят как от γ , так и от структуры раствора и растворителя. Таким образом при протекании транспортной реакции механизм роста кристалла и скорость зависит от структуры растворителя и раствора.

Известные экспериментальные данные по кристаллизации корунда, кварца, цинкита, оксида титана и

титанатов [18] позволяют считать, что взаимодействие между компонентами шихты в растворе, перенос растворенного кристаллизуемого вещества в зону роста и диффузия его к кристаллическим граням в общем случае не являются лимитирующей стадией гидротермального процесса. Это утверждение базируется на том, что энергия активации диффузии в растворах обычно составляет несколько (8–15) кДж/моль, то есть значительно ниже энергии активации роста кристаллов (50–90 кДж/моль).

Таким образом, на величину $\gamma = \left(\frac{dC}{dT} \right)$, то есть рас-

творимость кристаллического вещества влияет химический состав и структура растворителя, температура и давление в реакторе. Анализ известных теоретических и экспериментальных исследований о строении и термодинамических свойствах воды и растворов электролитов, фазовых равновесиях в указанных системах, а также кривых растворимости различных твердых веществ в растворах при одновременном возрастании температуры и давления [20] свидетельствует о том, что при растворении кристаллизуемого вещества в воде или водных растворах электролитов ионы растворенного вещества образуют гидратированные комплексы, которые появляются в системе в зависимости от температуры и давления. При этом координационное число образовавшихся в растворах комплексов в большинстве случаев соответствует координационно-числу ионов в кристаллизуемой твердой фазе [21].

Гидротермальные реакции в зависимости от значений температуры и давления могут осуществляться в докритических и надкритических условиях. В критической точке исчезает различие между фазами и для системы вода – слабые растворы электролитов [22] $T_{кр} = 374,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{кр} = 22,2 \text{ МПа}$, $\rho_{кр} = 0,32 \text{ г/см}^3$.

Строение фазы в критической области и переход в надкритическую область, как установлено в работе [23] соответствует явлениям, наблюдаемым при фазовом переходе 2-го рода. Признаком этого перехода является скачкообразное изменение теплоемкости C_p с температурой при постоянном давлении и отсутствии теплоты перехода и изменения объема. Математически указанное явление описывается уравнением:

$$\Delta C_p = -T \frac{\left[\Delta \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \right]^2}{\left[\Delta \left(\frac{dv}{dp} \right)_T \right]} \quad (4)$$

Объясняя критические явления фазовым переходом 2-го рода, можно предположить, что в области близкой к критической как со стороны достижения значения $P_{кр}$, фазы существуют, отличаются по свойствам, и хотя не имеют границы раздела, они находятся в равновесии друг с другом, подобно тому как равновесная дисперсионная фаза и дисперсионная среда в коллоидных растворах. Аналогично можно представить гетерогенность критической фазы и фаз в областях не сильно отличающихся по параметрам (p , T) от критических и надкритических условий.

Таким образом, гидратированные комплексы имеют разную структуру и устойчивость, которые опре-

деляются в первую очередь значениям электроотрицательности связи $\text{Me} - \text{O}$ в гидратных комплексах. Если в состав растворителя входят щелочи KOH , NaOH , то ионы щелочных металлов слабо связаны с водой [22] и непрерывно обмениваются молекулами в первичном гидратном слое. В этом случае компонентом растворенного вещества (в том числе и кристаллизуемого) равномерно распределялся между гидратными комплексами растворителя и образуют систему, которая при кристаллизации обеспечивает множество центров и процесс проходит спонтанно.

Анализ известных диаграмм P , T для систем $\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ [23] при повышенных температурах и давлениях показывает, что растворимость указанных соединений при $289 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет от 96,7 до 99,5 %. В системе имеет место непрерывная сменяемость между H_2O и KOH , в результате чего границы трехфазовой области на диаграмме отсутствует.

Благодаря этой особенности системы в процессы гидротермального синтеза можно использовать в качестве растворителя растворы щелочей с концентрацией до 80–90 %.

Это позволяет согласно [20] при одновременном действии температуры и давления получать гидратные комплексы растворителя более устойчивыми и прочными. Вследствие этого комплексный раствор способен выдерживать большие пересыщения кристаллизуемого вещества в растворе благодаря устойчивости комплексов и их конфигурации, проявляется анизотропия роста кристаллов, что в общем наблюдается при синтезе титанатов калия [8].

В растворах с высоким значением электроотрицательности, то есть с высокой концентрацией ионов H^+ , Cl^- , F^- и т.п., ионы образующихся комплексов предпочтительно окружают себя не молекулами воды, а другими ионами. Вода совсем или частично может исключаться из первой координационной среды катиона [22, 23]. В этом случае многие комплексные и коллоидные растворы, как правило, состоят из одинаково заряженных частиц и способны выдерживать большие пересыщения, что экспериментально подтверждено в работах, посвященных гидротермальному анализу перекристаллизации волокнистых оксидов титана, цинка. С использованием в качестве растворов KCl , KF или их смесей [24, 25].

Анализируя вышеприведенное, можно утверждать, что при гидротермальной обработке возникают самоорганизующиеся первичные структуры, которые делят макроскопические объемы на малые компартменты размером всего лишь несколько нанометров.

Эти структуры в результате протекания первичных актов представляют собой пространственные структуры и, следовательно, при наличии внешнего силового поля (поля температурного градиента, градиента плотности, градиента концентраций растворенного кристаллизуемого вещества) вблизи указанной пространственной структуры являются прототипом микро- или нанореактора. Согласно проведенным нами исследованиям [26, 27], указанная пространственная структура может функционировать как реактор лишь в том случае, если она имеет определенный пороговый размер или больше него. Этот размер определяется как:

$$Y^* = \frac{\Delta C_p^* + \Delta C_0^*}{(\partial C / \partial T) \nabla T}, \tag{5}$$

$$v = \frac{w}{w'} D \frac{\partial C}{\partial T} \nabla T \tag{8}$$

где ΔC_p^* и ΔC_0^* – пороговое значение скачков концентраций, ниже которых процессы растворения и осаждения кристаллизуемого вещества проходить не могут; C – равновесная концентрация кристаллизуемого вещества в пространственной структуре при данной температуре; направление ∇T .

Очевидно, что пространственная структура перед началом осаждения (кристаллизации) представляет собой определенную структуру атомов, расположенную в пространстве, поэтому рост кристаллов будет осуществляться последовательными потоками кристаллизуемого вещества от лобовой поверхности Y^* , через объем (толщину Y) и на тыльной стороне Y осажаться. Указанные потоки должны быть равными между собой.

Исходя из этого, стационарная скорость роста кристалла согласно [26] может быть определена:

$$v = \frac{w}{w'} \frac{D \tilde{\beta} w' (Y - Y^*)}{D + \tilde{\beta} w' Y} \cdot \frac{\partial C}{\partial T} \nabla T, \tag{6}$$

где D и w' – коэффициенты диффузии и атомный объем в жидкости; w – атомный объем в твердой фазе; $\tilde{\beta} = \beta_p \beta_0 / \beta_p + \beta_0$, где β_p, β_0 – коэффициенты граничной кинетики, то есть число атомов отщепляющееся или присоединяющиеся к осаждающей поверхности в единицу времени при единичной разности концентраций.

Формула (6) показывает, что различным условиям (например, размерам Y) могут соответствовать различные режимы роста кристалла. Если $Y \leq Y^*$ – в этой ситуации рост кристалла не может происходить. При $Y > Y^*$, $\tilde{\beta} w' Y \leq D$ – кинематический режим; в этом случае:

$$v = \tilde{\beta} w' \frac{\partial C}{\partial T} \nabla T (Y - Y^*). \tag{7}$$

Кинетический режим роста кристаллов, описываемый формулой (7), наблюдается в авторских исследованиях [27], а также в ряде работ [28]. Тот факт, что рост происходит именно в кинетическом режиме, подтверждается линейной зависимостью скорости роста от размера Y . Исследования показывают [29], что практически всегда лобовые поверхности Y при кинетическом режиме, отражены минимальными плоскостями, а тыльные – скруглены. Этот факт свидетельствует от послонном механизме осаждения, при этом процессы растворения осадившихся слоев подавлены. Таким образом, закономерности роста кристаллов в кинетическом режиме лимитируются величиной $\tilde{\beta}$, которая при синтезе титанатов калия в гидротермальных условиях приблизительно равна $(5-7) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [26]. Там же было установлено, что в случае если Y не ограничена минимальными плоскостями, то возникают дополнительные центры кристаллизации на тыльных слоях, которые приводят к вискеризации, в этом случае величина $\tilde{\beta}$ достигает значения примерно $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Если $Y \gg Y^*$, $\tilde{\beta} w' Y \gg D$ – диффузионный режим; в этом случае

и экспериментальные результаты о скорости роста кристаллов содержат информацию собственно о свойствах раствора и коэффициенте диффузии кристаллического вещества в объеме пространственного образования размером $Y \gg Y^*$.

Рост кристаллов в диффузионном режиме, описываемый формулой (8), наблюдался нами при гидротермальном синтезе титанатов калия [27], а также при синтезе оксидов магния и титана методом кристаллизации из раствор-расплавов. В указанных работах было установлено, что пространственные структуры образования Y не были ограничены и имели форму близкую к сферической, что свидетельствует о высокой степени шероховатости поверхности Y . В связи с этим становится понятным диффузионный режим роста, поскольку на сильно шероховатых поверхностях должны реализовываться механизмы нормального роста кристаллов, протекающие настолько легко, что они не должны быть узким местом процесса роста в сравнении с диффузией в жидкости. Характерной особенностью является то, что в формуле (8) отсутствует параметр Y , то есть величина v не зависит от размера пространственного образования. Достоинством этого режима является возможность создания условий, исключающих конвекцию и обеспечивающих стационарность диффузии. При этом, как установлено в [26, 27], в предкристаллизационном состоянии структура образований в жидкой фазе сравнительно хорошо повторяет структуру кристалла, а коэффициент диффузии при реализации гидротермального процесса синтеза титанатов калия при температуре 400–450 °С приблизительно имел значения $D = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Энергия активации $E \approx 100 \text{ кДж/моль}$ роста кристаллов и скорость роста линейно зависит от $\partial C / \partial T$.

В принципе при $\tilde{\beta} w' Y \approx D$ возможен переходной режим от кинетического к диффузионному, характерный размер структурного образования близок к

$$Y_c = Y^* + \frac{D}{\tilde{\beta} w'}. \tag{9}$$

Приведенные формулы (5)–(9) не противоречат известной из литературы формуле (1), следовательно позволяют оценить измерения различных характеристик процессов при гидротермальной отработке и определить факторы управления как процессами растворения шихты в автоклаве, так и процессами роста кристаллов.

3. Постановка проблемы

Несмотря на достаточно большой объем публикаций, освещающих гидротермальную обработку различных материалов и систем [14], о физико-химических свойствах воды и растворов электролитов при температурах до 500 °С и высоких давлениях до 100 МПа, а также о растворимости в них при указанных условиях кристаллизуемых веществ [15, 16]

данные о механизме и кинетике процессов получения известных кристаллов, о методах управления этими процессами практически отсутствуют. Недостаточная информация о характере протекания процессов роста нитивидных кристаллов и кинетических закономерностях не позволяет разрабатывать полупериодические способы гидротермальной обработки, что может повысить производительность и снизить энергозатраты на реализацию процесса.

В данной статье, используя известные литературные данные, также результаты собственных исследований о синтезе волокнистого титаната калия при помощи гидротермальных реакций, сделана попытка обосновать механизмы и получить кинетических модели роста нитивидных кристаллов.

4. Исследование механизма получения гексатитанатов щелочных металлов при гидротермальном синтезе

4. 1. Методика исследований

При данных исследованиях ставилась задача изучения условий реакции и свойств получаемых при этом продуктов при различных режимах роста кристаллов. При исследованиях применяли реакционный сосуд (автоклав емкостью 4 л) с наружным уплотнением и крышкой, которую можно легко снимать и устанавливать обратно для удобства быстрого повторения опытов в одинаковых условиях.

Автоклав предназначен для проведения гидротермальных исследований при температуре 500 °С и давлении до 60 МПа, материал корпуса и затвора – сталь ЭИ-579, материал кармана термопар – сталь X18H10T. Рабочая камера автоклава заполняется раствором КОН с концентрацией щелочи 10 и 20 N в количествах от $\frac{1}{3}$ до $\frac{2}{3}$ объема камеры. Затем в рабочую камеру помещается перфорированный (ситчатый) стакан с навеской кислородосодержащего соединения титана. Зазор между стаканом и внутренней стенкой корпуса составлял 0,008 м.

Затем корпус запирается затвором, запирающее усилие создается при помощи 6-ти шпилек, пропущенных через отверстия во фланце затвора. Затвор соединяется с запором вентиля через крестовину, два свободных штуцера которой подсоединяются к манометру и к агрегату, создающему предварительное давление. Вентиль сконструирован таким образом, что манометр с рабочей полостью соединен постоянно, а агрегат предварительного давления при помощи иглы вентиля отсекается. Через затвор в полость автоклава пропущен карман для термопары, что позволяет вести замеры температуры непосредственно в рабочей полости по высоте рабочей камеры. Автоклав помещается в электрическую печь, где за счет нагрева жидкости в автоклаве достигают заданные температуры и давление. Температура измерялась при помощи хромель-алюмелевой термопары, подключенной к электрическому потенциометру ЭПП-09. Давление измерялось манометром на 100 МПа с ценой деления 0,5 МПа. Длительность выдержки при заданной температуре 245–450 °С и давлении 5–40 МПа составляла от 2 до 12 часов. При нагреве до заданных температур печь вращали, после достижения необходимой температуры вращение печи прекращали и производили необходимую выдержку.

При нагреве температуру повышали со скоростью 70 °С в час, после выдержки проводили охлаждение до значения критической температуры воды со скоростью 0,1–0,15 град/мин., скорость дальнейшего охлаждения не регулировалась. После охлаждения до температуры 30–50 °С автоклав вскрывался и продукт отбирался в виде двух фракций из нижней части сосуда и верхней. Затем из этих двух фракций удаляли промывкой щелочь и непрореагировавшие частицы, проводили сушку, после чего отбирали пробы. Микроскопические исследования проводили на минералогической циклоне МИН-8, электронном микроскопе УЭМВ-100, морфологию волокон изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-2 (Япония). Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре УРС-50 ИМ с применением медного излучения и никелевого фильтра. В качестве исходных компонентов, базирясь на данных работ [8, 26], использовался полупродукт производства оксида титана $Ti(OH)_2O$ с содержанием TiO_2 – 49,57 массовых %, остальное H_2O . Указанный продукт представляет собой пастообразную массу. Гидроксид титана в каждом опыте был в количестве 100–200 граммов. В качестве щелочи КОН использовался рыночный каустический калий марки Х4.

При данном синтезе высокое давление не является обязательным условием реакции, однако, учитывая, что кремнезем, глинозем и оксид титана химически почти не растворимы в обычных растворителях, в том числе и воде, а также принимая во внимание необходимость создания вышеуказанных первичных структур в комплексном растворе, необходимо поддерживать высокую температуру, что в данном случае неизбежно приводит к возрастанию давления. Для получения продукта с показателем $n=6$ (отношение оксида титана к оксиду калия) рекомендуется заполнять сосуд жидкостью на $\frac{1}{3}$ – $\frac{2}{3}$ объема [27]. Кривые зависимости давления в сосуде от температуры, концентрации щелочи и степени заполнения сосуда приведены на рис. 1.

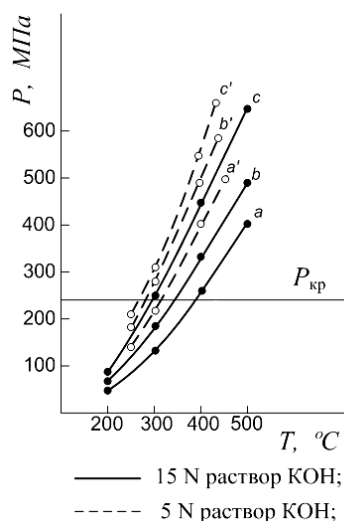


Рис. 1. Зависимость давления от температуры, концентрации щелочи и степени заполнения сосуда: a – a' – степень заполнения $\frac{1}{3}$; b – b' – степень заполнения $\frac{1}{2}$; c – c' – степень заполнения $\frac{2}{3}$

При температурах близких к критической температуре воды и выше, в системе, как показано ранее, отсутствуют различия между фазами. В этом случае вода и водные газообразные минерализаторы способствуют разрыву ионных структурных связей ионов Ti^{4+} , происходит каталитическая полимеризация и в растворе получают $Ti^{4+}(OH)_4$. Последний, реагируя с КОН, образует вероятно двойной оксид $M_2O \cdot n(TiO_2)$, который находится в растворенном состоянии, при этом n может колебаться от 4 до 11. Этот процесс протекает в нижней части сосуда (автоклава), внутренний диаметр которого 0,01 м, а высота сосуда 0,5 м. Образовавшийся раствор из нижней части автоклава за счет естественной конвекции перемещается в верхнюю часть, которая охлаждается и, таким образом, создается градиент температур 50–60 °С. При давлении ΔT производится выдержка 10 часов, охлаждение до $T_{крH_2O}$, а затем произвольное охлаждение.

4. 2. Результаты экспериментальных исследований

При гидротермальной реакции $Ti(OH)_2O$ и КОН образуют химические соединения K_2O и TiO_2 . В зависимости от условий синтеза изменяется величина показателя n . При одинаковых температурах по мере повышения концентрации КОН и увеличения продолжительности выдержки при температуре в нижней части автоклава, то есть без включения охлаждения верхней части реактора показатель n увеличивается. При температуре нагрева выше 400 °С всегда образуется вещество с показателем $n=6$. Поэтому наиболее стабильными являются соединения с показателем $n=6$, то есть $K_2O \cdot 6TiO_2$. Можно предположить, что при температурах ниже 400 °С нестабильность n обусловлена либо присутствием в продукте непрореагировавшего диоксида титана, либо соединений типа $K_2O \cdot 2TiO_2$, $K_2O \cdot 3TiO_2$. Рентгенофазовый анализ не показал явлений дифракции свойственным непрореагировавшим $Ti(OH)_2O$ и TiO_2 .

Во всех случаях, когда включали охлаждение по завершению процесса, в верхней части реактора получали длинные волокнистые кристаллы с показателем n больше или равно 6, а в нижней части реактора получали губчатую массу, состоящую из коротких волокон с показателем $4 \leq n \leq 6$.

Рентгенофазовый анализ продуктов в верхней части реактора показал их полное соответствие соединению $K_2Ti_6O_{13}$ ($d\text{\AA}=7,74$; $I=100\%$; $d\text{\AA}=3,06$; $I=100\%$; $d\text{\AA}=2,99$; $I=85\%$; $d\text{\AA}=2,93$; $I=65\%$; $d\text{\AA}=2,08$; $I=55\%$). В нижней части реактора преобладали соединения тетратитаната калия $K_2O \cdot 4TiO_2$ ($K_2Ti_4O_9$). Дифракционных максимумов, характерных для других соединений как в первом случае, так и во втором обнаружено не было. Отсюда следует вывод, что при гидротермальном синтезе волокнистый продукт может образовываться только при $n \geq 4$. Кроме того, было также однозначно установлено, что волокнистый продукт образуется только при 10 кратном избытке щелочи и молярном отношении $K_2O : TiO_2 \geq 2$.

На рис. 2 приведены фотографии структуры указанных продуктов, полученных при помощи электронного микроскопа и электронной дифракции.

Волокнистый кристаллический продукт, полученный в результате синтеза из 100 г $Ti(OH)_2O$ при концентрации щелочи 10 N, при заполнении реактора 40;

50; 60 %, при температурах 400–450 °С и продолжительности реакции 24 часа (сумма времени выдержки при ΔT и периода охлаждения до $T_{крH_2O}$) характеризуется показателем $n=6$, длиной волокна в нижней части 90–120 мкм, толщиной 0,1–0,4 мкм, $l/d=300-900$ (рис. 2, а). В верхней части реактора длина волокон составляла от 5000 мкм до 20000 мкм, диаметр волокон составлял 0,8–1 мкм, $l/d=5 \cdot 10^3-2 \cdot 10^4$ (рис. 2, б).

Анализ приведенных данных показывает, что кристаллы представляют собой блоки из тончайших монокристаллических фибрилл ($d=0,001-0,005$ мкм), спаянных между собой (рис. 2, в). Наличие на микродифракционной картине интенсивных рефлексов с линиями кикции (рис. 2, б) свидетельствует о совершенстве отдельных кристаллов, обрезающих текстуру (рис. 2, д). Толщинные контуры на электрограмме (рис. 2, д) кристалла позволяют считать, что он огранен.

На рис. 3 приведены данные по характеру изменения температуры в реакционной зоне в зависимости от режимов создания градиента температур. Кроме того, на каждом графике указаны скорости охлаждения до $T_{крH_2O}$.

В соответствие с указанными режимами по завершению процесса в целом получили различные картины распределения коротких и длинных волокон в реакторе и различный вклад длиноволокнистого продукта.

Так, при реакции режима охлаждения рис. 3, а при коэффициенте заполнения реактора 0,4–0,7 волокнистая масса составляла 95–98 %. В большинстве случаев эта масса имела спутано-волокнистую губку, отражающую форму реактора (рис. 4) и представляла собой упругий слой.

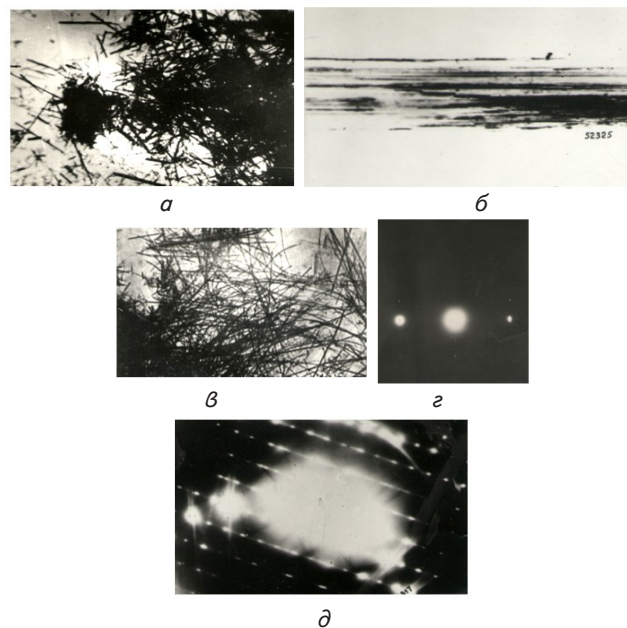


Рис. 2. Микрофотографии нитевидных кристаллов гексатитаната калия (НК ГТК): а – микрофотография образцов в нижней части реактора (X14000); б – микрофотография образцов в верхней части реактора (X12000); в – блочный кристалл толщиной 0,5 мкм; з – микродифракционная картина текстурированного кристалла толщиной 0,5 мкм; д – электрограмма блочного кристалла толщиной 0,5 мкм

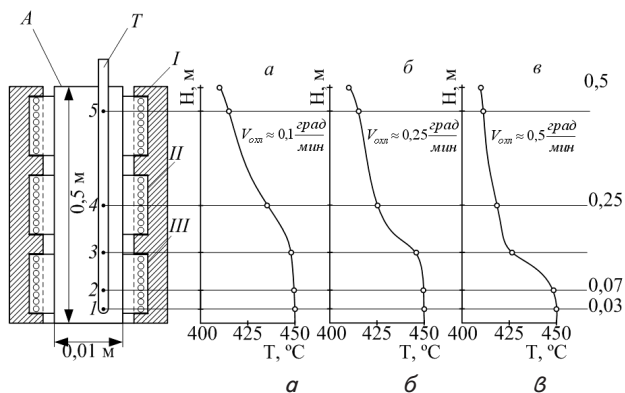


Рис. 3. Изменение температуры по высоте реактора при различных режимах достижения ΔT : I, II, III – секции нагревателей печи; а – отклонение I секция; б – отклонение I, II секции; в – отклонение I, II, III секции; Т – чехол термопары; • – точки замеров; А – автоклав; $V_{охл}$ – скорость охлаждения реактора до $T_{крH_2O}$ после выдержки при созданном ΔT

Под микроскопом видно, что волокна собраны в пучки или снопы, образуя радиально-лучистые агрегаты, которые прорастают между собой в спутано-волокнистую массу. По-видимому, в рассматриваемом случае наблюдается преимущественно спонтанная кристаллизация на множестве центров, то есть в реакторе образуется гетерополярная среда. В этой среде нейтрализация противоположных зарядов происходит повсеместно в объеме зоны пересыщения (верх реактора), обеспечивая появление многочисленных центров кристаллизации, что приводит к вискеризации, образованию множества центров «паразитов» и соответственно – образованию пучков «снопов», наблюдаемых на рис. 4 образований.



Рис. 4. Волокнистая масса при режиме а (рис. 3)

Режим охлаждения рис. 3, б при коэффициенте заполнения реактора 0,4–0,7 волокнистая масса составляла 92–94 %. В верхней части реактора волокнистая масса представляла собой волокна длиной 700–1000 мкм, диаметр волокон до 1 мкм, выход этих волокон по отношению к общей массе волокнистого продукта составлял 13–15 %. Морфология указанных нитевидных кристаллов представлена на рис. 5. Как

видно из рис. 5, образование является монокристаллом, который, по-видимому, образован в результате послойного роста, то есть рост кристаллов близок к кинетической области.

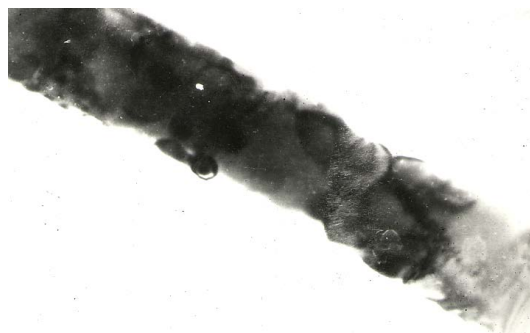


Рис. 5. Микросталлография нитевидных кристаллов $l=1000$ мкм, $d=0,8$ мкм

В нижней части реактора ≈ 85 % от общей массы волокон находится губчатая масса, которая легко диспергируется на отдельные волокна, размер которых находится в диапазоне 800–100 мкм, толщиной ≈ 1 мкм. В этой массе обнаружено ≈ 10 % кристаллов, имеющих каплеобразные утолщения, которые хорошо видно на рис. 6. Утолщения представляют собой мельчайшие шарики размером 0,1–0,2 мкм.

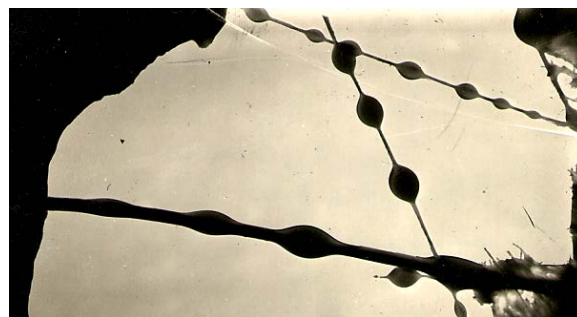


Рис. 6. Каплеобразные утолщения на микроволокнах $K_2Ti_6O_{13}$; X14000

Все волокна, как в верхней части реактора, так и в нижней на дифрактограммах имеют основные интенсивности линий $d = 6,42; 3,67; 2,97; 2,1$ Å характерные для $K_2Ti_6O_{13}$ и совпадают с длинами ASTM. Отмеченные обстоятельства (кислотообразование) свидетельствует о наличие эффекта Гиббса-Толмана, который заключается, как известно, в том, что давление насыщенного пара P над искривленной поверхностью выше, чем над плоской и выражается отношением

$$P = P_0 \exp(4v_{п-к} / kTd), \quad (10)$$

где P_0 – давление над плоской поверхностью; v – удельный объем; $a_{п-к}$ – удельная свободная энергия фазовой границы пар – конденсированная фаза; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура; d – диаметр кривизны.

Из формулы (10) следует, что пересыщение пара над искривленной поверхностью всегда ниже, чем над

плоской. При очень малом диаметре уса (кристалла) пересыщение становится равным нулю.

Согласно этому, зависимость скорости роста кристалла от диаметра должна иметь излом на кривых роста, то есть переход к диффузионной области. На рис. 7 представлены графики роста кристаллов в зависимости от диаметра.

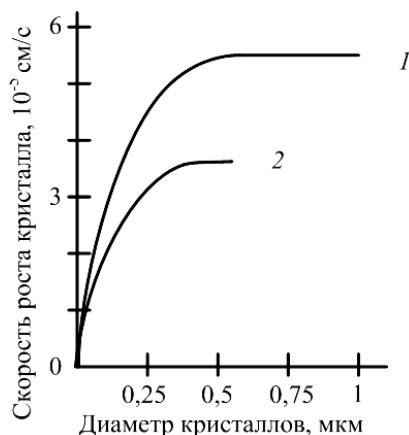


Рис. 7. Результаты кинетических экспериментов:
1 — верх реактора; 2 — низ реактора

Результаты, приведенные на рис. 7, показывают, что толстые усы растут гораздо быстрее тонких. Очевидно, что при любых пересыщениях скорость роста при достижении диаметра 0,5 мкм у коротких усов значительно меньше. Важным обстоятельством является то, что кинетические кривые «истекают» не из нуля, то есть существует некий критический размер, ниже которого рост усов не наблюдается и до излома кривая скорости роста кристалла имеет линейную зависимость. Согласно рис. 7, этот критический размер примерно равен 0,025 мкм, что в общем согласуется с теоретическими представлениями, рассмотренными выше. Причиной раскочки, то есть последовательного образования капель, является то, что широкий фронт кристаллизации переходит в более узкий моноэдрический фронт. Именно этим можно объяснить образование перетяжек между каплями.

Режим охлаждения (рис. 3, в) при коэффициенте наполнения реактора 0,4–0,7 показал, что волокнистая масса составляла 98–99 %, для длиноволокнистого продукта от общей массы – 32 %. Морфология длинных кристаллов соответствовала рис. 5. Как короткие кристаллы (низ реактора $l=120\text{--}150$ мкм, $d=0,1\text{--}0,2$ мкм), так и длинные кристаллы (верх реактора $l=5000\text{--}10000$ мкм, $d\approx 1$ мкм) соответствуют $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

На рис. 8 приведена зависимость выхода длиноволокнистого продукта от степени заполнения реактора щелочным раствором. Опыты проводили при

$T=400\text{--}450$ °С, концентрация щелочи – 10 N, продолжительность реакции 24 часа, режим охлаждения (рис. 3, в).

Как следует из рис. 1 и рис. 8 максимальный выход длиноволокнистого продукта в исследуемом процессе можно получить при степени заполнения 60 % и соответствующем давлении в реакторе 50 МПа.

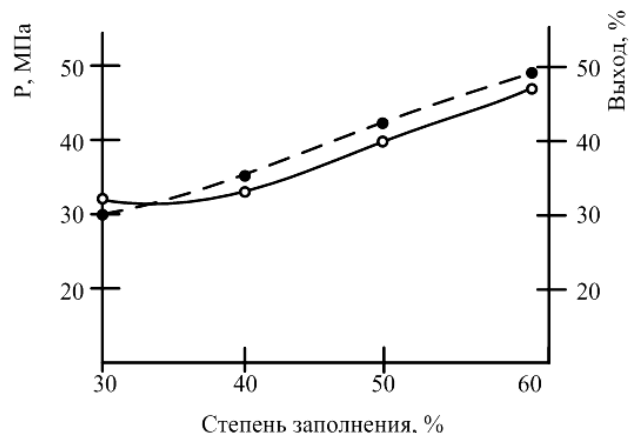


Рис. 8. Зависимость давления и выхода длинных волокон от степени заполнения реактора: ◦ — выход, %; • — давление, МПа

5. Выводы

В данной работе представлен анализ результатов получения титанатов щелочных металлов при помощи гидротермальных реакций, которые могут лечь в основу промышленного получения нитевидных кристаллов.

1. Результаты проведенных исследований подтверждают возможность синтеза нитевидных кристаллов титанатов калия в гидротермальных условиях с получением высококачественной волокнистой кристаллической структурой, соответствующей составу $\text{K}_2\text{O}\cdot 6\text{TiO}_2$.

2. В ходе экспериментов установлено, что максимальный выход длиноволокнистого продукта гидротермальным методом можно получить при степени заполнения реактора (автоклава) на 60 % и давлении 50 МПа.

3. Представленные результаты не противоречат теоретическим представлениям о процессе гидротермального синтеза, описанным в этой статье. Это позволяет считать, что представленные кинетические модели (5–9) могут использоваться для анализа процесса и выбора рациональных параметров синтеза кристаллов гексатитанатов калия.

Литература

1. А. с. 1101412 СССР, МКИ⁵ C01G23/00. Способ получения волокнистого титаната калия [Текст] / Остроушко В. И., Зайцев И. Д., Ткач Г. А., Шапорев В. П., Макогон А. Т., Лев М. Б., Тейшев Е. А., Люцарева Л. А. // (СССР). – № 3593657/23-26; заявл. 20.05.1983; опубл. 07.07.1984, Бюл. № 25.

2. Cooksey, D. S. The freeing of some continuous binary eafectic mixtures [Text] / D. S. Cooksey, D. Munson, M. P. Wilkinson, A. Hellowell // Philosophical Magazine. – 1964. – Vol. 10, Issue 107. – P. 745–769. doi:10.1080/14786436408225381
3. Toschew, S. Nichtstationare Keimbildung: Theorie and Experiment [Text] / S. Toschew, S. Gutzow // Krystal and technology. – 1972. – Vol. 7, Issue 1-3. – P. 43–73. doi:10.1002/crat.19720070108
4. Reeve, K. D. New mate-rials development at ANSTO [Text] / K. D. Reeve, D. S. Perera, W. S. Buykx, E. R. Vance // Mater. Austral. – 1990. – Vol. 22, Issue 8. – P. 16–17.
5. Cahn, J. W. Diffusion induced grain boundary migration [Text] / J. W. Cahn, J. D. Pan, R. W. Balluffi // Scr. Met. – 1979. – Vol. 13. – P. 503–509.
6. Balluffi, R. W. Mechanism for diffusion induced grain boundary in migration [Text] / R. W. Balluffi, J. W. Chan // Acta met. – 1981. – Vol. 29. – P. 493–500. doi:10.2172/5013063
7. Viter, V. Multiplicity of grain boundary structures: vacancies in boundaries and transformations of the boundary structure [Text] / V. Viter, J. Minonishy, A. J. Wang // J. Phys. – 1985. – Vol. 46, Issue C4. – P. 171–183. doi:10.1051/jphyscol:1985420
8. Мусаси, Ф. Синтез волокнистых щелочных титанатов при помощи гидротермальных реакций [Текст] / Ф. Мусаси, М. Кунтоми // Журнал «Когйо Кагаку», 1962. – Т. 65, № 11. – С. 1775–1779.
9. Кузнецов, В. А. Гидротермальный синтез рутила [Текст] / В. А. Кузнецов, В. В. Пантелеев // Кристаллография. 1965. – Т. 10 (3). – С. 663–667.
10. Икорникова, Н. Ю. Роль хлоридов при гидротермальном переносе при рудообразовании [Текст] / Н. Ю. Икорникова // Геология рудных месторождений. – 1962. – №5. – С. 610–612.
11. Шапоров, В. П. Физико-химические свойства нитевидных кристаллов $K_2Ti_6O_{13}$, синтезированных разными методами [Текст] / В. П. Шапоров // Изд. АН СССР. – 1992. – Т. 28, № 8. – С. 1045–1052.
12. Шапоров, В. П. Использование основных армирующих агентов для пластмасс и керамики [Текст] / В. П. Шапоров // Экология химической технологии и биотехнология. – 1992. – Т. 1. – С. 27–32.
13. Рыжов, Б. Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах [Текст] / Б. Н. Рыжов. – М.: Химия, 1981. – 356 с.
14. Малинин, С. Д. Гидротермальный процесс глазами физико-химика [Текст] / С. Д. Малинин // Природа. – 1984. – №10. – С. 21–25.
15. Калашников, Л. А. Физическая химия веществ при высоких давлениях [Текст] / Л. А. Калашников. – М.: Высшая школа, 1987. – 238 с.
16. Фиалков, Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом [Текст] / Ю. Я. Фиалков. – Л.: Химия, 1990. – 232 с.
17. Николаев, Л. А. Теоретическая химия [Текст] / Л. А. Николаев. – М.: Высшая школа, 1984. – 400 с.
18. Штенберг, А. А. О процессах кристаллизации в автоклавах [Текст] / А. А. Штенберг // Кристаллография. – 1962. – № 7. – С. 114.
19. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика. Т. IX: Статистическая физика. Ч. 2 [Текст] / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1979. – 700 с.
20. Лобачев, А. Н. Гидротермальный синтез кристаллов [Текст] / А. Н. Лобачев. – М.: Наука, 1968. – 216 с.
21. Тонков, Е. Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении [Текст] / Е. Ю. Тонков. – М.: Наука, 1983. – 250 с.
22. Жулин, В. М. Влияние высокого давления на реакции в жидкой фазе [Текст] / В. М. Жулин // Физическая химия. Современные проблемы (ежегодник). – М.: Химия, 1984. – 200 с.
23. Семенченко, В. К. О строении фаз в критической области [Текст] / В. К. Семенченко // Журнал физической химии. – 1952. – Т. 26, № 4. – С. 1337.
24. Аммер, С. А. Нитевидные кристаллы [Текст] / С. А. Аммер, В. С. Постников. – Воронеж: Воронежский политехнический институт, 1974. – 284 с.
25. Бреннер, С. Теория и практика выращивания кристаллов [Текст] / С. Бреннер; пер. с англ.; под ред. Д. Е. Темкина, Е. И. Гивиргизова. – М.: Металлургиздат, 1968. – 294 с.
26. Шапоров, В. П. Технологія неорганічних армуючи наповнювачів [Текст]: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.08 / В. П. Шапоров. – Харків, 1995 – 365 с.
27. Шапоров, В. П. О возможностях применения методов нанохимии для анализа и интенсификации химико-технологических процессов [Текст] / В. П. Шапоров, В. В. Себко // Вестник НТУ «ХПИ». – 2012. – № 61 (967). – С. 164–176.
28. Шапоров, В. П. Взаимодействие в системе НК $Y_2O_3 - BaO_2 - CuO$ в процессе твердофазной реакции [Текст]: тезисы докл. / В. П. Шапоров, И. В. Хитрова // VIII Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Ч. 1. – Саратов, 1992. – С. 58.
29. Овечкин, Е. К. Гидротермальный синтез волокнистого гексатитаната калия [Текст]: тр. I науч. конф. / Е. К. Овечкин // Нитивидные кристаллы и неферромагнитные пленки». – Воронеж: Воронежский политехнический институт, 1970. – С. 91–97.