

УДК 548.5

Шаповров В.П., Шестопапов А.В., Питак І.В.

**К ВОПРОСУ ОБ ОРГАНИЗАЦИИ ПОТОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОР-РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Введение.** Нитевидные кристаллы тугоплавких соединений – один из наиболее перспективных видов армирующих наполнителей для создания сверхпрочных и жаропрочных композиционных материалов на металлической, полимерной и керамической основе. Кроме того, указанные нитевидные кристаллы и композиции на их основе могут широко использоваться как теплоизоляционные и огнезащитные средства, а также как материалы для защиты от инфракрасного и лазерного излучения [1–4]. Основная причина этого – уникально высокая прочность, свойственная всем нитевидным кристаллам, связанная с высоким совершенством их структуры и поверхности. Высокая энергия межатомной связи, характерная для тугоплавких соединений, обуславливает большинство остальных наиболее ценных свойств кристаллов этих соединений при использовании их в качестве армирующего наполнителя. К выше отмеченным перспективным тугоплавким соединениям относятся гексатиты калия, оксиды титана, магния, алюминия, карбиды кремния и ряда других соединений. Для создания специальных материалов перспективными являются титанаты бария, кальция, стронция, а также высокотемпературные сверхпроводники на основе иттрия, висмута [5, 6]. Поисковые работы по производству нитевидных кристаллов и созданию композиционных материалов на их основе были начаты еще в 1960–1961 гг. Это направление актуально и интенсивно развивается в данный период [7, 8]. Несмотря на это, успехи в армировании нитевидными кристаллами указанных соединений значительно скромнее, особенно в отношении создания композиций на металлической и керамической основе. По мнению авторов [1–8] это объясняется недостаточным уровнем отработки методов и технологий выращивания нитевидных кристаллов к малым объемам их производства. В большинстве технологий, применяющихся для производства качественных нитевидных кристаллов указанных соединений, используется метод кристаллизации из раствор-расплавов [9–11]. Основным недостатком известного метода является крайне низкая производительность и получение кристаллов с прочностью менее 100 кг/мм<sup>2</sup>.

Судя по имеющимся данным, для всех наиболее разработанных процессов производительность примерно одинакова и составляет около 0,05–0,1 г/час на диаметр кубического объема рабочего пространства печи с учетом только времени ее работы в режиме роста. Практически это означает 150–200 кг кристаллов в году с печи примерным объемом ~ 1–2 м<sup>3</sup>. В связи с этим усилия, направленные на то, чтобы всеми возможными путями поднять производительность процессов выращивания, являются актуальным и перспективным направлением.

**Анализ литературных данных.** Результаты экспериментальных и теоретических исследований процессов по выращиванию нитевидных кристаллов из раствор-расплавов достаточно полно освещены в работах [9–16]. Согласно указанных работ в качестве растворителей предпочтительно используются расплавы: KCl-KF, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KF, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, KCl-NaCl, BaCuO<sub>2</sub>-CuO. В качестве растворимых веществ в расплаве растворителя используются: K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (n=1÷6); смесь TiCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub>, в которой доля TiCl<sub>3</sub> ~ 35 %; YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>; Bi<sub>2</sub>(Sr, Ca)<sub>3</sub>CuO<sub>8</sub>+Y и др.

При этом доля растворимого вещества, вводимая в раствор, в зависимости от типа вещества, не превышает 3–10 %<sub>мас.</sub> При больших концентрациях растворимого вещества происходит химическое взаимодействие между растворителем и растворенным веществом, как, например, это показано для систем KCl-TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>2</sub> в работе [11]. Было установлено, что при концентрациях Σ TiCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub> более 10 %<sub>мас.</sub> при продувке воздуха над слоем раствор-расплава образуются преимущественно в процессе кристаллизации игольчатые кристаллы K<sub>2</sub>TiCl<sub>n</sub> и K<sub>3</sub>TiCl<sub>6</sub> с окраской от густо-зеленого до желтовато-салатного цвета с показателем преломления 1,5÷1,78.

Согласно [9–16] технологический процесс получения нитевидных кристаллов включает следующие операции:

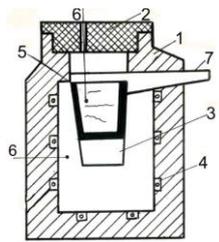
- **Подготовка растворителя** (смешение необходимых компонентов, активационный помол преимущественно в виброударных агрегатах и/или гомогенизация и активация смеси при больших сдвиговых усилиях – двухшнековые реакторы-смесители). Такая обработка растворителя позволяет снизить температуру его плавления на 50–80 °С;
- **Подготовка шихты.** Под шихтой подразумевается растворимое вещество или смесь компонентов, из которых при температуре растворителя может образоваться растворимое вещество. Подготовка шихты

аналогічна методу підготовки розчинителя, що інтенсифікує процес розчинителя шихти в расплаве;

- **Получение реакционной смеси** (смешение растворителя и шихты в необходимых соотношениях и гомогенизация смеси, загрузка готовой смеси в реактор);
- **Проведение технологического процесса** выращивания кристаллов в реакторе (нагрев готовой смеси до температуры  $800 \div 1200$  °С); выдержка расплава при указанных температурах с целью гомогенизации расплава и образования субмикроструктурных образований («включений»), которые до наступления видимой кристаллизации находятся в кинетическом равновесии с раствором (нестабильное состояние);
- **Проведение процесса кристаллизации**. Создание в реакторе по высоте раствор-расплав за счет регулировки температур и/или одновременного обдувания поверхности расплава ламинарным потоком газа перепада температур  $20 \div 200$  °С. В зависимости от типа шихты в качестве газа используется воздух, водяной пар, кислород, газ, содержащий кислород (воздух), и компонент, из которого в результате химического взаимодействия образуется оксид, восстановительный или инертный газ. После создания перепада температур при исключении вынужденной и подавлении свободной (гравитационной) конвекции в слое расплава в течение 1–1,8 часа осуществляется процесс роста нитевидных кристаллов, основная масса которых накапливается в приповерхностном более холодном объеме расплава в виде слоя толщиной до 25–30 мм. В указанном слое накапливается до 95 %<sub>мас.</sub> закристаллизованного вещества. После завершения процесса слой образовавшихся нитевидных кристаллов снимается с поверхности расплава или при медленном охлаждении закристаллизовывается вся масса в растворе.
- **Выделение целевого продукта** (нитевидных кристаллов из затвердевшего расплава (солевой матрицы). Губчатая масса нитевидных кристаллов, снятая с поверхности расплава, насыщена затвердевшей солевой матрицей. Выделение кристаллов осуществляется обработкой губчатой массы в течение до 70 часов горячей дистиллированной или обессоленной водой при  $T/J=1/(50 \div 100)$  в присутствии острого пара до полной отмывки от ионов растворителя. Влажные волокна сушатся в течение 10–25 часов при температуре 150 °С до остаточной влажности 0,1–0,2 %, классифицируются с выделением необходимых размеров по длине и соотношения длины к их диаметру. Выход продукционной фракции, как правило, не превышает 40–45 %<sub>мас.</sub> от полученных кристаллов. В случае кристаллизации всей массы расплава в реакторе масса извлекается, дробится и далее обрабатывается, как указано выше. При этом выход продукционной фракции уменьшается до 30 % за счет процесса дробления закристаллизованной массы.

• **Технологический процесс** предусматривает дополнительные операции: утилизацию и очистку газовых выбросов; утилизацию стоков после операции выделения кристаллов методом выпаривания с возвратом твердой солевой матрицы на подготовку растворителя; утилизацию некондиционного продукта.

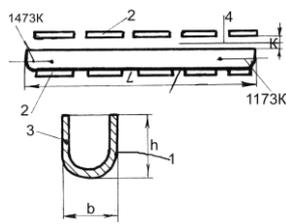
Основные операции по проведению технологического процесса выращивания нитевидных кристаллов осуществляется в реакторе-печи. Наиболее широко распространены реакторы периодического действия, принципиальные схемы которых приведены на рис. 1, 2 [9–16].



1 – кладка печи; 2 – крышка печи; 3 – стальной стакан со сливом; 4 – электроспираль; 5 – платиновый тигель; 6 – термомпары; 7 – подача газа и слив расплава

Термодиффузия по высоте тигля  $\Delta T = 5-20$  К

Платиновый тигель  
d = 280 мм  
H = 310 мм

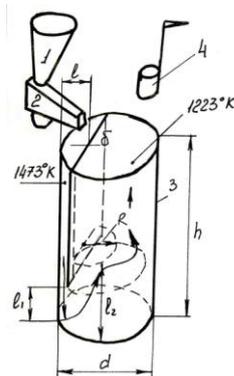


Термодиффузия  $\Delta T = 300$  К

L= 280 см  
h= 310 см  
b=20 см  
k=3÷10 см

Рисунок 1, 2 – Принципиальные схемы реакторов периодического действия для выращивания кристаллов (опытно-промышленные образцы)

Имеются сведения о возможности организации процесса в реакторах полупериодического и непрерывного действия [9-16], принципиальные схемы лабораторных реакторов приведены на рисунке 3, 4.

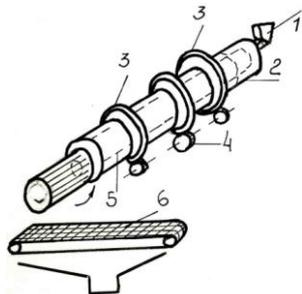


Термодиффузия  
 $\Delta T = 300\text{K}$

$d = 15,26 \text{ мм}$   
 $h = 25 \text{ мм}$   
 $\delta = 20 \text{ см}$   
 $l = 3 \text{ см}$   
 $l_1 = 5 \text{ см}$   
 $l_2 = 10 \text{ см}$   
 $R = 7,5 \text{ см}$

1 – бункер шихты; 2 – вибропитатель; 3 – реактор (графит, платина); 4 – устройство для съема кристаллов (платина)

Рисунок 3 – Принципиальная схема реактора полупериодического действия для выращивания кристаллов



Термодиффузия  
 $\Delta T = 300\text{K}$

$d_p = 50 \text{ см}$   
 $H_p = 250 \text{ см}$

1 – питатель шихты; 2 – корпус печи; 3 – опорные ролики;  
 4 – привод; 5 – реакционная камера (корунд, алунд, платина, окись циркония); 6 – подвижная ленточная сетка

Рисунок 4 – Принципиальная схема реактора непрерывного действия для выращивания кристаллов

Анализ приведенных конструкций реакторов и условий протекания процесса в них [9–16] позволяют сделать вывод о том, что наиболее перспективной конструкцией для организации поточного процесса выращивания нитевидных кристаллов из раствор-расплава по замкнутому циклу является реактор, представленный на рисунке 3. Этот вывод можно обосновать, исходя из требований создания регулируемого температурного перепада по высоте слоя раствор-расплава при одновременном исключении вынужденной конвекции и переноса кристаллизующего вещества в зону кристаллизации, в основном за счет термодиффузии.

**Постановка задачи.** Несмотря на достаточно большой объем публикаций, освещающих технологические приемы и аппаратное оформление процесса выращивания нитевидных кристаллов из раствор-расплавов, данные о механизме и кинетике переноса растворенного вещества в зону кристаллизации, о методах расчета и управления этими процессами отсутствуют. Отсутствие этой информации и модельных представлений о процессах термодиффузии в рассматриваемых системах не позволяет создать реактор непрерывного действия и, соответственно, поточную технологическую схему процесса.

В данной публикации, используя известные литературные данные, также результаты собственных исследований [11–16, 17–20] представлены новый технологический процесс, конструкция реактора, а также модельные представления о процессе, протекающем в реакторе.

**Основные результаты.** Цель, которая ставилась при выполнении исследований в работах [11–16, 17–20], может быть сформулирована следующим образом: упрощение процесса выращивания и выделения нитевидных кристаллов в сравнении с известными способами; создание поточного процесса и повышение производительности реакторной установки; увеличение выхода однородных кристаллов по геометрическим размерам и снижение количества некондиционного продукта; повышение прочности кристал-

лов; уменьшение объема сточных вод. Согласно [11–16, 17–20] поставленная цель достигнута в результате того, что процесс осуществляют в реакторе, имеющем четыре реакционно-температурных зоны. В первую зону в расплав солевой матрицы, имеющей температуру по высоте зоны (1100÷1200) до (1000÷1100) °С ( $\Delta T \sim 160$  °С), дозируется гранулированная шихта. В качестве шихты, в зависимости от типа получаемых кристаллов, могут быть использованы:  $K_2Ti_6O_{13}$ ;  $TiO_2$ ;  $YBa_2Cu_3O_x$ ;  $Bi_2(Sr, Ca)Cu_2O_{8+y}$ ;  $BaTiO_3$ , то есть вещества, которые должны быть подвергнуты перекристаллизации. Дозировка осуществляется таким образом, чтобы в конце I зоны образовался слабый раствор компонента в солевой матрице (<3 %). В качестве шихты могут быть использованы: смесь  $TiCl_2$  и  $TiCl_3$  (доля  $TiCl_3$  от  $\Sigma TiCl_2, TiCl_3$  – 30 %);  $MgC_{12}nH_2O$ ; смесь  $K_2CO_3-TiO_2$ , то есть компоненты шихты, из которых образуются в расплаве солевой матрицы соединения  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $K_2Ti_6O_{13}$  и, соответственно, в конце I зоны растворы этих компонентов в матрице. Для интенсификации процессов растворения, а также проведение химического взаимодействия между компонентами шихты в среднюю часть I зоны подается в виде струй реакционный газ. Если компоненты шихты содержат указанные хлориды Ti и Mg, то подается воздух или чистый кислород в количестве, обеспечивающем протекание химического взаимодействия по стехиометрии и соответственно отдувки газообразных продуктов реакции. Отходящие газы из I зоны подаются на очистку в абсорбер. По высоте I зоны установлены дырчатые перегородки под углом 30° к горизонтали, которые не доходят до противоположной стенки сосуда I зоны настолько, чтобы пропускать гранулы шихты, замедлять их скорость движения и предотвращать образование волн при переходе к II зоне, а также сетка, перекрывающая все сечение зоны.

Указанные технические приемы подавления вынужденной конвекции в расплаве и волнообразовании не противоречат известным приемам [21–23].

II зона – трубопроводная, соединяющая I и III зоны. В этой зоне от входа в нее до выхода (входа в III зону) температура изменяется от (1000÷1100) до (975÷1000) °С, и по длине зоны установлены сетчатые перегородки, которые исключают вихреобразование и появление волн.

III зона, как установлено экспериментально [11–16, 17–20], по поперечному сечению должна быть как минимум в 2 раза больше поперечного сечения I зоны. Наиболее рациональным является значение  $F_{III}/F_I \approx 3$ , где F соответственно поперечные сечения зон. В III зоне посредством секционных электронагревателей и обдувом поверхности расплава ламинарным потоком газа поддерживается разность температур по высоте расплава от входа в III зону до поверхности расплава от (975÷1000) до (900÷950) °С. Наиболее реальным соотношением размеров III зоны при промышленном производстве является: высота  $H \approx 80–200$  см, длина  $L = (0,8 \div 2,5)$  м, ширина  $B \approx (0,6 \div 0,8)$  м. Эти размеры экспериментально установлены [1–20], исходя из условий возможно точной регулировки температур и их перепадов ( $\Delta T$ ), а также минимальной инерции системы при изменении ее параметров. Для подавления распространения вихрей, образование которых неизбежно наблюдается у стенок внутри зоны, вблизи стенок установлены ситчатые экраны на расстоянии S, которые согласно [17–20] определяется по эмпирической формуле:

$$S_{opt} = 0,03[H / \Delta T_1^{0,25}], \quad (1)$$

где  $\Delta T_1$  – средняя разность температур между стенкой III зоны и средней температурой в центре зоны; 0,03 – эмпирический коэффициент;  $S_{opt}$  – расстояние, на котором целесообразно устанавливать экраны.

Во всех случаях [11–16, 17–20] нитевидные кристаллы в процессе роста накапливаются в приповерхностном более холодном слое III зоны. В зависимости от  $\Delta T$  по высоте H и концентрации раствора время накопления кристаллов длится от 15 до 120 минут, а толщина слоя плава, содержащего кристаллы, не превышает 2,5÷5 см.

Учитывая вышеотмеченные конфигурации, конструктивные размеры III зоны и описанные температурные режимы в ней, можно в III зоне рассматривать процесс неравновесной кристаллизации переохлажденного раствор-расплава в тонком межфазном слое между твердой и жидкой фазами. Как известно [24–25], математически такой процесс может описываться гиперболическим уравнением теплопроводности:

$$B(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \tau_r \frac{\partial^2 \theta}{\partial \tau^2} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + R(\theta), \quad (2)$$

где  $\theta$ ,  $y$ ,  $\tau$ ,  $\tau_r$  – безразмерная температура, координата, время и период релаксации соответственно.

Безразмерная скорость тепловыделения при кристаллизации  $R(\theta)$  описывается формулой:

$$R(\theta) = K(1 - \theta)^n \exp\left(-\frac{u}{A + (1 - A)\theta}\right); \quad (3)$$

при ( $R > 0$ )

Граничные условия:

$$\begin{aligned} \tau = 0; \theta = \theta_H; \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = V_H (\theta_H < 1, V_H < 0) \\ \tau > 0; \theta|_{y=0} = \theta_0; \theta|_{y=1} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Подвод кристаллического компонента (растворенного вещества) к указанному межфазному слою осуществляется за счет термодиффузии, то есть необходимо рассматривать задачу о переносе теплоты и вещества при термодиффузии в ограниченном пространстве [26]. В этом случае диффузионный молярный поток кристаллизуемого вещества описывается уравнением [27]:

$$J_1 = -D \Sigma C \left( \text{grad} \cdot x_1 + \frac{k_T}{T} \text{grad} T \right), \quad (5)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $C$  – молярная концентрация;  $x_1$  – молярная доля кристаллизационного вещества;  $T$  – термодинамическая температура;  $k_T$  – коэффициент переноса.

Последний определяется из соотношения [27]:

$$k_T = x_1 \cdot x_2 \cdot \frac{M_1 - M_2}{M_1 x_1 + M_2 x_2} \cdot (2 - m), \quad (6)$$

где  $x_1, x_2$  – молярные доли кристаллизуемого вещества в объеме при  $y=0$  и на поверхности раствор-расплава при

$$y = H_{p-p} - \delta,$$

где  $\delta$  – толщина закристаллизованного слоя,  $m \approx 0,6 \div 1$ .

Если принять допущения о том, что раствор-расплава есть сплошной средой, однородной и несжимаемой, а также пренебречь влиянием теплопроводности стенок реактора III зоны и принять, что в процессе охлаждения незакристаллизовавшегося вещества в жидкости отсутствует свободная (гравитационная) конвекция, то из условия возникновения и устойчивого существования возможно определить максимальную величину  $\delta$  по следующей зависимости:

$$\delta_{\max} = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{R_{\text{акр}} \cdot \nu_a}{g \cdot \beta \cdot \Delta T}}, \quad (7)$$

где  $R_{\text{акр}}$  – критерий Релея ( $R_{\text{акр}} = Cr \cdot Pr = \frac{g l^3}{\alpha \nu} \beta \Delta T$ ), при котором возникает свободная конвекция  $R_{\text{акр}} = 1700$  [26];  $\nu$  – кинематическая вязкость раствор-расплава;  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности;  $\beta$  – температурный коэффициент объемного расширения;  $\Delta T$  – перепад температур.

Расчет величины  $\delta_{\max}$  по уравнению (7), как показано в [17–20], при принятых перепадах температур по высоте слоя раствор-расплава ( $H$ ), находится в пределах 2,0...3,0 см. В наблюдаемых экспериментах [17–20] толщина слоя, как отмечено выше, составляет 2,5...5 см, поэтому при расчете  $\frac{\partial T}{\partial H}$  необходимо учитывать влияние свободной конвекции путем введения эквивалентного коэффициента теплопроводности  $\lambda_{\text{эк}} = \lambda \cdot \epsilon_k$ , где  $\epsilon_k = f(Ra)$  – коэффициент конвекции. Величина  $\epsilon_k$  для рассматриваемого случая примерно равна  $\approx 1,1 \div 1,2$  [26].

Таким образом, диффузионный молярный поток межфазной поверхности, то есть к зоне кристаллизации можно определить, зная распределение температур, как по высоте слоя, так и по поперечным поверхностям (срезах по высоте). Указанное распределение температур, как следует из (5), определяет и интенсивность (скорость) переноса кристаллизующего вещества.

Описанные процессы теплопереноса носят явно выраженный многомерный характер, в связи с этим для исследования процессов теплопереноса в III зоне необходимо решение задачи Стефана в двух – и трехмерной постановке с граничными условиями третьего рода, зависящими от координат и времени. Дифференциальное уравнение теплопроводности в декартовых координатах для исследуемого случая записывается в следующем виде:

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \cdot \left( \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) = C(T) \rho(T) \frac{\partial T}{\partial \tau};$$

или

$$\frac{d\lambda}{dT} \sum_{k=1}^3 \left( \frac{\partial T}{\partial x_k} \right)^2 + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2 T}{\partial x_k^2} = C(T) \rho(T) \frac{\partial T}{\partial \tau}. \tag{8}$$

Краевые условия задачи:

$$\begin{aligned} \tau = 0; T = T_o; T_f = T_{fo}; \\ \tau > 0; x_k = L_k; \alpha_k [T(L_k, \tau) - T_p(\tau)] = -\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x_k}; \\ \tau > 0; x_k = 0; \frac{\partial T}{\partial x_k} = 0, \end{aligned} \tag{9}$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $C$  – теплоемкость;  $\rho$  – плотность раствор-расплава;  $T_f$  – температура внешней среды.

Рассматриваемая область представляет собой часть объема контейнера, ограниченную его стенками и плоскостями симметрии  $x_k = 0$ , совпадающими с координатными плоскостями.

Теплофизические параметры охлаждаемого материала считаются явно нелинейно зависящими от температуры. Основная нелинейность в изменениях  $\lambda$  и  $C$  имеет место на участке фазового перехода [24–25] могут удовлетворительно аппроксимироваться соотношениями:

$$C\rho(T) = B_1 \frac{\frac{\pi}{2} \pm \arctg [D(T - T_m)]}{[D(T - T_m)]^2} + B_2 \arctg [D(T - T_m)] + B_3 [D(T - T_m)] + B_4; \tag{10}$$

$$\lambda_{(T)} = A_1 \arctg [D(T - T_m)] + A_2 [D(T - T_m)] + A_3 [D(T - T_m)] + A_4. \tag{11}$$

Приведенные соотношения описывают изменение  $C\rho$  и  $\lambda$  в указанном диапазоне температур вне зависимости от фазового состояния вещества. Зависимость  $C\rho(\tau)$  включает в себя величину скрытого тепла фазового перехода и удовлетворяет требованиям, сформулированным [28]. В (10, 11):  $A_{1-4}$ ,  $B_{1-4}$ ,  $D$  – коэффициенты аппроксимации;  $T_m$  – максимальная температура тепловыделения.

Ввиду нелинейности уравнений (8–10) решение задачи находится по методу конечных разностей на равномерных прямоугольных сетках, который разработан [25].

Суть указанной схемы заключается в том, что на последовательных временных шагах расчет ведется попеременно, то по явной, то по неявной формулам, причем для соседних узлов сетки расчет ведется по различным формулам. Известно, что данная схема является абсолютно устойчивой и имеет порядок аппроксимации  $E = D(\tau, h^2)$ .

Поскольку схема классики аппроксимирует условие  $\frac{\partial^2 T}{\partial \tau^2} = 0$ , которое вы-

полняется либо при малых временных шагах, либо при малых значениях числа  $Bi_s = \frac{\alpha_k h_k}{\lambda_{(T)}}$ , необходимо

повысить точность рассматриваемой схемы расчета. Так как погрешность в базовой схеме «классики» возникает на этапах явного расчета, то для этого этапа используем соотношения устойчивой схемы Дюфорта-Франкела [29], для которой необходимо выполнение условия  $\frac{\Delta\tau}{h_{\min}} \rightarrow 0$  или, что тоже самое,

$$\frac{h_{\min}}{\Delta\tau} \rightarrow \infty.$$

С учетом вышесказанного, основные расчетные зависимости конечно-разностного расчета уравнений (8–9) (принимая во внимание соотношения разностной схемы) имеет следующий вид.

Для явного этапа расчета:

$$\int_{T_{i,k}^{n-1}}^{T_{i,k}^n} \frac{C_p dT}{\lambda \Delta\tau} = \sum_{k=1}^3 \frac{d\lambda(T_{i,k}^n)}{dT} \left[ (1-S_1) \frac{\alpha_k^n}{\lambda(T_{i,k}^n)} (T_F^n - T_{i,k}^n) + (S_1 - S_2) T_{i,k+1}^n \right]^2 + \sum_{k=1}^3 \frac{\lambda(T_{i,k}^n)}{h_k} \left[ \frac{T_{i,k+1}^n - 0,5(T_{i,k}^{n+1} - T_{i,k}^{n-1})}{h_k} \right] (S_1 + S_2) + \frac{2\alpha_k^n}{\lambda(T_{i,k}^n)} \left( T_F^n - \frac{T_{i,k}^{n+1} + T_{i,k}^{n-1}}{2} \right) (1-S_1) + (2-S_1-S_2) \frac{0,5(T_{i,k}^{n+1} + T_{i,k}^{n-1}) - T_{i,k}^n}{h_{i,k}}. \quad (12)$$

Для неявного этапа расчета:

$$\int_{T_{i,k}^{n-1}}^{T_{i,k}^n} \frac{C_p \Delta T}{\Delta\tau} = \sum_{k=1}^3 \frac{d\lambda(T_{i,k}^{n+1})}{dT} \left[ (1-S_1) \frac{\alpha_k^{n+1}}{\lambda(T_{i,k}^{n+1})} (T_F^{n+1} - T_{i,k}^{n+1}) + (S_1 - S_2) \frac{T_{i,k+1}^{n+1} - T_{i,k-1}^{n+1}}{2h_k} \right]^2 + \sum_{k=1}^3 \frac{\lambda(T_{i,k}^{n+1})}{h_k} \left[ \frac{T_{i,k+1}^{n+1} - T_{i,k}^{n+1}}{h_k} \right] (S_1 + S_2) + \frac{2\alpha_k^{n+1}}{\lambda(T_{i,k}^{n+1})} (T_F^{n+1} - T_{i,k}^{n+1}) (1-S_1) - (2-S_1-S_2) \frac{(T_{i,k}^{n+1} - T_{i,k+1}^{n+1})}{h_{i,k}}. \quad (13)$$

Здесь  $S_1, S_2$  – коэффициенты местоположения узла сетки, равные

$$S_1 = \begin{cases} 1 - \text{во внутренних узлах сетки} \\ 0 - \text{на внешней границе,} \end{cases}$$

$$S_2 = \begin{cases} 1 - \text{на границе} \\ 0 - \text{во внутренних узлах сетки} \end{cases}$$

$h_k$  – шаг.

При расчете по уравнениям (12), (13) искомая температура  $T_{i,k}^{n+1}$  определяется как корень нелинейного уравнения. Определение корней уравнений (12), (13) производим методом скорейшего спуска. Приведенный метод расчета процесса охлаждения отличается от известных методов следующим важным свойством: положение границы фазового перехода, определяемое по условиям  $T_{гр} = T_m$ , находится по уже рассчитанному полю температур и позволяет выбрать величины  $H, L, V$  для заданного объема реактора (требуемой производительности). Реализация программ расчета для систем  $-KF-TiO_2-K_2CO_3, KCl-NaCl-MsCl_2+\text{воздух}, KCl-NaCl-\Sigma TiCl_2, TiCl_3 - \text{воздух}$  позволили построить для каждой системы диаграммы, отражающие зависимость эффективной объемной теплоемкости ( $C_p$ ) и теплопроводности ( $\lambda$ ) от температуры процесса.

Следует отметить, что результаты, приведенные на диаграммах [17–20], не противоречат эксперимен-

тальним даним, приведені також і [17-20]. Такі параметри, як  $T_m$ ,  $T_F$ ,  $T_\infty$ ,  $\delta_{сл.ж.}$ ,  $N_{сп.р.}$ ,  $\rho_p$ , практично не відрізняються від установлених експериментально, абсолютні розходження розрахунку з експериментом не перевищують 10 %.

Найбільше суттєвим є те, що якщо порівняти швидкість зміни температури по висоті шару, отриману в результаті розрахунку за тепловою моделлю, з даними кінетичної моделі (5) і експерименту [17–20], то результати також дуже близькі між собою. В тому числі теплова модель передбачає і цілесобразність ступінчастого охолодження в разі, якщо не передбачено зняття кристалів з поверхні розплаву, а передбачено кристалізація всієї солевої матриці.

Сравниваючи величини  $N_{(L)}$  і маючи в виду постановку задачі про розробку універсального реактора для проведення розглянутих процесів, було прийнято рішення про створення конструкції реактора використовувати значення  $N_{(L)(max)}$  і  $N_{(L)min}$ .

Таким чином, на основі представлених вище математичних залежностей (2–13) можна проводити аналіз основних процесів, протікаючих в головній III зоні і проводити розрахунки, в результаті яких для заданої продуктивності можна визначити основні розміри III зони.

Виходячи з технологічного процесу визначено [17–20], що для виконання поточного процесу, підвищення якості кристалів, збільшення виходу кондиційного продукту і зменшення кількості стічних вод при виділенні кристалів, найбільш цілесобразно виробляти зняття кристалів з поверхні розчину-розплаву. Зняті кристали з певної частини солевої матриці подаються в нутч-фільтр («корзиночна центрифуга»), який після зняття кристалів і солевої матриці герметизуються і знята маса піддається вакуумній обробці. Знята маса має, як правило, температуру, що відповідає 0,8–0,9 температури на поверхні розчину-розплаву III зони, тобто  $\sim 750\text{--}800^\circ\text{C}$ . Давлення в фільтрі підтримується на рівні (0,001–0,08) МПа. При вакуумній обробці з поверхні кристалів і всієї маси відбувається висхідна компонентів солевої матриці. Як встановлено [17–20], швидкість висхідності визначається залежністю:

$$U = \pi r D \ln \frac{P - P_0}{P - P_H} \quad (14)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії компонентів солей матриці;  $P$  – робоче тиск в фільтрі;  $P_0$  – парціальне тиск розчинника над кристалом;  $P_H$  – тиск насичених парів розчинника при температурі дисоціації. Величина  $P_H$  розраховується за формулою:

$$P_H = P_{но} \left( 1 + \frac{2M\sigma}{rRT_D\alpha} \right) \quad (15)$$

де  $P_{но}$  – тиск парів розчинника при  $T_D$  над плоскою поверхнею тонкого шару розчинника молекулярною масою  $M$  і щільністю  $\alpha$ ;  $P_H$  – тиск над плівкою цього речовини товщиною  $r$ ;  $R$  – універсальна газова стала;  $\sigma$  – поверхневе натягнення.

При дослідженнях [17–20] встановлено, що  $r \approx 10^{-4} \div 10^{-6}$  см,  $M \approx 7 \cdot 10^6$  г, товстий шар 3–4 см  $d = 1,448$  г / дм<sup>3</sup>,  $\sigma_{970^\circ\text{C}} \approx 85,7 \cdot 10^{-3}$  Н / м,  $D_{ст} \approx 0,536 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup> / с. Обробка під вакуумом в часі 100–170 хвилин дозволяє видалити до 92 % мас солей матриці. Решта молекул розчинника ефективно видалені після вакуумної гонки потоком реакційного газу, об'ємний витрата якого відповідає співвідношенню:

$$V_G = V_k \cdot (3 \div 5) \quad (16)$$

де  $V_G$  – об'ємний витрата газу;  $V_k$  – об'єм маси кристалів в фільтрі; (3 ÷ 5) – емпіричний коефіцієнт.

Тривалість обробки потоком газу  $\sim 200$  хвилин. Встановлено [17–20], що в результаті такої обробки знятих з поверхні розплаву нитевидних кристалів, відбувається «лікування» дефектів кристалів як на поверхні, так і в об'ємі. Показано, що зникають дефекти дислокації і упаковки, зникає шероховатість поверхні кристалів.

Всі вище відзначені приводить до того, що різко зменшується вологість кристалів і при клас-

сификации увеличивается выход кондиционного продукта  $\approx 20\%$ . После «лечения» дефектов кристаллы приобретают более высокую прочность на разрыв, которая возрастает по сравнению с известными технологиями производства в 1,5–2 раза. Так, например, показано [17–20], что прочность нитевидных кристаллов  $\text{MgO}$   $l/d=500$ ,  $d=1\div 2$  мкм возрастает от значения  $45\div 50$  кг/мм<sup>2</sup> (без обработки) до  $100\text{--}130$  кг/мм<sup>2</sup> (после обработки). Аналогичное увеличение прочности кристаллов наблюдалось и для других веществ. Особенно такая обработка снятых с поверхности расплава нитевидных кристаллов важна для получения кристаллов сверхпроводников. При этом в качестве реакционного газа используется чистый кислород. В работах [17–20] было показано, что при реализации процесса выращивания нитевидных кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ , с использованием четырех температурных зон, были получены нитевидные кристаллы пластинчатого типа со средними размерами  $l=2000$  мкм,  $h=20$  мкм,  $d=20$  мкм, имеющие гладкую поверхность, без гофрировки. Прочность кристаллов на разрыв составляла  $90\div 105$  кг/мм<sup>2</sup>, сверхпроводимость наблюдается при критической температуре 98 К, переход осуществлялся в интервале  $\Delta T=(2\div 4)\text{K}$ .

Реализация технологического процесса выращивания нитевидных кристаллов из раствор-расплава с использованием четырех температурных зон может быть реализована в реакторе, принципиальная конструкция которого приведена на рисунке 5, 6, 7. Подробное описание технологического процесса с использованием четырех зон сделано выше. Здесь отметим следующее: опытно-промышленный реактор имел в III зоне  $H_{p-p}=120$  см,  $L=95$  см,  $B=75$  см,  $F_{III}$  (площадь поперечного сечения) =  $7125$  см<sup>2</sup>, I-зона представляла собой цилиндрическую емкость в поперечном сечении  $2850$  см<sup>2</sup> ( $D_1=62$  см), высота емкости  $H_1=180$  см, высота корпуса III зоны – 180 см.

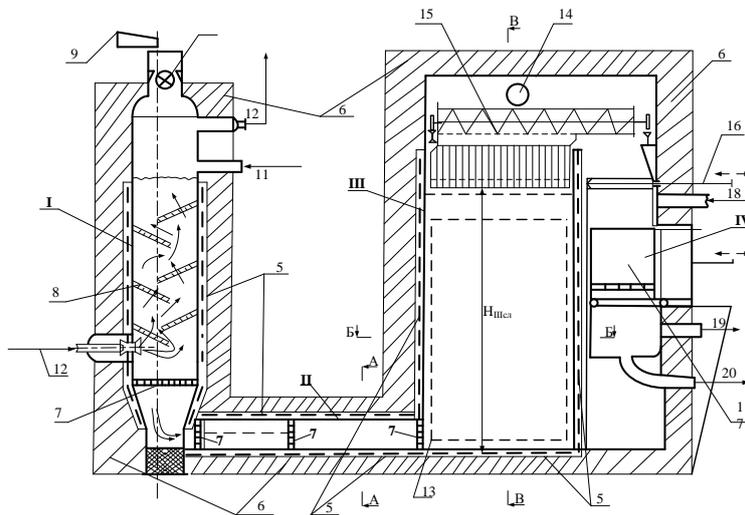


Рисунок 5 – Устройство для выращивания нитевидных кристаллов из раствор-расплава

I – зона получения нестабильного раствора кристаллизующего вещества в расплаве солевой матрицы; II – трубопроводная зона, соединяющая зоны I и III; III – ростовая зона; IV – зона выделения кристаллов и отделение солевой матрицы и «лечение дефектов»; 5 – секционные электронагреватели, обеспечивающие регулируемое изменение температуры по секциям; 6 – теплоизоляция; 7 – платиновые ситчатые перегородки, с ячейкой 2–3 мм; 8 – наклонные перфорированные перегородки, установленные к горизонту под углом 30°; 9 – вибродозирующее устройство компонентов шихты (гранул) в реактор, заполненный расплавом солевой матрицы; 10 – дозирующий затвор; 11 – штуцер для ввода расплава солевой матрицы при запуске раствора; 12 – штуцера ввода и вывода реакционных газов; 13 – ситчатые платиновые экраны в зоне роста III; 14 – трубопровод подачи реакционного газа; 15 – устройство для съема нитевидных кристаллов; 16 – шибер для приема кристаллов в зону IV и ее герметизации; 17 – корзиночный фильтр; 18 – штуцер для подачи реакционного газа и создания вакуума; 19 – штуцер для отвода реакционного газа; 20 – штуцер для отвода плава солевой матрицы в емкости для сбора

Корпуса I, II, III зоны в области контакта с раствор-расплавом выполнены из высокоогнеупорного корунда в виде туфелей, которые устанавливаются в сварной каркас, состоящий из внутреннего и наружного каркаса. Футеровка (теплоизоляция) корпуса выполнена в два слоя: внутренний легковес высокоглиноземистый, наружный – ультралегковес.

Нагреватели – силитовые стержни, расположенные горизонтальными рядами по длине корпусов реактора. В каждом корпусе реактора в первом слое изоляции расположены нагреватели, разбитые на 3 зоны и в каждой зоне соединены параллельно. Зона от зоны отделена перегородками из шамота высоко-

глиноземистого. Температура каждой зоны нагревателей контролируется отдельной термопарой. Вокруг наружного каркаса корпусов расположен фальш-кожух.

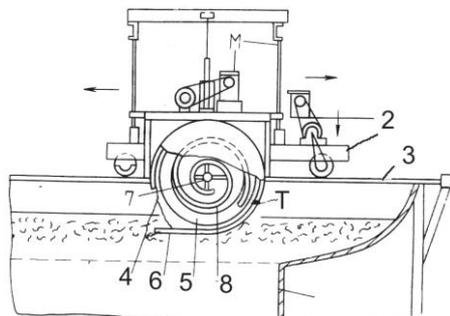


Рисунок 6 – Устройство для съема нитевидны кристаллов

1 – корпус реактора III зоны; 2 – мостовая тележка; 3 – рельсы; 4 – цилиндрический корпус шнека закрытый по торцам; 5 – многозаходный шнек, приводимый во вращение мотор-редуктором М; 6 – отбортованный обечайки корпуса шнека до точки Т, выполненный из крупноячеистой толстой платиновой сетки; 7 – вал шнека; 8 – черпаковая улитка

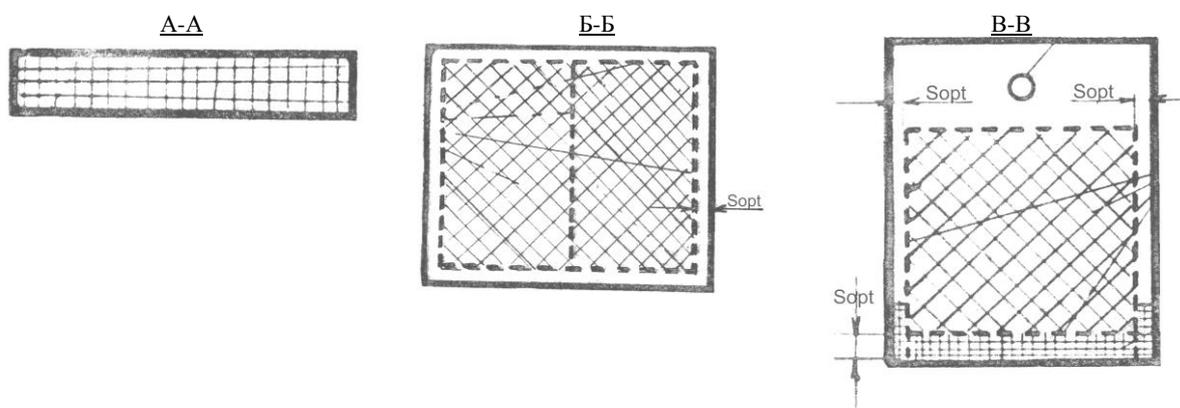


Рисунок 7 – Основные сечения зон II и III реактора

Части корпусов зон I и III, не соприкасающиеся с расплавом, выполнены из жаропрочной легированной стали, из этой стали изготовлено также устройство для съема кристаллов с поверхности расплава. Контроль температур непосредственно в расплаве по зонам корпусов I, II и III осуществляется платиновыми термопарами, которые стационарно установлены по высоте или длине указанных зон, а также по ширине зоны III. Регулировка температур нагревателей осуществляется силовыми блоками регуляторов РНТО-190-БЗ и печными трансформаторами.

На рисунке 6 представлено устройство для съема нитевидных кристаллов. По краям прямоугольного металлического корпуса зоны III (1) прикреплены рельсы (3), на которых установлена мостовая тележка (2). К тележке подвешен механизм сбора и выгрузки накопленных нитевидных кристаллов. Механизм представляет собой полуцилиндрический корпус (4), закрытый по торцам, внутри которого расположен многозаходный шнек (5), приводимый во вращение мотор-редуктором (М). При движении тележки справа налево отбортованный край обечайки корпуса (6) (выполненный из крупноячеистой толстой платиновой сетки) захватывает продукт с поверхности расплава и подают к шнеку. Шнек транспортирует материал к черпаковой улитке (8). При каждом обороте вала (7) улитка подает порцию снятой массы в IV зону, проходящую вдоль корпуса III зоны. Во время движения тележки в обратном направлении шнек выключается. Механизм привода позволяет регулировать скорость хода тележки, частоту вращения шнека и глубину погружения в раствор-расплав.

Эксплуатация вышеописанного устройства на одном из химических комбинатов Украины показала [17–20], что при перекристаллизации в системах  $KCl-NaCl-K_2Ti_6O_{13}$ ,  $KCl-NaCl-KTiOPO_4$  выход нитевидных кристаллов с  $l/d > 500$  ( $d \approx 1 \mu m$ ) составил более 69 %<sub>масс</sub> при общем выходе нитевидных кристаллов 90±91 %. Для  $KTiOPO_4$  эти данные соответственно были 38 % и 90 %, что в 1,5÷1,8 раза выше, чем в известных прототипах. Причем при эксплуатации устройства была достигнута производительность 60–80 г/дм<sup>3</sup><sub>расп</sub>/час, что в 3–4 раза выше, чем в прототипах. Эксплуатация устройства [17–20] при использо-

вании систем  $KCl-NaCl-\Sigma TiCl_2$ ,  $TiCl_3$ ,  $KCl-NaCl-MgCl_{in}H_2O$  позволила достичь производительности до 12–20 г/дм<sup>3</sup><sub>расп</sub>/час, то есть в 2–3 раза выше, чем в известных прототипах.

При этом, как показано в [17–20], расход воды на отмывку нитевидных кристаллов от солевой матрицы практически исключается, а потеря компонентов растворителя снижается в 10 раз.

**Выводы.** В данной публикации представлен новый технологический процесс получения нитевидных кристаллов тугоплавких неорганических соединений путем кристаллизации из раствор-расплавов галоидов щелочных металлов, а также конструкция реакторной установки для реализации процесса. Технологический процесс предусматривает наличие четырех последовательно соединенных температурных зон, в которых поддерживается заданный температурный градиент. Для зон, в которых происходит непосредственно рост кристаллов и их выделение, представлены математические модели процессов, представлена конструкция реактора для реализации процесса. Показано, что предложенный технологический процесс и его конструктивное оформление позволяет обеспечить непрерывную подачу и выгрузку реагентов, а также увеличить производительность по сравнению с известными прототипами в 3–4 раза.

#### Литература

1. Бафферд А. Современные композиционные материалы [А. Бафферд, Л. Браутман, Р. Герцерберг и др.] под ред. Л. Браутмана, Р. Крока, И.Л. Светлова [пер. с англ. Г.С. Петелиной] М.: Мир, 1970. – 672 с.
2. Сыркин В.Г. Материалы будущего / В.Г. Сыркин М.: Наука, 1990. – 192 с.
3. Композитные материалы: справочник [Под редакцией Д.М. Карпиноса].– К.: Наукова думка, 1985. – 592 с.
4. Reeve K.D. New materials development at ANSTO / [K.D. Reeve, D.S. Perera, W.S. Buysk, E.R. Vance] // Mater Austral – 1990 vol. 22, №8. – p. 16–17.
5. Шишелова Т.Н. Нитевидные кристаллы [Т.Н. Шишелова, Н.Е. Степанова, Д.А. Польшинская, Д.А. Беляева] // Успехи современного естествознания 2009. URL:www. Rae.ru/use/section=contentsop=show article @article LD=7787444.
6. Wisker (metallurgy) // Wikipedia, the free Encyclopedia – [http://en wikipedia. Org / wiki/whisker](http://en.wikipedia.org/wiki/whisker) (metallurgy) (дата обращения: 27.06.2010).
7. Микро и наномир современных материалов [Электронный ресурс] / Хим. фак-т МГУ, каф. неорганической химии, лаборат. неорг. Материаловедения. – 2006. – 69 с. (Режим доступа <http://fmg.inorg.chem.msu.ru>).
8. Miyazawa K, Synthesis and Properties of Fullerene Nan tubes // J. Nanosci. Nanotechnol. 2009 v. 9. №1 p. 41–50.
9. Патент Ru 2006129236 МПК С.01.G23/00. Способ получения титаната калия / А.В. Гороховский (Ru). Заяв. 200612936/15 заяв. 11.08.2006; опубл. 10.06.2008.
10. J.B. Abel, A.Dreyh, C.Sytton. Выращивание из расплава и характеристика монокристаллов ВТСПУВСО // Physica 1989. p. 162–164 (909).
11. Шапоров В.П. Технологія неорганічних армуючих наповнювачів. Дис. доктора технічних наук: 05.17.01 / Шапоров Валерій Павлович – Х. 1995 – 365 с.
12. Шапоров В.П. О возможности применения методов нанохимии для анализа и интенсификации химико-технологических процессов / В.П. Шапоров, В.В. Себко // Вестник НТУ «ХПИ» – 2012. – №6 (967). – с. 164–176.
13. Шапоров В.П. Технологические закономерности процессов, которые лежат в основе массового производства вискеро неорганических тугоплавких соединений / Шапоров В.П., Себко В.В., Шестопапов А.В. // Вестник НТУ «ХПИ» – 2013. – №27 (1070). – с. 114–141.
14. Шапоров В.П. Технологические закономерности процессов образования и роста нитевидных кристаллов неорганических соединений и раствор-расплавов / Шапоров В.П., Питак И.В., Шестопапов А.В. // Вісник Кременчуцького національного університету ім. М. Остроградського.– 2014. В. 3 (86)– с. 25–29.
15. Шапоров В.П. Исследование системы  $YBa_2Cu_3O_7-KCl$  с целью определения условий синтеза нитевидных кристаллов ВТСП / Шапоров В.П., Хитрова И.В. / VIII Всесоюзное совершенствование по физ-хим. анализу, Саратов, 17–19 сентября 1991 г. Тезисы докладов, ч. 1. Изд. Саратовский университет, г. Саратов, 1991, с. 59.
16. А.С. СССР 1274236 Способ производства волокнистого титаната бария. 01.08.86. Публик. в откр. печати запрещена.
17. А.С. СССР 1649851 Способ выращивания нитевидных кристаллов титанатов щелочных металлов и тугоплавких окислов / В.П. Шапоров, Л.Н. Красникова, Г.А. Ткач (Украина). Заяв. 4618630/31-26(171987) заяв. 13.12.88 публик. в открытой печати запрещена.

18. А.С. СССР 1619756 Устройство для выращивания нитевидных кристаллов / Шапоров В.П., Ткач Г.А., Хитрова И.В., Погорелов Ю.Н., Красникова Л.А. (Украина) заяв. 4653751/23-26 (028570) заяв. 23.02.89. Публик. в открытой печати запрещена.
19. Исходные данные для проектирования опытно-наработочного производства нитевидных кристаллов диоксидов титана, магния, гексатитана калия ДСП / авт. Л.А. Красникова, В.П. Шапоров, А.Б. Лищина и др. / разработка кафедры ХТПЭ, ХГПУ, Харьков. 1993. – 30 с.
20. Шапоров В.П. Использование основных армирующих агентов для пластмасс и керамики [Текст] / В.П. Шапоров / Экология химической технологии и биотехнологии – 1992. – т. 1, с. 27–32.
21. Заявка 119594 Япония / Оно Наоки, Кита Митчо, Арам Йосиаки, Сахира Такэаки, Мицубиси Киндзоку к.к.– №52 – 277895; заяв. 02.11.87 опубл. 11.05.89 // Кокай токе: Серю 3(1)– 1989– 30– с. 541–543.
22. Патент США 4517048. Метод подавления конвекции при выращивании кристаллов из расплава. заяв. 547175, заявл. 31.10.83, опубл. 14.05.85.
23. Но.С.І., Viskonta R. Experimental study of melting in a rectangular cavity // Heat. Iranster, 1982. Proc 7th. Int.conf. Munchen Sept 6–10, 1982 vol. 2, Washington, 1982, p. 369–374.
24. Л.Ю. Артюх. Тепловой режим кристаллизации переохлажденного монорасплава / Артюх Л.Ю., Лукьянов А.Т., Насымбаева С.Е. // Статья депонир. в ВИНТИ 05.07.84 рег. №4730 – 84 Деп.
25. М.Л. Печеный. Метод численного решения многомерной задачи охлаждения и затвердения материала, кристаллизующегося в диапазоне температур / Печёный М.Л. / Статья депонирована в ВИНТИ 26.07.87 рег. №8425 – В.87 Деп.
26. Б.Н. Юдаев. Теплопередача. М.: Выш. школа. 1973. – 359 с.
27. Д.А. Франк-Каменецкий Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. «Наука». М.: – 1967. – 491 с.
28. Самарский А.А. Экономическая схема сквозного счета для многомерной задачи Стефана / Самарский А.А., Моисеенко В.Д. // Журнал вычислительной математики и математической физики, 1965, №3, с. 816–827.
29. Роч П. Вычислительная гидродинамика. – М.: Мир. 1980 – 616 с.

Bibliography (transliterated)

1. Bafferd A. Sovremennye kompozicionnye materially [A.Bafferd, L. Brautman, R. Gercerberg I dr.] pod red. L. Brautmana, R. Kroka, I.L. Svetlova [per. s angl. G.S. Petelinoj] M.: Mir, 1970. – 672 p.
2. Syrkin V.G. materially budushego. V.G. Syrkin M.: Nauka, 1990. – 192 p.
3. Kompozitnye materialy: spravochnik [Pod redakciej D.M. Karpinosa].–K.: Naukova dumka, 1985.– 592 p.
4. Reeve K.D. New materials development at AHSTO. [K.D. Reeve, D.S. Perera, W.S. Buykx, E.R. Vance]. Mater Austral – 1990 vol. 22, №8. –\_p. 16–17.
5. Shishelova T.N. Nitevidnye kristally [T.N. Shishelova, N.E. Stepanova, D.A. Polynskaya, D.A. Belyaeva]. Uspehi sovremennogo estestvoznaniya 2009. [URL:www. Rae.ru/use/section=contentsop=show article @article LD=7787444](http://www.Rae.ru/use/section=contentsop=show_article @article LD=7787444).
6. Wisker (metallurgy). Wikipedia, the free Encyclopedia – [http://en wikipedia. Org / wiki/whisker \(metallurgy\)](http://en.wikipedia.org/wiki/whisker_(metallurgy)) (дата обращения: 27.06.2010).
7. Mikro I nanomir sovremennyh materialov [Wlektronnyj resurs]. Him.\_fak-t MGU, kaf. Neorganicheskoy himii, laborat. neorg. Materialovedeniya. – 2006. – 69 p. (Rezhim dostupa [http//fmg.inorg.chem.msu.ru](http://fmg.inorg.chem.msu.ru)).
8. Miyazawa K, Synthesis and Properties of Fullerene Nan tubes. J. Nanosci. Nanotechnol. 2009 v. 9. №1 p. 41–50.
9. Patent Ru 2006129236 MPK S.01.G23/00. Sposob polucheniya titanata kaliya. A.V. Gorohovskij (Ru). Zayav. 200612936/15 zayav. 11.08.2006; opubl. 10.06.2008.
10. J.B. Abel, A. Dreyh, C. Sytton. Vyraschivanie iz rasplava i harakteristika monokristallov VTSPUVSO. Physica 1989. p. 162–164 (909).
11. Shaporev V.P. Tehnologiya neorganichnih armuyuchi napovnyuvachiv. Dis. Doktora tehnicnih nauk: 05.17.01. Shaporev Valerij Pavlovich – Н.–1995.– 365 p.
12. Shaporev V.P. O vozmozhnosti primeneniya metodov nanohimii dlya analiza i intensifikacii himiko-tehnologicheskikh proces sov. V.P. Shaporev, V.V. Sebko. Vestnik NTU «HPI» – 2012.– №6 (967).– p. 164–176.
13. Shaporev V.P. Tehnologicheskie zakonomernosti proces sov, kotorye lezhat v osnove massovogo proizvodstva viskerov neorganicheskikh tugoplavkih soedinenij. Shaporev V.P.,\_Sebko V.V., Shestopalov A.V. Vestnik NTU «HPI»– 2013.– №27 (1070). – p. 114–141.
14. Shaporev V.P. Tehnologicheskie zakonomernosti proces sov obrazovaniya i rosta nitevidnyh kristallov neorganicheskikh soedinenij i rastvor-raspлавov. Shaporev V.P., Pitak I.V., Shestopalov A.V. Visnik\_Kremenuch'kogo nacional'nogo universitetu im. M. Ostrograds'kogo. – 2014. V. 3 (86) – p. 25–29.

15. Shaporev V.P. Issledovanie sistemi  $YBa_2Cu_3O_7-KCl$  s cel'yu opredeleniya uslovij sinteza nitevidnyh kristallov VTSP. Shaporev V.P., Hitrova I.V. VIII Vsesoyuznoe sovershenstvovanie po fiz-him. analizu, Saratov, 17–19 sentyabrya 1991 g. Tezisy dokladov, ch. 1. Izd. Saratovskij universitet, g. Saratov, 1991, p. 59.
16. A.S. SSSR 1274236 Sposob proizvodstva voloknistogo titanata bariya. 01.08.86. Publik. v otkr. pečati zapreschena.
17. A.S. SSSR 1649851 Sposob vyraschivaniya nitevidnyh kristallov titanatov shelochnyh metallov I tugoplavkih okislov. V.P. Shaporev, L.N. Krasnikova, G.A. Tkach (Ukraina). Zayav. 4618630/31-26(171987) zayav. 13.12.88 publik. v otkrytoj pečati zapreschena.
18. A.S. SSSR 1619756 Ustrojstvo dlya vyraschivaniya nitevidnyh kristallov. Shaporev V.P., Tkach G.A., Hitrova I.V., Pogorelov Yu.N., Krasnikova L.A. (Ukraina) zayav. 4653751/23-26 (028570) zayav. 23.02.89. Publik. v otkrytoj pečati zapreschena.
19. Ishodnye dannye dlya proektirovaniya opytно-narabotochnogo proizvodstva nitevidnyh kristallov dioksidov titana, magniya, geksatitana kaliya DSP. avt. L.A. Krasnikova, V.P. Shaporev, A.B. Lischina I dr. razrabotka kafedry HTPW, HGPU, Har'kov. 1993. – 30 p.
20. Shaporev V.P. Ispol'zovanie osnovnyh armiruyuschih agentov dlya plastmass I keramiki [Tekst]. V.P. Shaporev. Wkologiya himicheskoy tehnologii I biotehnologii – 1992. – t. 1, p. 27–32.
21. Zayavka 119594 Yaponiya. Ono Naoki, Kita Mitcho, Aram Josiaki, Sahira Takwaki, Micubisi Kindzoku k.k.– №52 – 277895; zayav. 02.11.87 opubl. 11.05.89. Kokaj toke: Seryu 3(1) – 1989 – 30 – p. 541–543.
22. Patent SShA 4517048. Metod podavleniya konvekcii pri vyraschivanii kristallov iz rastvor-rasplavov. zayav. 547175, zayavl. 31.10.83, opubl. 14.05.85.
23. Ho.C.I., Viskonta R. Experimental study of melting in a rectangular cavity // Heat. Iranster, 1982. Proc 7th. Int.conf. Munchen Sept 6-10, 1982 vol. 2, Washington, 1982, p. 369-374.
24. L.Yu. Artyuh. Teplovoj rezhim kristallizacii pereohlazhdenного monorasplava. Artyuh L.Yu., Luk'yanov A.T., Nasymbaeva S.E. Stat'ya deponir. v VINITI 05.07.84 reg. №4730 – 84 Dep.
25. M.L. Pechenyj. Metod chislennogo resheniya mnogomernoj zadachi ohlazhdeniya i zatverdeniya materiala, kristallizuyuschegosya v diapazone temperature. Pechyonyj M.L. Stat'ya deponirovana v VINITI 26.07.87 reg. №8425 – V.87 Dep.
26. B.N. Yudaev. Teplotperedacha. M.: Vyssh. shkola. 1973. – 359 p.
27. D.A. Frank-Kameneckij Diffuziya i teplotperedacha v himicheskoy kinetike. Izd. «Nauka». M.:– 1967.– 491 p.
28. Samarskij A.A. Wkonomicheskaya shema skvoznogo scheta dlya mnogomernoj zadachi Stefana. Samarskij A.A., Moiseenko V.D. Zhurnal vychislitel'noj matematiki i matematicheskoy fiziki, 1965, №3, p. 816–827.
29. Rouch P. Vychislitel'naya gidrodinamika. – M.: Mir. 1980 – 616 p.

УДК 548.5

Шапорев В.П., Шестопалов О.В., Питак І.В.

**ЩОДО ПИТАННЯ ПРО ОРГАНІЗАЦІЮ ПОТОКОВОГО ВИРОБНИЦТВА НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ ТУГОПЛАВКИХ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК МЕТОДОМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ З РОЗЧИН-РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ ГАЛОЇДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ**

У статті представлений новий технологічний процес отримання ниткоподібних кристалів тугоплавких неорганічних сполук шляхом кристалізації з розчин-розплавів галоїдів лужних металів, а також конструкція реакторної установки для реалізації процесу. Технологічний процес передбачає наявність чотирьох послідовно з'єднаних температурних зон, в яких підтримується заданий температурний градієнт.

Shaporev V.P., Shestopalov A.V., Pitak I.V.

**THE ORGANIZATION OF ASSEMBLY-LINE PRODUCTION OF WHISKERS REFRACTORY INORGANIC COMPOUNDS BY CRYSTALLIZATION FROM SOLUTION-MELTS BASED ON ALKALI METAL HALIDES.**

This paper presents a new process for producing whiskers refractory inorganic compounds by crystallization from a molten solution of alkali metal halides, as well as the design of the reactor facility to the process. The technological process provides for four series-connected temperature zones that support a given temperature

gradient.