

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А.Г. Каренгин

**ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ
И ТЕХНОЛОГИИ**

Часть 1

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 533.9(075.8)

ББК 22.333я73

К 22

Каренгин А.Г.

К 22 Плазменные процессы и технологии. Ч. 1: учебное пособие /
А.Г. Каренгин. – Томск: Изд-во Томского политехнического уни-
верситета, 2008. – 141 с.

ISBN 5-98298-268-7

В учебном пособии рассмотрены основные стадии плазмохимической технологии и физические процессы, протекающие в плазмохимическом реакторе. Изложены способы сохранения (заковки) продуктов плазмохимических процессов, а также способы их разделения и обезвреживания. Рассмотрены плазмохимические процессы и технологии применительно к ядерно-топливному циклу по переработке отходов, получению нанодисперсных порошков простых и сложных соединений металлов из газообразного, жидкого и твердого сырья, их свойства и области практического использования.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Материаловедение, наноматериалы и нанотехнологии» и предназначено для студентов направления 651000 «Ядерная физика и технологии» специальности 140303 «Физика кинетических явлений».

УДК 533.9(075.8)

ББК 22.333я73

Рецензент

Доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией низкотемпературной плазмы
Института сильноточной электроники СО РАН

Ю.Д. Королев

ISBN 5-98298-268-7

© Каренгин А.Г., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	6
1.1. Классификация плазмохимических процессов	6
1.2. Принципиальная схема плазмохимического производства	17
1.3. Плазмообразующие газы	20
1.4. Сырье	26
2. ЗАКАЛКА ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	43
2.1. Назначение, способы и особенности закалки	43
2.2. Закалка твердой фазой	46
2.3. Закалка жидкой фазой	55
2.4. Закалка газовой фазой	64
2.5. Газодинамическая закалка	66
Вопросы и задания	69
3. РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	71
3.1. Разделение системы Г–Т	71
3.2. Разделение системы Г–Г	85
3.3. Мероприятия по защите окружающей среды	90
Вопросы и задания	92
4. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ	94
4.1. Переработка газообразного сырья	94
4.2. Переработка жидкого сырья	115
4.3. Переработка твердого сырья	119
Вопросы и задания	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	140

ВВЕДЕНИЕ

Плазма представляет собой ионизованный газ, содержащий в своем составе свободные электроны, положительно и отрицательно заряженные ионы, а также нейтральные и возбужденные атомы или молекулы. Различают низкотемпературную и высокотемпературную плазмы. Степень ионизации низкотемпературной плазмы (в отличие от полностью ионизованной высокотемпературной) составляет несколько процентов, но этого достаточно, чтобы сделать ее электропроводной. Простейший способ получения низкотемпературной плазмы заключается в термической ионизации газа в электрических разрядах. Температура низкотемпературной плазмы одноатомных газов обычно не превышает 13 000 К, двухатомных – 8 000 К.

Благодаря высокой температуре и электропроводности, низкотемпературная плазма оказывает чрезвычайно мощное энергетическое воздействие на обрабатываемые вещества, выступая в роли как универсального теплоносителя, так и реагента. Плазма дает возможность создавать в зоне химической реакции неравновесные условия и за счет этого достигать сверхравновесных выходов продуктов реакции, а также получать уникальные вещества, например соединения благородных газов.

В отличие от известных теплоносителей плазма обладает рядом специфических свойств, значительно расширяющих ее технологические возможности. Например, возможно генерирование неравновесной плазмы, в которой энергия электронов значительно превосходит энергию ионов, а разность между их температурами составляет несколько тысяч градусов. Это открывает новые пути ведения химических реакций. Следует отметить такие особенности низкотемпературной плазмы, как наличие электрических и магнитных полей, а также светового излучения.

С помощью плазмы можно разлагать до атомов самое прочное химическое соединение, создавать на поверхности материалов тончайшие пленки со специальными (например, полупроводниковыми) свойствами, напылять на материалы тугоплавкие, жаростойкие, износостойкие и другие покрытия, резать металлы, отличающиеся высокой теплопроводностью (медь, алюминий).

Использование низкотемпературной плазмы особенно перспективно для реализации химических реакций, которые отличаются:

- смещением равновесия в сторону высоких температур;
- резким ростом скорости с повышением температуры;

- высоким выходом целевых продуктов в неравновесных условиях;
- высоким требованием к чистоте получаемых продуктов.

Развитие теоретических основ плазменных технологий, а также разработка специального оборудования позволили довести ряд технологий до промышленного использования: пиролиз углеводородов, получение простых и сложных оксидов, карбидов, нитридов металлов, различных композиционных материалов (катализаторов, ферритов, магнитоносителей, электрорадиокерамики и др.). Широко распространены в промышленности процессы плазменной резки, сварки, термообработки, плазменного травления поверхностей. Большие перспективы открываются перед плазмохимической технологией при получении новых материалов для машиностроения, ракетной и космической техники, которые дадут возможность работать в экстремальных условиях. Плазменная обработка значительно повышает прочность, твердость, износостойкость, чистоту поверхности различных материалов, улучшает их адгезионные и другие свойства.

В настоящее время предприятия нефтегазового комплекса проявляют повышенный интерес к использованию плазмохимических технологий для переработки и утилизации отходов добычи и переработки нефти (нефтяные и буровые шламы, нефтезагрязненные грунты, водно-органические стоки), наряду с получением безвредных твердых и газообразных продуктов.

Обязательным этапом разработки плазмохимической технологии является расчет термодинамического равновесия и скорости химических и физических процессов в экстремальных условиях низкотемпературной плазмы. Достигнутые успехи в области теории плазмохимических процессов и ее практического применения позволяют говорить о том, что в настоящее время физико-химические основы плазмохимической технологии в основном разработаны. Это позволяет рассматривать плазмохимическую технологию с единых позиций традиционной химической технологии.

1. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1.1. Классификация плазмохимических процессов

Все плазмохимические процессы можно разделить на два класса: квазиравновесные процессы и неравновесные процессы [1, 2] (рис. 1).

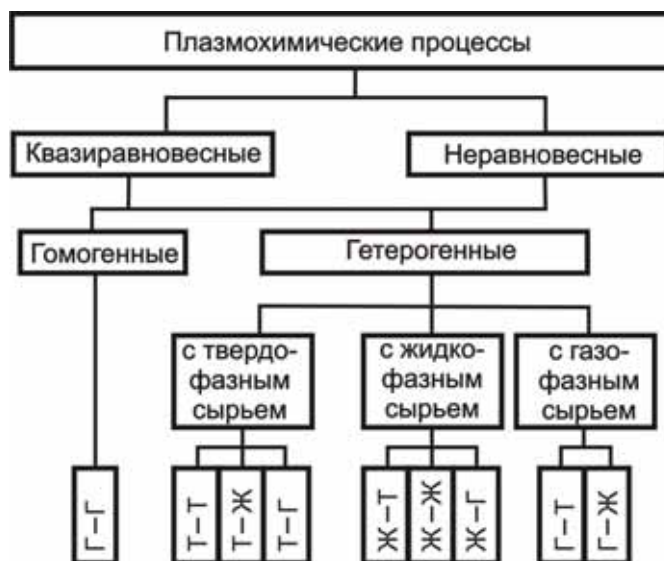


Рис. 1. Классификация плазмохимических процессов

Квазиравновесные процессы

В зависимости от фазового состояния системы (плазма – обрабатываемые вещества (сырье) – продукты их взаимодействия) квазиравновесные процессы, в свою очередь, делятся на гомогенные процессы и гетерогенные процессы.

Учитывая, что плазма (газ) – обязательный компонент любой плазмохимической системы, возможен лишь один вариант гомогенной системы, при котором сырье и продукты реакции находятся в одной фазе – газовой (Г).

В гетерогенных процессах либо сырье, либо продукты взаимодействия, либо и то, и другое находятся в конденсированной фазе – жидкой (Ж) или твердой (Т). Здесь подразумевается фазовое состояние веществ с момента контакта их с плазмообразующим газом до момента вывода из плазмохимического реактора. Например, если в процессе получения синтез-газа углеводород (бензин) контактирует с плазмой в газообразном со-

стоянии (пар), то этот процесс относится к гомогенным, если же он контактирует с плазмой в жидком состоянии, то процесс рассматривается как гетерогенный. Существуют три варианта гетерогенных систем:

- газ – жидкость (Г–Ж);
- газ – твердое вещество (Г–Т);
- газ – жидкость – твердое вещество (Г–Ж–Т).

Система может быть гетерогенной как по сырью, так и по продуктам реакции. Однако большее влияние на технологическое оформление процесса оказывает фазовое состояние сырья, в зависимости от которого гетерогенные процессы подразделяют на три группы, основанные на переработке:

- газообразного сырья (Г) с получением жидких (Ж) или твердых (Т) продуктов;
- жидкого сырья (Ж) с получением жидких (Ж), твердых (Т) или газообразных (Г) продуктов;
- твердого сырья (Т) с получением продуктов в твердом (Т), жидком (Ж) или газообразном (Г) состояниях.

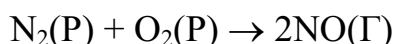
Отметим, что во всех гетерогенных плазмохимических процессах обязательно присутствует газовая фаза, состоящая из плазмообразующего газа и газообразных продуктов взаимодействия, если таковые образуются.

Гомогенные процессы

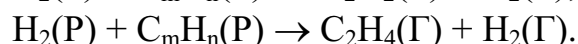
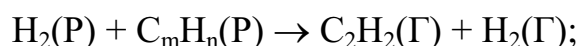
Плазмохимический процесс будет гомогенным лишь при условии, что и сырье, и продукты взаимодействия находятся в газообразном состоянии. Известны три варианта гомогенных процессов:

1. Плазмообразующий газ является смесью реагентов (Р), проходящих через электроразрядную зону генератора плазмы и образующих газообразные продукты взаимодействия.

В этом случае плазмотрон и плазмохимический реактор конструктивно совмещены, и процесс протекает непосредственно в электроразрядной зоне, например, так проходит фиксация атмосферного азота:



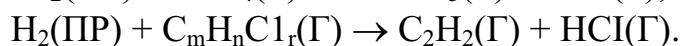
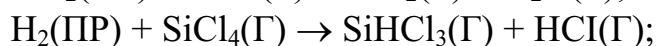
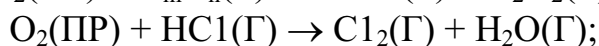
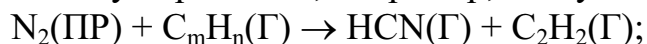
и конверсия углеводородов в ацетилен и этилен в водородной плазме:



Важное технологическое преимущество этих процессов заключается в том, что реагенты перемешаны с плазмообразующим газом до молекулярного уровня еще перед началом их нагревания.

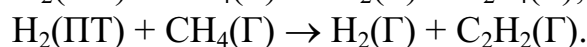
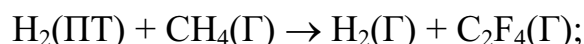
2. Плазмообразующий газ является реагентом (ПР).

По этой схеме могут протекать, например, следующие процессы:



Здесь плазмообразующий газ не только реагент, но и теплоноситель. Поэтому при организации таких процессов важное значение отводится стадии перемешивания плазмообразующего газа с другими реагентами.

3. Плазмообразующий газ является лишь теплоносителем (ПТ), например:



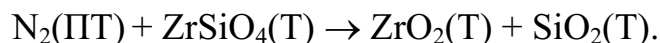
При этом реагенты не проходят через электроразрядную зону, а перемешиваются с плазмообразующим газом непосредственно в плазмохимическом реакторе. К процессу перемешивания предъявляются жесткие требования, т. к. разность между температурами теплоносителя и реагентов составляет несколько тысяч градусов. Хотя плазмообразующий газ и не является реагентом, однако его присутствие может сдвигать равновесие реакции в ту или иную сторону. Это обстоятельство, наряду с теплофизическими и другими свойствами, необходимо учитывать при выборе плазмообразующего газа.

Гетерогенные процессы

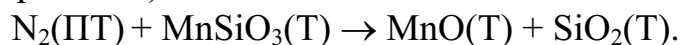
В результате переработки твердого сырья могут быть получены твердые (Т–Т), жидкие (Т–Ж) или газообразные (Т–Г) продукты.

По схеме Т–Т реализуются многочисленные плазмохимические процессы разложения, восстановления, синтеза и фазовых превращений.

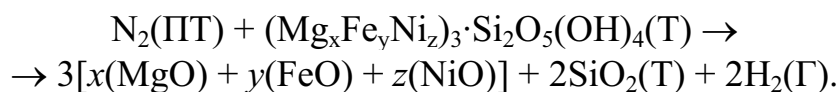
К реакциям разложения, осуществляемым в азотной плазме, следует отнести, в первую очередь, получение оксидов из различных минералов и солей [1–4]. Значительный промышленный интерес представляет получение оксида циркония (IV) термическим разложением минерала циркона в плазменном теплоносителе:



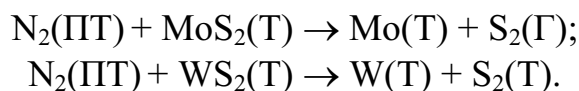
Подобным образом получают оксид марганца (IV) из силиката марганца (минерал родонит):



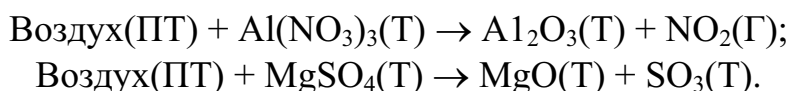
Сюда же относится процесс извлечения никеля из минерала серпентина:



При разложении сульфидов металлов образуются твердый молибден и вольфрам:



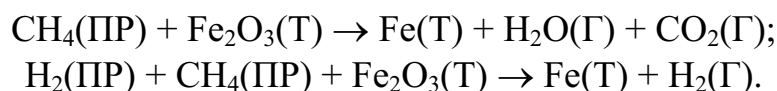
Многие простые и сложные оксиды металлов получают разложением солей или гидроксидов соответствующих элементов в воздушной плазме [1, 3, 4]. Плазмотермической обработке подвергают сульфаты и нитраты металлов как отдельных компонентов, так и их смеси, например:



При плазмотермической обработке смеси солей одновременно с реакциями разложения протекают процессы синтеза сложных оксидных соединений типа шпинелей [3, 4]. Этим способом синтезируют такие технически важные материалы, как магнитоносители, катализаторы, электрорадиокерамику и др.

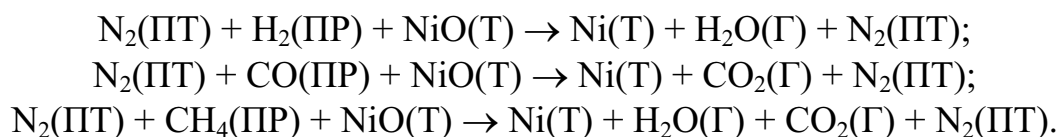
Процессы восстановления оксидов чистых металлов

К ним относится, прежде всего, прямое восстановление железа из его оксидов в метановой или метановодородной плазме:

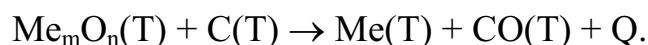


Этот процесс имеет чрезвычайно важное прикладное значение, т. к. обеспечивает организацию одностадийного непрерывного процесса получения стали, минуя стадию доменного производства [6].

Аналогично получают металлы никель, хром, вольфрам, молибден, и др. Плазмообразующим газом служат H_2 , CO , CH_4 или смесь восстановительных газов с инертным теплоносителем, например азотом:



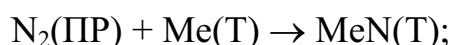
Газообразный восстановитель можно заменить твердым – углеродом (процесс карботермического восстановления). Реагенты нагревают инертным или восстановительным плазмообразующим газом. Реакции карботермического восстановления применяют для получения элементов из тугоплавких оксидов по схеме



Таким способом получают уран, ниобий и другие тугоплавкие металлы из их оксидов [4, 5]. Брикетты из смеси оксидов и углерода подают в зону высоких температур. Процесс можно вести в печах шахтного типа или в электрической дуге высокой интенсивности с расходуемыми электродами, изготовленными из спрессованной смеси оксидов металлов и углерода.

При синтезе твердофазных продуктов из твердофазного сырья плазмообразующий газ может быть как теплоносителем, так и реагентом, например, при получении:

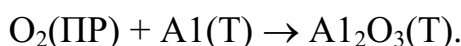
- нитридов металлов:



- карбидов металлов:

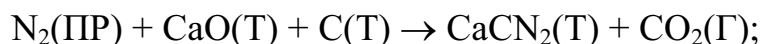


- оксидов окислением металлов:



Возможны и более сложные синтезы, например:

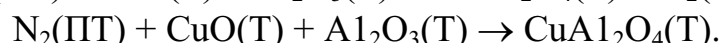
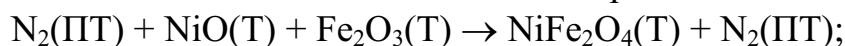
- получение в азотной плазме цианамида кальция:



- получение карбонитрида титана:



- синтез сложных оксидных соединений из простых:



Особую группу представляют процессы, при которых нагревание твердых материалов обуславливает лишь фазовые превращения без изменения агрегатного состояния вещества [1]. Например, обработкой в воздушной плазме низкотемпературной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получают высокотемпературную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Такие процессы широко используются:

- для модификации поверхности материалов при термической обработке изделий из стали, кварца и др.;
- для нанесения порошковых покрытий на твердые поверхности (порошки металлов и сплавов, карбидов, простых и сложных оксидов).

При плазменном напылении происходит частичное оплавление порошка. Регулируя состав и свойства плазмы, можно активно воздействовать на напыляемый материал, проводя его легирование или синтез.

Технологическое оформление группы процессов по схеме Т–Т во многом зависит от дисперсности обрабатываемого твердого сырья. При микронных и субмикронных размерах частиц процесс ведут в плазменных струях, поскольку развитая удельная поверхность контакта фаз обуславливает высокую скорость процессов теплопередачи и химических реакций. При миллиметровых размерах частиц эффективным будет ведение процесса в кипящем слое. Снижение скорости физических и химических процессов, связанное с уменьшением поверхности контакта фаз, компенсируется здесь увеличением времени взаимодействия сырья с плазмообразующим газом. При размерах частиц, превышающих 10^{-2} м, организуют взаимодействие плазмы с движущимся или неподвижным слоем сырья. Время пребывания сырья в реакторе, работающем по такой схеме, может быть значительно увеличено.

При модификации поверхности материалов плазма, как правило, является теплоносителем [1]. Технологический процесс ведут таким образом, что обрабатываемая поверхность перемещается относительно плазменной струи (или наоборот). Глубина взаимодействия плазмы с поверхностью материала зависит от среднemasсовой энтальпии и теплофизических свойств плазмообразующего газа, скорости набегания газовой струи на обрабатываемую поверхность, расстояния между устьем струи и поверхностью, угла атаки струи, а также от скорости относительного перемещения струи и поверхности.

Группа процессов по схеме Т–Т объединяет сравнительно немногочисленные процессы, в результате которых твердое сырье превращается в жидкий продукт. К ним относятся, прежде всего, плазменно-дуговая плавка и плазменная резка металлов и сплавов.

Среди процессов плазменно-дуговой плавки наибольшее распространение в промышленности получили [1, 6]:

- переплав расходуемых электродов в охлаждаемый кристаллизатор;
- плавка шихтовых материалов в печах с керамическим тиглем;
- индукционная плавка шихтовых материалов с дополнительным плазменным нагревом.

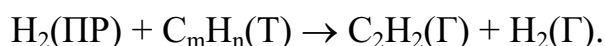
Источником энергии для нагрева и плавления металла является электродуговой плазмотрон прямого действия, работающий на постоянном или переменном токе.

Важным преимуществом плазменно-дуговой плавки является рафинирование и легирование металла. Так, при плазменно-дуговой плавке в аргоне содержание неметаллических включений уменьшается почти на 70 %, а содержание кислорода – на 33 %. Вместе с газами и неметаллическими включениями из металла удаляются и летучие металлические примеси: свинец, сурьма и др. Наряду с высокой чистотой полу-

чаемого металла плазменно-дуговые процессы обеспечивают легирование металлов азотом плазмы, что значительно повышает их качество.

При плазменной резке металл расплавляется под действием концентрированной энергии плазменной струи плазмотрона прямого действия. Расплавленный металл выдувается из зоны резания потоком плазмообразующего газа. Применение плазмы намного увеличивает глубину, повышает производительность и качество резки, делает возможной резку меди и легированных сталей.

Промышленно важным процессом, осуществляемым по схеме Т–Г, является газификация бурого угля с получением ацетилена и водорода [1], при котором измельченный уголь подают в струю водородной плазмы:



Для снижения энергетических затрат применяют предварительный нагрев запыленного потока за счет сжигания части угля.

Перерабатываемые в плазме жидкости (Ж) могут быть разделены на две группы:

- а) испаряющиеся без остатка (галогениды, жидкие углеводороды, металлоорганические жидкости);
- б) образующие после удаления растворителя твердый остаток (растворы солей, суспензии, взвеси).

В результате плазмохимической переработки жидкостей могут быть получены твердые (Ж–Т), жидкие (Ж–Ж) или газообразные (Ж–Г) продукты. Плазменные процессы этой группы реализуют двумя способами:

- жидкость диспергируют, например, форсунками и в таком виде вводят в поток плазмы. При этом образуется двухфазная система, в которой газ – сплошная фаза, а жидкость – дисперсная. Поверхность раздела фаз равна суммарной поверхности капель;
- плазменные струи подаются в слой жидкости и дробятся в ней на отдельные пузырьки. При такой организации процесса сплошной фазой является жидкость, а дисперсной – газ, т. е. происходит инверсия фаз. В этом случае поверхность раздела фаз равна суммарной поверхности газовых пузырьков.

Каждый из рассматриваемых способов имеет свои преимущества и недостатки. Так, при подаче диспергированной жидкости в поток плазмообразующего газа резко интенсифицируются процессы теплообмена и химических превращений за счет большой удельной поверхности контакта фаз. Однако если в процессе выделяется твердая фаза, то ее отложения на стенках реактора образуют наросты, что снижает продолжительность непрерывной работы реактора вплоть до нескольких

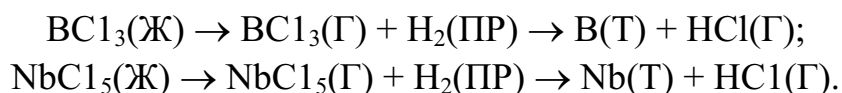
часов. Равномерное распределение жидкости в потоке плазмы на стадии смешения является довольно трудной задачей.

При барботаже плазмообразующего газа через слой жидкости продукты реакции частично разделяются, например, отмывается жидкими углеводородами сажа, конденсируются тяжелые углеводороды. Однако в этом случае интенсивность процессов тепломассообмена меньше из-за сравнительно небольшой удельной поверхности контакта фаз.

На первой стадии жидкости группы (а) испаряются без остатка, и далее процесс идет по схеме переработки газообразного сырья. После удаления растворителя из жидкостей группы (б) образуется твердый остаток, и процесс продолжается по схеме переработки твердого сырья. Однако первоначальное фазовое состояние сырья оказывает решающее влияние на технологическое и аппаратное оформление процесса, что позволяет выделить эти процессы в отдельную группу при их классификации.

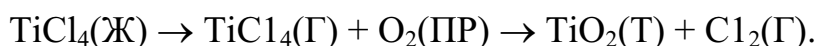
К подгруппе по схеме Ж–Г относятся процессы переработки жидкостей, в результате которых образуются твердые продукты: оксиды, карбиды, металлы, углерод и другие твердые вещества.

Различные твердые вещества получают в плазме термическим разложением, восстановлением, окислением и конверсией галогенидов. Так, разложением хлоридов получают некоторые тугоплавкие металлы: вольфрам, молибден, ниобий, титан, цирконий и тантал. Различные индивидуальные вещества получают восстановлением галогенидов в водородной плазме:

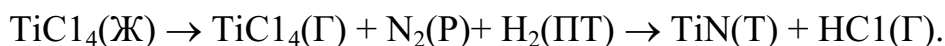


Восстановлением галогенидов в водородной плазме получают уран, вольфрам, молибден, тантал, бериллий, титан, алюминий, хром, кремний.

Окислением галогенидов в кислородсодержащей плазме получают ряд технически важных индивидуальных и смешанных оксидных соединений. К ним, прежде всего, следует отнести процесс получения оксида титана (IV) из его тетрахлорида:

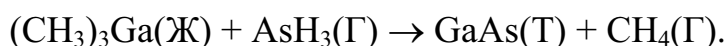


По этой схеме получены индивидуальные оксиды хрома, алюминия, а также смешанные оксиды $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$. Сюда же относится получение урана из UF_6 [3]. Конверсией галогенидов в азотно-водородной плазме могут быть получены также нитриды металлов, например:



Из металлоорганических соединений – алкильных производных металлов, алкоголятов и ацетилацетонатов, карбониллов и некоторых других типов соединений, являющихся при нормальных условиях жидкостями, в зависимости от глубины переработки и состава газовой фазы могут быть получены оксиды, металлы или полимерные материалы. Так, при разложении тетраэтилсилана $(C_2H_5)_4Si$ в кислородсодержащей плазме образуется SiO_2 . Разложением соответствующих металлоорганических соединений в кислородсодержащей плазме получают оксиды бора, алюминия, титана, германия и олова.

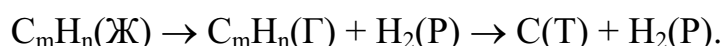
Плазмохимическим разложением жидких металлоорганических соединений в восстановительной плазме формируют пленки олова, свинца, молибдена и вольфрама [1]. Термическим разложением смеси металлоорганических соединений с гидридами синтезируют полупроводниковые материалы:



Переработка в плазме жидких карбониллов обеспечивает получение металлов или их оксидов. Так, из гексакарбонила вольфрама в водородной плазме получают металлический вольфрам, а из пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ в кислородной плазме – оксиды железа.

Стоимость материалов, образующихся при переработке в плазме жидких галогенидов, карбониллов или металлоорганических соединений, более высока, чем полученных из растворов солей. Однако это компенсируется более высокой чистотой, дисперсностью и другими положительными свойствами. Такие материалы широко применяются в радиоэлектронике.

Переработкой жидких углеводородов в водородной плазме получают технический углерод – сажу:



В процессах типа Т–Т уже был рассмотрен синтез индивидуальных и смешанных оксидных соединений из солей металлов. Аналогичные соединения получают переработкой растворов солей.

Последний способ предпочтителен для синтеза многокомпонентных оксидных соединений с однородным распределением компонентов, поскольку уже на стадии приготовления смеси растворов происходит их перемешивание на молекулярном уровне. Часто в смеси растворов удается получить комплексные соединения элементов, что облегчает последующий синтез сложных оксидных соединений.

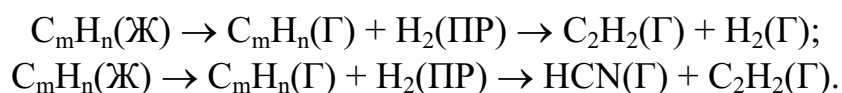
Обычно сырьем служат водные растворы нитратов, сульфатов, карбонатов и других солей, которые форсунками диспергируют в поток плазмообразующего газа. Более удобны для переработки нитраты и

сульфаты, т. к. они обладают более высокой растворимостью, чем карбонаты. Однако при их переработке выделяются токсичные газы: NO, NO₂, SO₂, что создает дополнительные трудности при очистке отходящих газов. При переработке карбонатов процесс экологически чист, поскольку выделяющийся CO₂ не токсичен.

Если перерабатываемые вещества (соли, гидроксиды, оксиды) нерастворимы в воде, то в реактор их подают в виде взвеси или пульпы. Содержание полезных веществ в пульпе может быть более высоким, чем в растворе, что снижает энергозатраты на ведение процесса за счет уменьшения количества упариваемой жидкости. Однако равномерность распределения компонентов в пульпе ниже, чем в растворе, это затрудняет последующий синтез их соединений и приводит к получению менее однородных по составу материалов.

Схема Ж–Ж нетипична для плазмохимической технологии. К процессам такого типа можно отнести легирование жидких металлов плазмообразующим газом – азотом и рафинирование жидких металлов восстановлением оксидных пленок на поверхности ванны водородной плазмой [6].

Технологическое оформление группы процессов по схеме Ж–Г, за исключением системы разделения продуктов реакции, аналогично процессам Ж–Т. По этой схеме можно получать в водородной плазме ацетилен, циановодород, восстановительный газ, различные синтез-газы из жидких углеводородов, например:



Применение данного метода расширяет сырьевую базу за счет использования таких некондиционных видов сырья, как сырая нефть, газойль, газовый конденсат и др.

Процессы, основанные на переработке газообразного сырья

Физико-химические основы группы процессов по схеме Г–Т те же, что и по схеме Ж–Т, когда в качестве сырья используются летучие жидкости, испаряющиеся без остатка: галогениды и металлоорганические соединения. Однако технологическое оформление этой группы процессов иное. Здесь плазма взаимодействует не с жидкостью, а с паром, получаемым при испарении жидкости перед реактором. Это в корне изменяет процесс перемешивания компонентов, устройство и геометрические параметры плазмохимического реактора. Кроме того, появляется возможность использовать пар в качестве плазмообразующего газа, т. е. сырье можно подавать непосредственно в область электрического разряда, что исключено при переработке жидкого сырья. По этой схеме мо-

гут быть получены простые и сложные оксиды, металлы и сплавы, карбиды и другие вещества.

Все сказанное о предыдущей схеме можно отнести и к схеме Г–Ж в случае, когда образующиеся вещества находятся в жидком состоянии, т. е. когда температура системы на выходе из реактора выше температуры кристаллизации образующихся веществ при данных условиях.

Неравновесные процессы

Эти процессы реализуются в основном в СВЧ, тлеющем и импульсном электрических разрядах. Уникальные свойства неравновесной плазмы позволяют обрабатывать материалы при относительно невысокой температуре, воздействуя на них химически активными частицами и излучением. Можно выделить три группы неравновесных процессов: синтез, модификации поверхностей и нанесение пленок.

Синтез. В неравновесных условиях получены такие новые соединения, как фториды ксенона и криптона, кислорода, азота, хлора и серы [1]. Этот способ практически единственный для получения технически важного продукта – озона. Сущность синтеза в неравновесных условиях заключается в том, что кинетическая энергия электронов при соударении их с молекулами передается на внутренние степени свободы. Реакции начинаются с возбужденных уровней, что снижает энергию их активации.

Модификация поверхностей. Под воздействием неравновесной плазмы изменяются свойства поверхностей различных материалов. В результате обработки поверхности полимеров меняются смачиваемость, коэффициент трения, износ, молекулярная масса и химический состав поверхностных слоев на глубину 1...10 мкм. В тлеющем разряде проводят ионное поверхностное азотирование сталей и сплавов. Вводя в плазму тлеющего разряда углерод, азот, кремний, можно цементировать, цианировать и силицировать стали. При такой обработке повышаются твердость, жаростойкость, износостойкость наиболее нагруженных контактных поверхностей деталей машин и механизмов. К этой же группе относятся процессы плазменного травления поверхностей.

Нанесение пленок. Неравновесная плазма позволяет получать органические полимерные пленки, обладающие повышенной однородностью, хорошей адгезией к подложке, высокими термостойкостью и диэлектрическими свойствами, а также низкой электропроводностью, высокими напряжениями пробоя, малыми диэлектрическими потерями. Такие пленки применяются, в частности, в микроэлектронике для пассивации интегральных схем, изготовления диффузионных ячеек и маскирующих покрытий. Получают их в основном разложением металло-

органических соединений как в тлеющем, так и в ВЧ-разряде с внутренним и внешним электродами.

При термическом разложении металлоорганических соединений в неравновесной плазме получают тонкие металлические пленки из олова, свинца, молибдена и вольфрама. Большой теоретический и практический интерес представляет получение эпитаксиальных пленок из металлоорганических соединений плазмохимическим методом. Полупроводниковые материалы типа A^3B^5 , где А – элемент третьей, а В – элемент пятой группы периодической системы, широко применяются в оптоэлектронике, лазерной и вычислительной технике и др. Главное преимущество плазмохимического получения полупроводниковых пленок в неравновесных условиях заключается в том, что высокая скорость процесса разложения металлоорганических соединений сочетается с относительно низкой температурой эпитаксиального наращивания образующихся полупроводниковых структур.

В заключение следует отметить, что приведенная классификация не является достаточно строгой, однако позволяет систематизировать многочисленные плазмохимические процессы по технологическому признаку.

1.2. Принципиальная схема плазмохимического производства

Все технологические процессы переработки сырья в целевые продукты осуществляются по схеме, представленной на рис. 2.

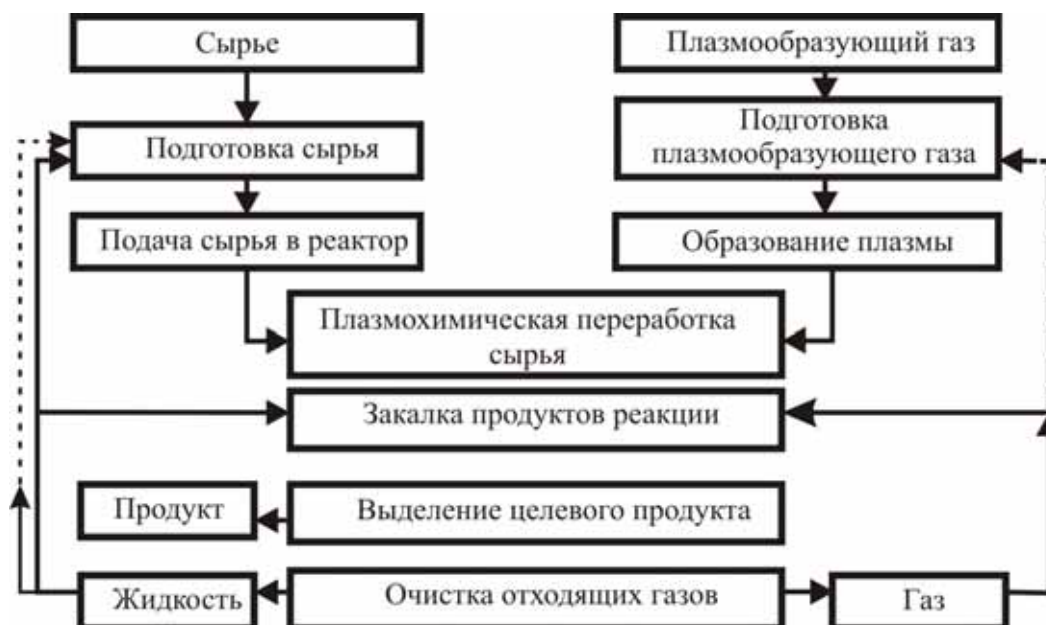


Рис. 2. Принципиальная схема плазмохимического процесса

Специфика конкретного плазмохимического процесса может привести к тем или иным изменениям в схеме, например, в некоторых случаях не требуется закалка продуктов реакции, а при отсутствии токсичных веществ в продуктах реакции нет необходимости в узле очистки отходящих газов.

Подготовка плазмообразующего газа

Узел подготовки плазмообразующего газа предназначен для компримирования (сжатия), очистки, дозирования и передачи плазмообразующего газа в генератор плазмы (плазмотрон). Компримирование газа производят до давления, необходимого для преодоления гидравлического сопротивления всех аппаратов, предусмотренных по ходу плазмообразующего газа, и обеспечения рабочего давления в плазмохимическом реакторе. Плазмообразующий газ очищают от пыли, масла, влаги и вредных примесей, способных загрязнять целевые продукты. От тщательности очистки зависит ресурс работы плазмотрона и качество получаемых продуктов. Устройство для дозировки должно поддерживать расход плазмообразующего газа в заданных пределах с необходимой точностью. Далее газ поступает в генератор низкотемпературной плазмы (плазмотрон).

Образование плазмы

В электродуговых, высокочастотных (ВЧ) и сверхвысокочастотных (СВЧ) плазмотронах плазмообразующие газы нагреваются до высоких температур, заданных условиями технологического процесса. Вкладываемая в плазму энергия пропорциональна удельной энтальпии плазмообразующего газа. Поэтому, чем выше будет удельная энтальпия, тем меньше потребуется газа. Однако если газ является реагентом, то его расход определяется из материального баланса процесса. Выбор типа плазмотрона зависит от необходимой мощности, вида плазмообразующего газа и специфики процесса (квазиравновесный или неравновесный). Полученная плазма подается в плазмохимический реактор.

Подготовка сырья

Подготовка сырья осуществляется традиционными методами. В зависимости от химического состава и фазового состояния сырье очищают, измельчают, растворяют и смешивают. Процессы подготовки сырья хорошо изучены и описаны в технической литературе.

Подача сырья

Подача сырья в плазмохимический реактор должна быть равномерна в пределах заданного расхода. Подачу газообразного сырья обеспе-

чивают компрессором, жидкого – насосами, твердого – специальными питателями. Наиболее трудной является подача твердого сырья.

Плазмохимическая переработка сырья

В плазмохимическом реакторе протекают процессы перемешивания сырья с плазмой, а также фазовые и химические превращения, приводящие к образованию целевых продуктов. Это наиболее ответственный узел во всей технологической цепи. Реактор должен обеспечивать максимально высокую степень превращения сырья в целевые продукты, высокий ресурс работы и низкие тепловые потери. Тип реактора и его конструкция определяются, в первую очередь, термодинамическими и кинетическими закономерностями плазмохимического процесса.

Закалка продуктов реакции

На выходе из плазмохимического реактора, в общем случае, получают систему из смеси целевых продуктов реакции, побочных продуктов, непрореагировавшего сырья и плазмообразующего газа. Для предотвращения обратных реакций, ведущих к снижению степени превращения (конверсии) сырья в целевые продукты, продукты реакции подают в закалочное устройство, где быстро охлаждаются до температуры, при которой скорость обратных реакций становится ничтожно малой. Охлаждение (закалку) осуществляют путем смешения продуктов реакции с газом, дисперсной жидкой фазой, дисперсной твердой фазой.

Возможна закалка в поверхностных теплообменниках. Чем больше скорость охлаждения в закалочном устройстве, тем меньше потери целевого продукта. Теплоту, отводимую при закалке, следует использовать для нагревания сырья и плазмообразующего газа, получения энергетического пара и др. Полезное использование теплоты в закалочном узле может значительно снизить удельные энергозатраты процесса. Если продукты реакции термодинамически устойчивы при температуре на выходе из реактора, то закалка не нужна. Однако и в этом случае обычно сохраняется необходимость их охлаждения для облегчения дальнейших операций и рекуперации тепловой энергии.

Выделение целевого продукта

Охлажденная до безопасной температуры реакционная смесь поступает в блок разделения, где из нее выделяются целевые продукты. В зависимости от фазового состояния и физико-химических свойств продуктов для этого применяют известные методы химической технологии: сорбцию, фильтрование, разделение под действием силовых полей и др.

Очистка отходящих газов

Если в системе, оставшейся после выделения целевых продуктов, содержатся токсичные вещества, то ее направляют в блок очистки. Очистку жидкостей и газов осуществляют известными методами. Очищенные до санитарных норм жидкости и газы выводятся из системы. Однако если на этой или предыдущей стадиях удастся выделить плазмообразующий газ или непрореагировавшее сырье, то их можно вернуть вновь в узел подготовки сырья или плазмообразующего газа. Это заметно снижает расходные коэффициенты технологического процесса. Возможен вариант использования отходящих газов и жидкостей для закалки продуктов реакции. При этом также снижаются расходные коэффициенты, и уменьшается нагрузка на блок очистки. Использование рециклов делает возможным создание безотходных экологически чистых плазмохимических технологий.

1.3. Плазмообразующие газы

Выбор плазмообразующего газа

Одним из важных преимуществ плазмохимических процессов является возможность использования в качестве теплоносителя или реагента практически любого газа. В качестве плазмообразующих газов применяют:

- одноатомные (аргон, ксенон);
- двухатомные (азот, водород, кислород);
- многоатомные (метан, диоксид углерода, аммиак и др.).

Выбирая тот или иной газ, можно создавать в реакторе любую среду: окислительную, восстановительную или нейтральную. Однако при разработке конкретного технологического процесса круг пригодных для применения газов значительно сужается и нередко сводится к единственно возможному. Ограничения в выборе плазмообразующего газа обусловлены типом генератора плазмы, технологией, а также экономикой.

Любой плазмообразующий газ должен быть нагрет до высокой температуры в том или ином типе плазмотрона. Поэтому необходимо учитывать, как свойства газа будут влиять на работу такого плазмотрона. От свойств плазмообразующего газа сильно зависят вольтамперная характеристика, ресурс работы и КПД электродугового плазмотрона. Из рис. 3 видно, насколько различается падение напряжения на единицу длины электрической дуги, горящей в различных газах.

Ограничения со стороны плазмотрона могут быть частично сняты за счет применения различных конструктивных решений. Так, разработаны специальные конструкции электродуговых плазмотронов для кислорода, водорода, азота, воздуха и метана. При работе на окислительных газах

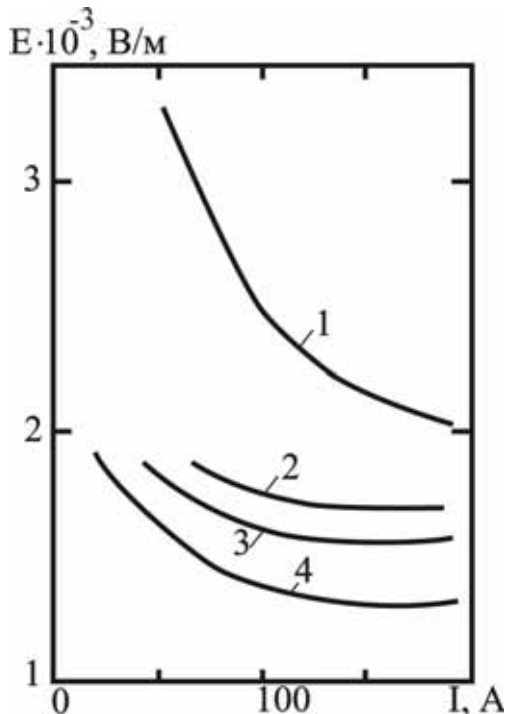


Рис. 3. Падение напряжения на единицу длины дуги, горячей в различных газах: 1 – гелий; 2 – азот; 3 – воздух; 4 – кислород

эрозию электродов можно значительно снизить подачей в приэлектродное пространство небольшого количества инертного газа, применением циркония и гафния в качестве материала термокатада, а также медного катода с магнитной стабилизацией дуги.

С технологической стороны плазмообразующий газ оценивают с точки зрения следующих параметров:

- является газ реагентом или только теплоносителем;
- переносные свойства;
- удельная энтальпия;
- максимальная температура нагрева;
- чистота;
- возможность образования побочных продуктов реакции, особенно вредных;
- возможность влияния свойств при закалке продуктов реакции на стадии выделения целевых продуктов и при очистке газовых выбросов.

Если, например, плазмообразующий газ трудно отделить от продуктов реакции, то потребуется сложная система разделения, которая по материалоемкости и занимаемой площади может в несколько раз превосходить собственно плазмохимическую часть технологической установки.

Процессы переноса количества движения, энергии и массы в плазмохимических реакторах зависят от теплофизических свойств плазмообразующих газов при высоких температурах: плотности ρ , вязкости η , теплоемкости C_p и теплопроводности λ . При выборе плазмообразующего газа следует учитывать также его удельную энтальпию. В табл. 1 показаны относительные изменения теплофизических свойств некоторых газов, наиболее часто используемых в плазмохимических процессах.

Таблица 1

Относительное изменение теплофизических свойств некоторых газов
при $P = 0,1 \text{ МПа}$

T, К	T/T_0	Азот				Воздух			
		ρ/ρ_0	λ/λ_0	η/η_0	C_p/C_{p0}	ρ/ρ_0	λ/λ_0	η/η_0	C_p/C_{p0}
1 000	3,67	0,26	2,65	2,42	1,13	0,28	2,76	2,48	1,13
2 000	7,34	0,13	5,15	3,58	1,12	0,14	5,68	4,03	1,33
3 000	11,00	0,09	7,37	5,55	1,16	0,09	20,0	5,58	2,61
4 000	14,65	0,07	10,5	6,95	1,19	0,06	25,7	7,37	3,18
5 000	18,35	0,05	27,0	8,35	1,33	0,04	29,8	8,90	2,79
6 000	22,00	0,04	95,0	9,70	1,90	0,03	94,4	4,38	7,43

Так, для диссоциированного азота при изменении температуры от 273 К до $6 \cdot 10^3$ К теплопроводность увеличивается в 95 раз. Существенно изменяются и другие свойства, причем часть из них при повышении температуры проходит через максимум.

Следует учитывать, что температурный порог диссоциации многоатомных и ионизации одноатомных газов различный для разных газов. Так, гелий легко можно нагреть до температуры $16 \cdot 10^3$ К, в то время как азот трудно нагреть даже до $8 \cdot 10^3$ К. Однако удельная энтальпия гелия при $8 \cdot 10^3$ К составляет всего 160 кДж/моль, в то время как для азота – 1 200 кДж/моль.

Часто при выборе плазмообразующего газа решающими являются экономические требования – его стоимость и доступность. Рассмотренные выше требования часто противоречивы и в таком случае выбор плазмообразующего газа представляет собой типичную задачу оптимизации по нескольким параметрам.

Компримирование (сжатие) газов

Плазмохимические процессы ведут при повышенном, атмосферном или пониженном давлении. Если процесс протекает при повышенном или атмосферном давлении, то газ необходимо предварительно сжимать (компримировать). В общем случае избыточное давление, до которого необходимо сжимать газ, определяется как сумма:

$$P = P_p + \Sigma \Delta P,$$

где P_p – необходимое давление в плазмохимическом реакторе; $\Sigma \Delta P$ – сумма гидравлических сопротивлений всех последовательно соединенных аппаратов плазмохимической установки, включая систему очистки газа, плазмотрон и плазмохимический реактор.

Если процесс ведут при атмосферном давлении, то давление газа расходуется лишь на преодоление гидравлических сопротивлений системы:

$$P = \Sigma \Delta P.$$

Сжатие газов чаще всего осуществляют поршневыми или центробежными компрессорами.

На многих химических предприятиях существует разветвленная сеть трубопроводов, по которым под избыточным давлением транспортируют воздух, азот, метан и другие газы. Азот и кислород транспортируют также в сжиженном виде в специальных емкостях – танках, снабженных устройством для газификации. Танки устанавливают на железнодорожной платформе или автомобильном шасси. Несмотря на то, что они имеют хорошую теплоизоляцию, все же часть газа непрерывно теряется (до 1 % в сутки) за счет испарения.

При сравнительно небольших расходах плазмообразующих газов и отсутствии соответствующих газопроводов, газы (воздух, аммиак, азот, кислород, водород, метан, оксиды углерода (II) и (IV), аргон и др.) транспортируют в баллонах. Для этого применяют реципиенты – баллоны вместимостью 0,4 м³, рассчитанные на давление 20 МПа. Более широкое распространение получили баллоны вместимостью 0,04 м³, рассчитанные на давление до 15 МПа. Баллоны заполняют на месте получения того или иного газа.

Очистка газов

Содержащиеся в газе примеси могут отрицательно влиять на работу плазмотрона и качество получаемых продуктов. Например, примесь 0,5 % кислорода в инертном газе сокращает ресурс работы электродугового плазмотрона в несколько раз. Ресурс снижается также в присутствии водяного пара и других кислородсодержащих соединений.

Содержащиеся в газах пыль и масло (последнее поступает в заметных количествах из поршневых компрессоров) накапливаются в трубопроводах и в каналах плазмотрона. Продукты термического разложения веществ, содержащихся в пыли и масле, могут конденсироваться на стенках разрядного канала плазмотрона, ухудшая тем самым его работу, или же попадать в плазмохимический реактор, загрязняя получаемые продукты. Даже небольшие примеси некоторых веществ в плазмообразующем газе способны заметно снизить качество получаемых продуктов. Так, при синтезе многих катализаторов в присутствии хлор- или серосодержащих соединений, в зависимости от концентрации примесей, наблюдается частичная или полная потеря активности целевых продуктов.

Перед поступлением в плазмотрон газ должен быть очищен от пыли, масла, водяного пара и кислорода (последнее при использовании инертных газов), а также вредных примесей, способных снизить качество получаемых продуктов. Газы, получаемые централизованно (например, азот и кислород на установках разделения воздуха) в дополнительной очистке от пыли и масла не нуждаются. Атмосферный воздух, сжатый компрессором, может содержать значительное количество пыли, влаги и масла. Содержание пыли в воздухе находится в пределах $2 \cdot 10^{-6} \dots 2 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$.

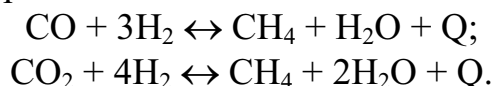
Для предварительной очистки больших количеств воздуха от пыли применяют масляные фильтры, в которых воздух проходит через слой колец Рашига, смоченных маслом, или через фильтрующие сетки, для тонкой очистки от пыли – фильтры с волокнистой насадкой.

Очистка газов от водяного пара производится адсорбцией силикагелем или активным глиноземом. После осушки силикагелем содержание влаги в газе не превышает $3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, а после адсорбции активным глиноземом – $5 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$. После насыщения адсорбентов влагой их регенерируют, продувая газом, нагретым до 443...453 К при осушке силикагелем, и 518...543 К при осушке активным глиноземом. Синтетические цеолиты можно применять для адсорбции влаги, а также для очистки газов от оксида углерода (IV), аргона, кислорода и т. д.

В последнее время для очистки газов от примесей с полярными молекулами применяют искусственные иониты (ионообменные смолы). Иониты хорошо поглощают аммиак, оксиды углерода (IV) и серы (IV), сероводород и другие газы. При необходимости одновременного поглощения двух или нескольких газов различной природы рекомендуется использовать аппараты со смешанными ионитами. Очистка газов ионитами осуществляется в обменных колоннах периодического действия. Параллельное включение колонн обеспечивает непрерывность процесса. Полный цикл работы колонны можно разделить на 4 стадии:

- 1) ионообмен, т. е. поглощение примесей из газового потока активными ионогенными группами ионита;
- 2) отмывка ионита от механических примесей;
- 3) регенерация ионита;
- 4) отмывка ионита от регенерирующего раствора.

Тонкую очистку газа от оксидов углерода (II) и углерода (IV) производят гидрированием до метана (метанирование) на никельалюминиевом катализаторе по реакциям



Процесс ведут при 553...623 К и объемной скорости процесса равный $4 \cdot 200 \text{ ч}^{-1}$. На выходе из метанатора газ содержит не более 20 миллионных долей CO и 6 миллионных долей CO₂.

Дозирование плазмообразующих газов

Сжатый и очищенный от примесей газ подают в плазмотрон. Дозирование поддерживает в заданных пределах массовый расход газа G .

Принципиальная схема дозирования газа представлена на рис. 4.

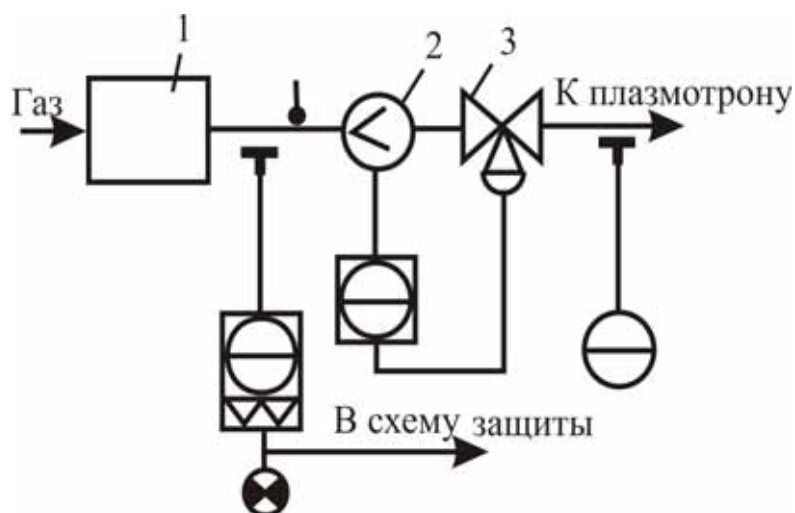


Рис. 4. Схема дозирования плазмообразующего газа:
1 – компрессор; 2 – измеритель расхода; 3 – дроссельное устройство

Газ от компрессора (1) по трубопроводу поступает в измеритель расхода (2), например электрический ротаметр. Регулирование производится автоматически изменением открытия дроссельного устройства (3). Контроль ведут по сигнализируемой величине давления P , т. к. значительное изменение ее свидетельствует о серьезных нарушениях процесса. Если давление P или расход G выходят за установленные пределы, срабатывают автоматические устройства защиты, отключающие электропитание плазмотрона и прекращающие подачу газа от компрессора. При отключении плазмотрона срабатывает звуковая или световая сигнализация.

Если используется одноконтурная система автоматического регулирования (САР), то изменение давления в системе влечет за собой изменение расхода газа. Для более точного дозирования газа на заданном уровне применяют многоконтурную САР, в которой вспомогательный регулятор предотвращает изменение расхода при изменении давления в системе.

1.4. Сырье

Подготовка и подача сырья

Сырье может находиться в различных агрегатных состояниях твердом, жидком или газообразном, в зависимости от которых применяют те или иные способы подготовки, дозирования и подачи сырья в плазмохимический реактор.

Твердое сырье. Для увеличения поверхности раздела фаз твердое сырье измельчают. Степень измельчения сырья зависит от способа его дальнейшей переработки. Основными являются три способа переработки сырья:

- сырье подается в плазменную струю и перемещается вместе с ней;
- сырье находится во взвешенном слое;
- сырье обрабатывается плазмой в неподвижном слое.

Необходимый химический и гранулометрический состав шихты получают путем дробления, измельчения и смешения отдельных компонентов. Если требуется высокая однородность распределения компонентов в сырье, то их предварительно смешивают в виде раствора или пульпы. Полученную смесь упаривают, сушат и измельчают.

Следует учитывать, что в плазмохимических процессах обычно не происходит рафинирования сырья, т. е. имеющиеся в сырье нежелательные примеси могут переходить в целевые продукты. Поэтому на стадии подготовки необходимо принять меры для удаления из сырья вредных примесей известными в химической технологии методами: перекристаллизацией, отмывкой, выщелачиванием и др.

При переработке шихты в неподвижном слое характерный линейный размер кусков составляет $10^{-2} \dots 10^{-1}$ м; при переработке в кипящем слое размер зерен равен $10^{-3} \dots 10^{-2}$ м, а при переработке порошка в плазменной струе $10^{-6} \dots 10^{-4}$ м. Подача твердого сырья в плазмохимический реактор и дозирование сырья зависят от его фракционного состава.

Подача сыпучих материалов в плазмохимический реактор и предварительное их дозирование осуществляются механическими или пневматическими питателями различных типов. Основные требования, предъявляемые к питателям – равномерность подачи и возможность регулирования расхода. На рис. 5 показан барабанный питатель, пригодный для подачи порошковых, зернистых и мелкокусковых материалов. Производительность барабанного питателя (в кг/с) рассчитывают по формуле

$$Q = Vin\varphi\rho,$$

где V – объем ячейки барабана; i – число ячеек; n – число оборотов барабана; φ – коэффициент разрыхления; ρ – насыпная плотность материала.

Окончательное дозирование производится дозаторами непрерывного действия объемного или массового типа. Конструктивно дозаторы часто объединяют с питателями. На рис. 6 показан винтовой дозатор для зернистых или влажных порошковых материалов. Для подачи сухих порошковых материалов в плазменную струю удобен пневматический питатель-дозатор (рис. 7).

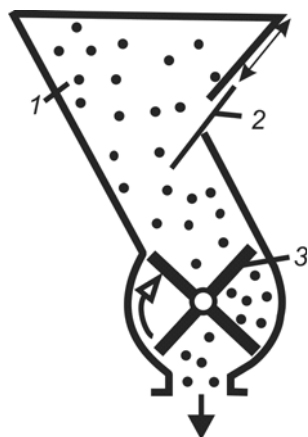


Рис. 5. Барабанный питатель:
1 – бункер; 2 – задвижка;
3 – барабан

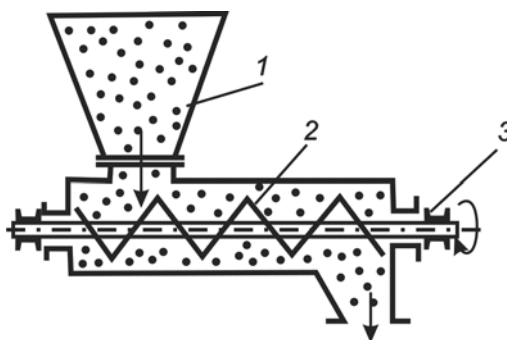


Рис. 6. Винтовой дозатор:
1 – бункер; 2 – винт;
3 – привод

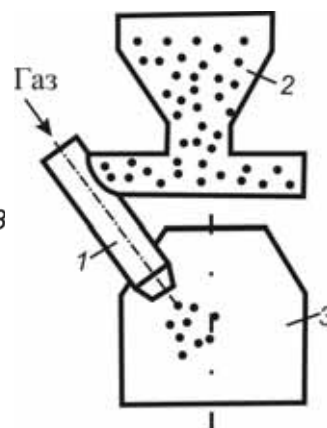


Рис. 7. Пневматический питатель-дозатор:
1 – патрубок; 2 – бункер;
3 – реактор

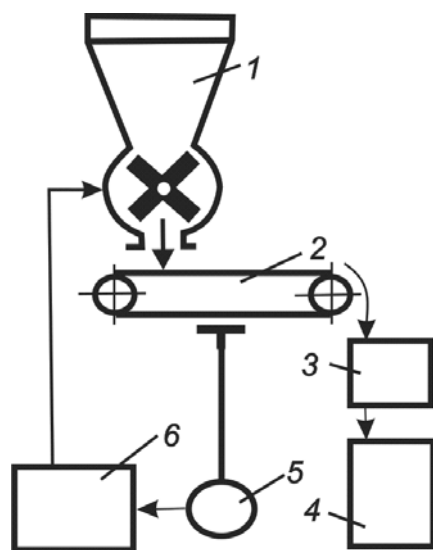


Рис. 8. Схема автоматического дозатора непрерывного действия:
1 – питатель; 2 – конвейер; 3 – ленточный
массоизмеритель; 4 – бункер;
5 – датчик; 6 – САР

От точности дозирования во многом зависит качество получаемых целевых продуктов. Однако обеспечение высокой точности дозирования порошковых материалов является трудной технической задачей. Точность дозирования снижается из-за явлений сводообразования, сегрегации, слеживаемости, образования пустот, колебания в широких пределах насыпной плотности материала. Для повышения точности дозирования применяют различные комбинации дозирующих устройств. Например, порошковый материал предварительно дозируют винтовым устройством, а затем пневматическим. Вредные явления типа сводообразования устраняют наложением на систему колебаний с помощью электрических или пневматических

вибраторов. Схема автоматического массового дозатора непрерывного действия показана на рис. 8.

Питатель (1) подает дозируемый материал на конвейер (2) ленточного массоизмерителя (3) и далее в бункер (4). Масса материала непрерывно преобразуется датчиком (5) в пропорциональный электрический или пневматический сигнал, поступающий в систему автоматического регулирования (6). САР воздействует на питатель, обеспечивая его производительность, равную заданной.

Жидкое сырье. При переработке летучих жидкостей, способных испаряться без остатка, целесообразно предварительно перевести их в парообразное состояние, например, за счет теплоты отходящих газов. При этом улучшаются условия перемешивания сырья и плазмы, а также уменьшаются энергозатраты. Жидкое сырье, представляющее собой растворы нелетучих соединений, суспензии или пульпы, подают в реактор в виде капель. Диспергирование жидкостей производят любым известным методом, но чаще всего для этого применяют пневматические или центробежные форсунки.

На рис. 9 показана схема подготовки и подачи в реактор жидкого сырья.

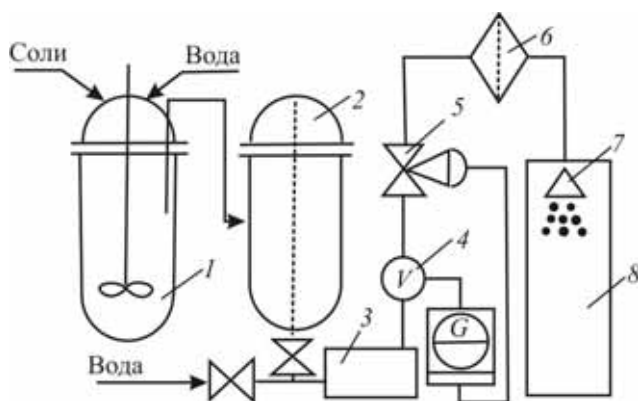


Рис. 9. Схема подачи в реактор жидкого сырья:

- 1 – реактор; 2 – мерник;
- 3 – насос; 4 – измеритель расхода;
- 5 – дроссельное устройство; 6 – фильтр;
- 7 – форсунка; 8 – реактор

В большинстве случаев жидкое сырье получают растворением солей в воде. В зависимости от свойств растворимых веществ процесс растворения ведут при нагревании или охлаждении. После растворения и корректировки концентрации раствор из реактора (1) подается в мерник (2), откуда насосом (3) на форсунку (7), установленную на реакторе (8). Для обеспечения качественного распыления жидкости форсункой ее подают под давлением не менее 1 МПа.

Для создания давления применяют как центробежные, так и поршневые насосы. Для подачи сравнительно небольших количеств жидкости удобны дозирующие насосы, производительность которых можно регулировать изменением числа ходов поршня (штока) или длины хода поршня. Высокую точность дозирования жидкого сы-

рья обеспечивает САР, состоящая из измерителя расхода (4), например электрического ротаметра, и дроссельного устройства (5). Механические форсунки, особенно малой производительности, весьма чувствительны к твердым примесям. Для предотвращения засорения каналов форсунки твердыми примесями перед ней устанавливают фильтр (6). После прекращения подачи раствора в плазмохимический реактор во избежание отложения солей на стенках рекомендуется промыть систему водой на участке от насоса до форсунки.

Если в жидкости содержатся нерастворенные вещества, например, соли, гидроксиды или оксиды, то в зависимости от дисперсности частиц и их концентрации они образуют суспензию или пульпу. Подача суспензии или пульпы в плазмохимический реактор затруднена вследствие того, что под действием гравитационных сил частицы, обладающие, как правило, большей, чем у растворителя, плотностью, выпадают в осадок. При этом нарушаются однородность химического состава и работа форсунок, уменьшается живое сечение трубопроводов. Для сохранения высокой однородности химического состава длина трубопроводов от смесителя до форсунки должна быть минимальной. Необходимо обеспечение интенсивного перемешивания жидкости. При подаче пульпы насос следует устанавливать в непосредственной близости от форсунки. Эффективное перемешивание достигается при байпасировании части пульпы. В некоторых случаях расслаивание суспензий можно предотвратить или замедлить добавлением в жидкость поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Надежность работы системы подачи жидкого сырья в плазмохимический реактор во многом зависит от правильного выбора конструкции форсунки. Следует учитывать также, что при увеличении производительности форсунки растет средний диаметр капель и пропорционально квадрату диаметра уменьшается поверхность теплообмена. Поэтому замена одной форсунки большой производительности несколькими форсунками с эквивалентной суммарной производительностью повышает эффективность диспергирования жидкости, перемешивания сырья и плазмы в реакторе.

Газообразное сырье. Подготовка, дозирование и подача газообразного сырья в плазмохимический реактор принципиально не отличается от аналогичных операций для плазмообразующих газов. Газообразное сырье подают в плазмохимический реактор в виде струй через одно или несколько отверстий. В ряде случаев возможно предварительное сме-

шивание сырья с плазмообразующим газом на входе в плазмотрон. При одновременной подаче в реактор с конденсированным сырьем газообразное сырье можно использовать в качестве транспортирующего газа в пневматических дозаторах или для распыления жидкостей в пневматических форсунках. При этом уменьшаются как разбавление продуктов реакции инертным газом, так и энергозатраты.

Перемешивание сырья с плазмой

Плазмохимический процесс начинается с перемешивания сырья с плазмой. Под перемешиванием понимается процесс распределения сырья в потоке плазмы для достижения заданной степени однородности концентрации, скорости и температуры среды в поперечном сечении реактора за время, меньшее, чем время пребывания среды в реакторе. Перемешивание считается полным, когда выравниваются средние по времени значения скорости, температуры и концентрации компонентов.

На первой стадии смешения компоненты распределяются по объему равномерно в виде турбулентных глобул, внутри которых распределение неравномерное. На второй стадии за счет процессов диффузии происходит выравнивание концентраций на молекулярном уровне.

При перемешивании глобулы дробятся, пока размер их станет сравнимым по порядку величины с масштабом Колмогорова

$$l_k = 10l \text{Re}^{-\frac{3}{4}},$$

где l – характерный линейный размер потока; Re – критерий подобия Рейнольдса.

Характерная продолжительность молекулярной диффузии в масштабе l_k значительно меньше продолжительности уменьшения размеров глобул в турбулентном потоке. Поэтому скорость процесса перемешивания определяется скоростью уменьшения размеров крупных глобул.

Скорости плазмохимических реакций столь высоки, что характерная продолжительность химических превращений становится сравнимой с характерной продолжительностью процессов переноса. Таким образом, химические превращения частично происходят уже при перемешивании, что обуславливает в итоге разную глубину взаимодействия компонентов и ухудшение качества или уменьшение выхода целевых продуктов. Отсюда жесткие требования к скорости перемешивания. Считается, что продолжительность перемешивания должна быть на порядок меньше продолжительности плазмохимического процесса в целом.

Высокая скорость перемешивания достигается при взаимодействии струйных течений. Подача в реактор струй газообразного или жидкого сырья обычно не вызывает затруднений. Предварительно диспергированное и распределенное в газе или жидкости твердое сырье можно подавать в реактор также в виде струи, на которую распространяются закономерности хорошо разработанной теории двухфазного течения.

В общем случае интенсивность перемешивания струй зависит от следующих факторов:

- характерный линейный размер и форма устья струй;
- угол атаки струй;
- характеристика турбулентности струй;
- относительный шаг между струями;
- отношение скоростных напоров струй;
- отношение диаметров устьев струй и др.

Некоторые свойства струй

При движении газа или жидкости в потоке возникают поверхности тангенциального разрыва, течения по обе стороны такой поверхности называются струйными. На поверхности раздела происходит разрыв скорости течения, температуры, концентрации, тогда как распределение статического давления остается непрерывным.

На поверхности тангенциального разрыва в связи с его неустойчивостью возникают вихри, вследствие чего между соседними струями происходит поперечный перенос количества движения, теплоты и вещества. На границе двух струй формируется область конечной толщины с непрерывным распределением скорости, температуры и концентрации; эта область называется струйным турбулентным пограничным слоем.

Утолщение струйного пограничного слоя, состоящего из увлеченного вещества окружающей среды и заторможенного вещества самой струи, приводит, с одной стороны, к увеличению поперечного сечения, а с другой стороны – к утончению ядра струи (рис. 10).

Часть струи, в которой имеется потенциальное ядро течения, называют начальным участком. Скорость в потенциальном ядре постоянна. Далее по течению следуют переходной и основной участки. Струя, распространяющаяся в покоящейся среде, называется затопленной. В такой струе поперечные составляющие гораздо меньше продольных составляющих величин.

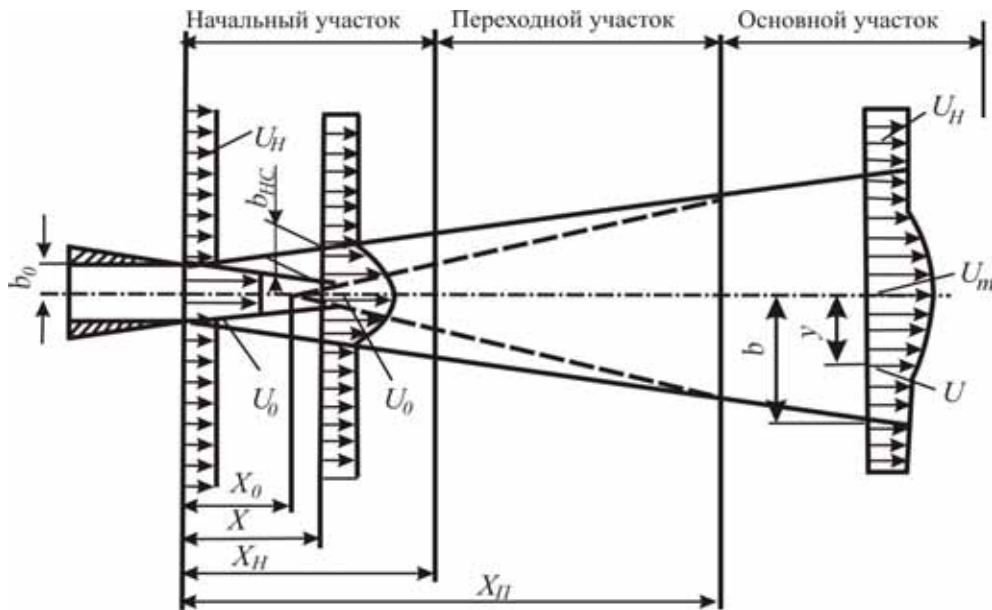


Рис. 10. Схема течения в струе

Опыты показывают, что профили избыточных значений скорости (рис. 11), температуры и концентрации как в затопленной турбулентной струе, так и в струе, распространяющейся в спутном потоке, имеют одинаковую универсальную форму:

$$\frac{\Delta U}{\Delta U_M} = \frac{U - U_H}{U_M - U_H} = f\left(\frac{y}{y_C}\right),$$

где U – скорость на расстоянии y от оси струи; U_M – скорость на оси струи; U_H – скорость спутного потока; y_C – расстояние от оси струи до места, в котором избыточная скорость U_C вдвое меньше своего максимального значения:

$$U_C = U_H = 0,5(U_M - U_H).$$

Для описания профилей скорости на основном участке струи любой формы Г. Шлихтинг теоретически получил зависимость

$$\frac{U - U_H}{U_M - U_H} = f(\eta) = (1 - \eta^2)^2,$$

где $\eta = y/b$ – расстояние от точки со скоростью U до оси струи, выраженное в долях радиуса данного сечения струи.

Из уравнения легко определяется относительное расстояние до точки, в которой избыточная скорость вдвое меньше, чем на оси струи:

$$\eta_C = \frac{y_C}{b} = 0,441.$$

Схема развития струи газа в поперечном потоке приведена на рис. 12.

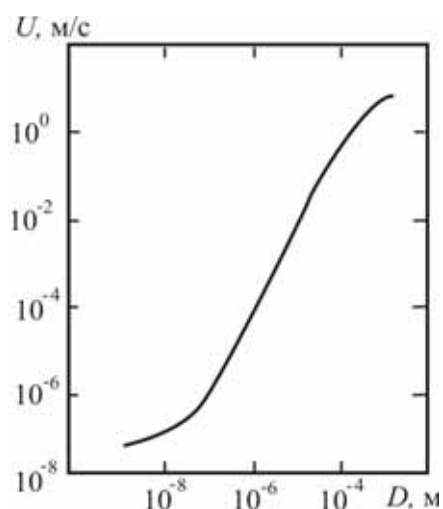


Рис. 11. Профиль безразмерной избыточной скорости на основном участке струи

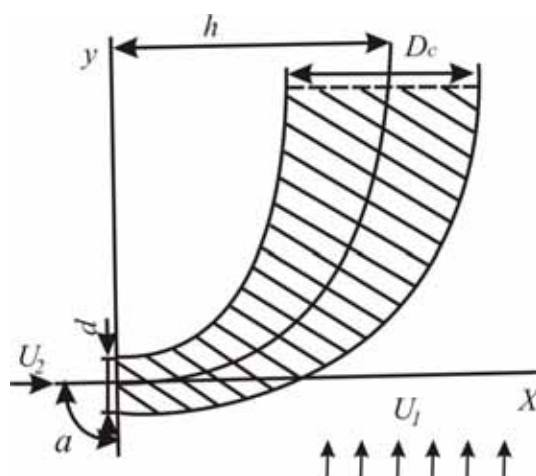


Рис. 12. Схема развития струи в поперечном потоке газа

На основании многочисленных экспериментов Ю.В. Ивановым [1] получено уравнение оси струи в сносящем потоке для $\alpha = 90^\circ$:

$$\frac{ay}{d} = 195 \left(\frac{p_1 U_1^2}{p_2 U_2^2} \right)^{1,3} \left(\frac{ax}{d} \right)^3,$$

где a – коэффициент структуры струи, $0,06 \leq \alpha \leq 0,008$.

Абсолютная величина проникновения газовой струи в поток определяется по формуле

$$h = kd \frac{U_2}{U_1} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}},$$

где k – опытный коэффициент, $k = 2,2$; U – скорость; ρ – плотность; индекс 1 относится к сносящему потоку; индекс 2 – к струе. Для любого коэффициента структуры формула может быть записана так:

$$\frac{h}{d} = \frac{0,132 U_2}{a U_1} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}.$$

При средних значениях a и углах атаки $45^\circ \leq \alpha \leq 135^\circ$ дальность струи может быть представлена в виде

$$aD_1 = \frac{ax}{d} = k_1 \frac{U_2}{U_1} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}},$$

где $k_1 = 0,1; 0,11; 0,12; 0,11; 0,1$ для углов атаки $\alpha = 45, 60, 90, 120$ и 135° соответственно; D_1 – дальность струи, т. е. относительное расстояние x/d по нормали от плоскости устья до места на оси струи, в котором проекция осевой скорости на ось x составляет 5 % от устьевой

скорости струи. Из последнего уравнения видно, что наибольшей дальностью обладают струи с углом атаки $\alpha = 90^\circ$. Диаметр струи в поперечном потоке можно определить из уравнения

$$D_0 = \frac{0,098}{a} dq^{0,5} \omega^{-0,13},$$

где q – гидродинамический параметр; ω – отношение плотностей смешивающихся газов.

При смешении холодного газа с плазмой $\omega = 0,1 \dots 0,15$

$$q = \frac{\rho_2 \omega_2^2}{\rho_1 \omega_1^2},$$

где индекс 1 относится к основному потоку, индекс 2 – к струе.

В действительности сечение круглой струи, развивающейся в поперечном потоке, приобретает подковообразную форму, обращенную выпуклой стороной навстречу потоку. Это вызвано тем, что за струей, непроницаемой для потока, образуется циркуляционная зона. Зависимость дальности струи от гидродинамического параметра удовлетворительно аппроксимируется уравнением

$$h = 2,48 dq^{0,26}.$$

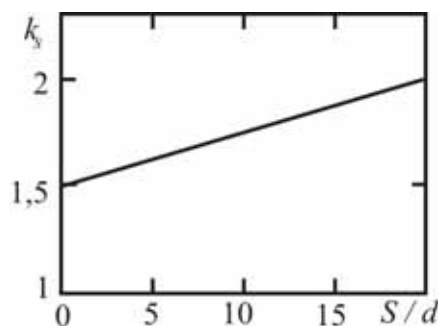


Рис. 13. Зависимость k_s от S/d

Глубина проникновения ряда струй в поперечный поток газа может быть определена по формуле

$$h = k_s \sin \alpha d \frac{U_2}{U_1} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}},$$

где k_s – коэффициент относительного шага (рис. 13), s – шаг между осями отверстий; d – диаметр отверстий.

Интересно отметить, что отношение диаметра струи в потоке D_c , измеренного на расстоянии h от устья струи, является величиной постоянной:

$$\frac{D_c}{h} = 0,75.$$

Экспериментально показано, что чем меньше относительный шаг отверстий, тем меньше глубина проникновения струй в поток.

Перемешивание сырья с плазмой в реакторе

Существенным отличием процесса перемешивания в плазмохимическом реакторе от перемешивания свободных струй является ограничение объема перемешивания стенками реактора. Поток можно считать свободным, пока его пограничный слой не соприкоснется со стенками

реактора. Взаимодействие потока со стенками реактора приводит к дополнительной турбулизации, изменению траектории движения, возникновению циркуляционных течений. Особенно усложняется картина течения при столкновении встречных струй.

Для типичных вариантов организации процесса перемешивания в плазмохимическом реакторе получены эмпирические соотношения, которые позволяют определить длину зоны перемешивания L . Зная величину L , можно легко определить продолжительность процесса перемешивания:

$$t = L / U,$$

где U – линейная скорость движения среды в реакторе.

Наибольший интерес представляют два варианта перемешивания, при которых струи плазмы и сырья вводятся в реактор: спутно и под углом друг к другу. Частным случаем второго варианта является встречная подача струй. Применяется также подача нескольких струй в основной поток, причем возможна подача как струй плазмы в поток сырья, так и струй сырья в поток плазмы.

Схема перемешивания плазменного теплоносителя со спутным потоком холодных реагентов показана на рис. 14. Плазма вводится в цилиндрическую камеру смешения диаметром D через отверстие диаметром d . В этом случае распределение теплоносителя в реакторе можно считать установившимся, когда внешние границы потока пересекутся со стенками цилиндрической камеры смешения при условии, что L больше длины начального участка струи. Показано, что в широком диапазоне значений числа Рейнольдса скорости и температуры турбулентных струй

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = 0,22 \dots 0,3.$$

Отсюда получаем

$$L = D / \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = (1,7 \dots 1,8)D.$$

При поперечном вводе плазмы в поток сырья (рис. 15) дальностью плазменной струи h , т. е. расстояние по радиусу от стенки реактора до оси вводимого потока в точке, где оба течения становятся соосными, оценивается выражением

$$h / d = 2,48q^{0,26},$$

здесь

$$q = \frac{\rho_1 U_1^2}{\rho_2 U_2^2},$$

где ρ_1, U_1 – плотность и линейная скорость холодного газа соответственно; ρ_2, U_2 – плотность и линейная скорость горячего газа соответственно.

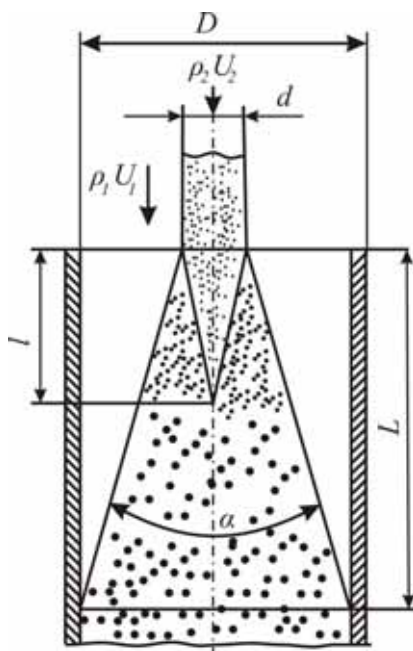


Рис. 14. Схема перемешивания плазменного теплоносителя со спутным потоком

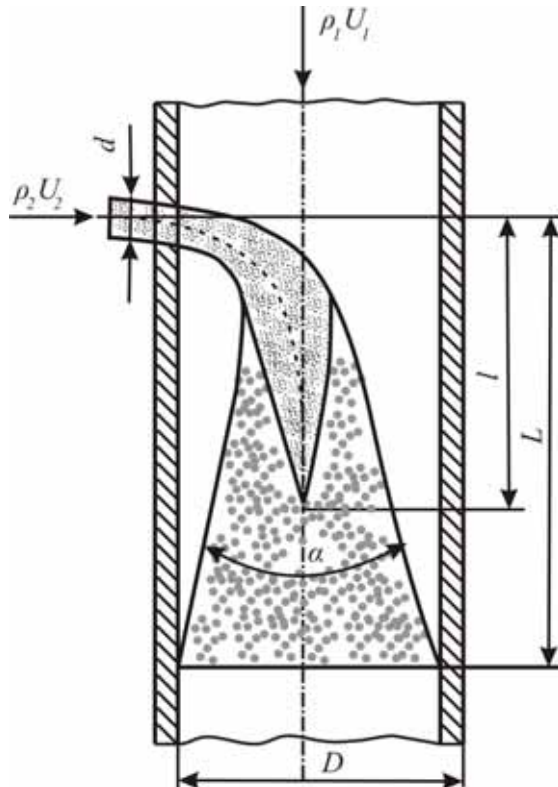


Рис. 15. Схема перемешивания при поперечном вводе теплоносителя в поток сырья

Соотношение справедливо для $U_1 = 10...50$ м/с; $U_2 = 400...700$ м/с; $T = (3...4) \cdot 10^3$ К. Длина зоны смешения L при введении плазменной струи

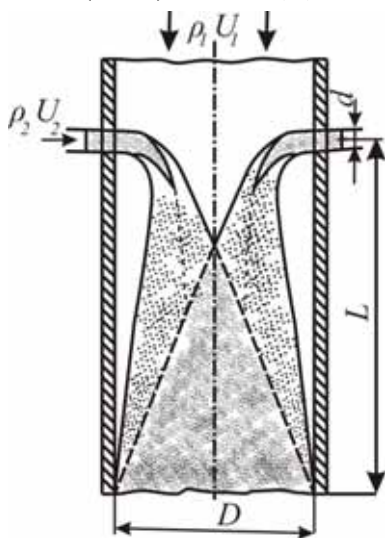


Рис. 16. Схема перемешивания при радиальной подаче струи

в холодный поток меньше, чем при введении холодной струи в поток плазмы, поскольку угол раскрытия плазменной струи больше, чем холодной. Длина зоны смешения L в цилиндрическом канале обычно не превышает $2D$. Уменьшая диаметр канала D , можно уменьшить L , однако всегда должно соблюдаться условие $L \gg l$. Исходя из приближенной модели турбулентной струи и последнего условия, можно установить соотношение между диаметром устья и смесительного участка реактора $D = (2,5...3,5)d$.

При радиальной подаче нескольких струй в реактор (рис. 16) возможно два варианта: струи достигают оси смесителя и разворачиваются по потоку; струи соударяются на оси смесителя. Во втором варианте перемешивание является более интенсивным вследствие дополнительного

дробления сталкивающихся струй. При перемешивании с соударяющимися струями рекомендуется соотношение

$$D \leq (6...8)d.$$

Перемешивание будет эффективным при $q > 100$. Если $q > 200...300$, то длина зоны перемешивания практически не зависит от значения гидродинамического параметра q и обычно не превышает $2D$. При радиальной подаче нескольких струй плазмы пропорционально уменьшается единичная мощность плазмотрона. Это позволяет создавать агрегаты большой единичной мощности за счет работы нескольких плазмотронов на одну камеру смешения.

Большое распространение получил предложенный М.Ф. Жуковым с сотрудниками трехдуговой плазмохимический реактор, в котором струи плазмы вводятся в камеру смешения по нормали или под углом к оси холодного потока. Экспериментально установлено, что смешение плазменных струй с холодным сносящим потоком сырья наиболее интенсивно при соблюдении условия

$$\varphi = \frac{F_{И} \rho_2 U_2^2}{F_{Я} \rho_1 U_1^2},$$

где $F_{И}$ – площадь сечения канала истечения сносящего потока; $F_{Я}$ – площадь сечения ядра, образовавшегося при соударении плазменных струй.

С достаточной степенью точности можно принять

$$F_{Я} = 0,785d^2,$$

где d – диаметр сопла плазмотрона.

Иногда более целесообразна подача нескольких сырьевых струй в соосный с реактором поток плазмы. В этом случае задают допустимую продолжительность смешения, а также расход сырья. Затем определяют скорость осевого потока на входе в смеситель:

$$U_1 = \left[V_{0_1} \left(\frac{t}{0,004\beta\sqrt{\frac{T}{P}}} \right)^{-2} \right]^{\frac{1}{3}},$$

где V_{0_1} – объемный расход газа осевого потока при нормальных условиях; t – заданная продолжительность смешения;

$$\beta = \frac{1 + \frac{m_2}{m_1}}{1 + \frac{m_2}{2m_1}},$$

здесь m_1, m_2 – массовые скорости осевого потока и вводимых в него струй соответственно; T, P – температура и давление в начальном сечении соответственно.

Диаметр осевого потока в начальном сечении определяется по уравнению

$$D = 0,00114 \sqrt{\frac{V_{01}}{U_1} \cdot \frac{T}{P}}.$$

Путь смешения можно легко найти из экспериментальной зависимости

$$L = 3,2D.$$

Использование закрученных струй интенсифицирует перемешивание. Основными отличиями закрученных струй являются более интенсивное расширение струи и быстрое затухание избыточной скорости и других параметров вдоль ее оси. Следует учитывать, что при интенсивной закрутке струи вблизи устья на оси возникает область возвратного течения.

Перемешивание можно также интенсифицировать наложением на систему колебаний, например, акустических или гидродинамических пульсаций.

Нагревание сырья

Продолжительность нагревания газообразного сырья равна продолжительности перемешивания его с плазмой до молекулярного уровня. Частицы жидкого или твердого сырья после перемешивания имеют более низкую температуру, чем окружающий их газ, и для их нагревания требуется дополнительное время. Для обеспечения быстрого нагревания жидкие или твердые частицы, подаваемые в плазмохимический реактор, должны быть достаточно малы. Это объясняется тем, что нагревание частицы плазмой происходит за счет теплоотдачи от плазмы к поверхности частицы и последующего распространения теплоты внутрь частицы путем теплопроводности. Мерой отношения внешней теплоотдачи и внутренней теплопроводности является критерий Био:

$$Bi = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda},$$

где α – коэффициент теплоотдачи от плазмы к частице; λ – коэффициент теплопроводности частицы; l – характерный линейный размер частицы.

Очевидно, что при Bi :

< 1 лимитирующим будет внешний теплообмен;

> 1 основным фактором повышения эффективности теплообмена является увеличение времени нагрева;

= 1 внешнее и внутреннее термические сопротивления равны.

Считают, что внутренним термическим сопротивлением частицы можно пренебречь, если $Bi \leq 0,2$. Оценим, какому размеру частицы это соответствует. Пусть коэффициент теплоотдачи от плазмы к частице $\alpha = 100 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, а коэффициент теплопроводности материала частицы $K = 0,1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, тогда

$$1 = Bi \frac{\lambda}{\alpha} = 0,2 \frac{0,1}{100} = 0,0002 \text{ м} = 200 \text{ мкм}.$$

Нагревание твердых и жидких частиц часто сопровождается фазовыми переходами: плавлением, испарением или сублимацией.

Переход вещества из конденсированной фазы в газовую при ее нагревании приводит к существенной интенсификации последующих процессов. Так, например, гомогенное восстановление вольфрама из оксидов в газовой фазе происходит неизмеримо быстрее твердофазного восстановления.

Скорость испарения малых частиц можно оценить по уравнению

$$v_s = -\frac{dm}{dt} = 2\pi ab^2 \rho D,$$

где a – диаметр частицы; b – внешний диаметр пленки газа; ρ – парциальная плотность паров испаряющегося вещества; D – коэффициент диффузии пара в газовой фазе. Из уравнения состояния идеальных газов

$$\rho = \frac{PM}{R_0 T}.$$

Существует ряд формул для расчета коэффициента диффузии пара в газовой фазе, например:

$$D = \frac{3}{8\pi d^2} \left[\frac{kT(m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2} \right]^{\frac{1}{2}},$$

где d – диаметр молекулы пара; m_1, m_2 – молекулярная масса пара и газа соответственно.

Следует учитывать, что нагреваемые частицы конденсированной фазы, как правило, немонодисперсные. Закон распределения частиц по размерам определяется способом их подготовки, например, диспергированием жидкости форсунками, дроблением и измельчением твердых тел, поэтому продолжительность нагревания отдельных фракций будет разной. В то время как мелкие частицы уже нагреются до заданной температуры, крупные будут еще относительно холодными. Для интенсификации теплообмена частиц различных размеров при $Bi < 1$ необходимо обеспечить как можно большую скорость их движения относительно газовой фазы. На движущуюся в плазме частицу действуют две противоположно направленные силы: сила инерции и сила трения. Под действием

силы трения скорости частицы и газа неизбежно сближаются, и интенсивность теплообмена становится минимальной. Время, необходимое для достижения состояния, при котором скорость частицы составит 95 % от скорости газа (или наоборот), можно определить из выражения

$$t = 0,666r^2\rho/\eta$$

где η – динамическая вязкость плазмы r , ρ – радиус и плотность частицы соответственно.

Если на двухфазный поток наложить колебания с частотой

$$f \geq 1,5\eta/r^2\rho,$$

то каждый раз после выравнивания скорости газа и конденсированных частиц газ будет ускоряться относительно последних, способствуя интенсификации процесса теплоотдачи.

Частота колебаний для частиц разного фракционного состава должна быть различной. Так, для нагрева в воздушной плазме твердых частиц радиусом $0,5 \cdot 10^{-5}$ м и плотностью $3\,970 \text{ кг/м}^3$ расчетная частота колебаний равна $1\,030$ Гц, а для частиц радиусом $0,5 \cdot 10^{-4}$ м и плотностью $2\,520 \text{ кг/м}^3$ – $16,2$ Гц. Для максимальной интенсивности теплообмена полидисперсных частиц необходимо высокую частоту колебаний, характерную для мелких частиц, модулировать низкой частотой колебаний, соответствующей крупным частицам. Накладывая на поток только низкочастотные колебания, можно избирательно интенсифицировать теплообмен газа с крупными частицами, т. е. сближать продолжительность нагрева частиц различных фракций.

Конденсация и кристаллизация

Свойства труднолетучих продуктов плазмохимических реакций во многом зависят от процесса формирования их структуры при конденсации и кристаллизации. Если новое вещество образуется в газофазной реакции, то через некоторое время парциальное давление слаболетучего вещества p превышает его равновесное давление p_0 , в результате чего начинается образование зародышей конденсированной фазы. Пересыщение пара снижается за счет образования или роста новых зародышей. При достаточно быстром охлаждении системы пересыщение увеличивается и, как следствие, происходит спонтанная объемная конденсация. В зависимости от степени пересыщения и вязкости системы будут изменяться положения максимумов скоростей образования двух- и трехмерных зародышей. На графике зависимости скорости образования зародышей и роста кристаллов от пересыщения системы (рис. 17) можно выделить две метастабильные области, в которых спонтанная кристаллизация невозможна. В области малого пересыщения ($C < C_I$) трехмер-

ные зародыши не возникают в силу большой работы их образования. В этой области возможен лишь рост имеющихся зародышей. Высокой степени пересыщения соответствует высокая вязкость системы.

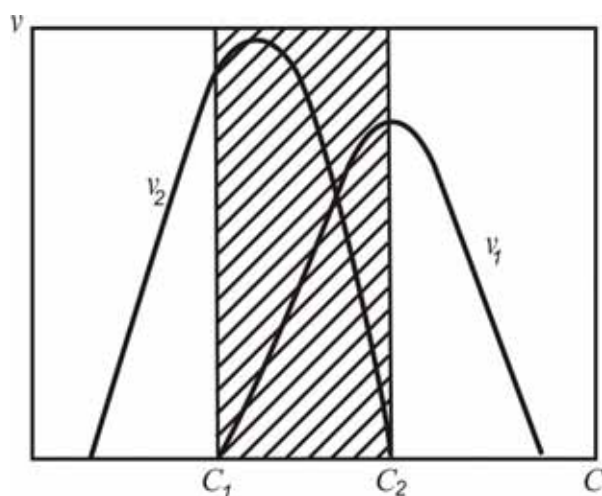


Рис. 17. Зависимость скорости образования зародышей v_2 и роста частиц дисперсной фазы v_1 от степени пересыщения

ся от нормального закона распределения ввиду различного характера их образования при малых и больших величинах пересыщения.

Основными факторами, влияющими на дисперсность получаемых продуктов, являются: скорость химической реакции, температура и скорость ее изменения, наличие в системе центров зародышеобразования, химическая природа кристаллизующихся веществ.

Повысить степень перенасыщения и увеличить скорость кристаллизации можно путем понижения температуры. При выводе системы с большой концентрацией вещества из области высоких температур в зону закалки происходит резкое падение температуры и по отношению к новой температуре система становится сильно пересыщенной. В зависимости от скорости охлаждения кристаллизация может происходить в различных температурных интервалах (рис. 18).

При этом лимитирующей стадией процесса является диффузия вещества к центрам кристаллизации, поэтому рост кристаллов затруднен и наблюдается преимущественное образование центров кристаллизации без дальнейшего их роста (область $C > C_2$). В области $C_1 < C < C_2$ одновременно протекают два процесса: образование новых центров кристаллизации и рост возникших прежде, обуславливающих полидисперсную структуру полученных продуктов. Распределение частиц по размерам отличается

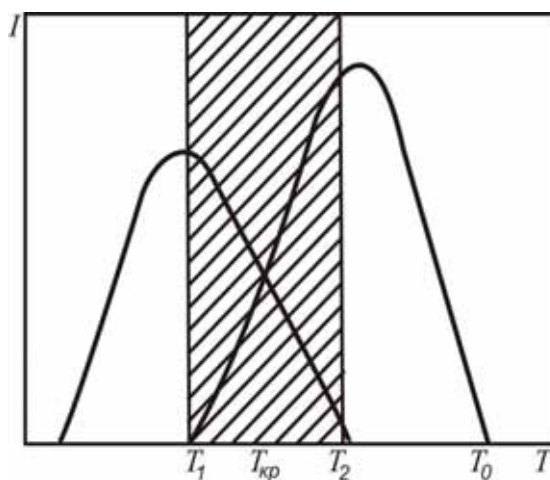


Рис. 18. Вероятность образования стабильной и метастабильной структур вещества как функций температуры

При $T > T_{кр}$ образуется преимущественно метастабильная структура. В области $T_1 < T < T_2$ одновременно образуются как стабильная, так и метастабильная структуры. Чем выше скорость закалки, тем большая доля вещества будет кристаллизоваться в метастабильную структуру, которая, как правило, отличается высокой дефектностью. При больших скоростях закалки образуются мелкие частицы, а при малых – крупные. При этом мелкие частицы имеют преимущественно метастабильную структуру, а крупные – стабильную.

Вопросы и задания

1. В чем различие квазиравновесных и неравновесных плазмохимических процессов?
2. Приведите пример неравновесного плазмохимического процесса.
3. Какие квазиравновесные плазмохимические процессы относятся к гомогенным, а какие к гетерогенным?
4. Назовите основные стадии плазмохимической технологии.
5. Назовите основные узлы плазмохимической установки и их назначение.
6. От чего зависит выбор плазмообразующего газа?
7. Назовите основные способы дозирования сырья, подаваемого в плазмохимический реактор.
8. Назовите основные требования к процессу перемешивания сырья и плазмы в плазмохимическом реакторе.
9. Назовите способы интенсификации процесса перемешивания сырья и плазмы в плазмохимическом реакторе.
10. Как изменится длина зоны перемешивания сырья и плазмы при переходе от спутного к поперечному вводу струй в плазмохимический реактор?
11. При каких условиях дальнобойность струи будет максимальной?
12. Каковы условия образования стабильной и метастабильной фаз в процессе кристаллизации?
13. Что является движущей силой процесса кристаллизации?
14. От чего зависит скорость нагрева твердых частиц плазмой?
15. Увеличится или уменьшится критерий Bi_0 при замене азотной плазмы на водородную?

2. ЗАКАЛКА ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

2.1. Назначение, способы и особенности закалки

Чтобы сохранить целевые продукты, выходящие из плазмохимического реактора, необходимо предотвратить обратные, параллельные или последовательные реакции, ведущие к снижению концентрации целевых продуктов. Чаще всего для предотвращения нежелательных реакций применяют закалку – процесс быстрого снижения температуры системы до значений, при которых такие реакции невозможны [1, 2]. Так, исследования плазмохимического процесса получения ацетилена показали: достаточно опоздать с закалкой на 0,002 с, чтобы концентрация ацетилена в реакторе упала с 15,5 до 10 %.

Для сохранения целевых продуктов температуру необходимо снижать со скоростью, удовлетворяющей условию

$$\frac{dT}{dt} > \frac{T_H - T_K}{t(T)},$$

где T_H , T_K – начальная и конечная температура соответственно;

$$t(T) = \frac{1}{k_3(T)},$$

здесь $k_3(T)$ – константа скорости, с^{-1} .

Характерная продолжительность плазмохимических реакций составляет 0,02...0,05 с, поэтому необходимая скорость охлаждения (закалки) должна быть очень высокой ($10^5 \dots 10^8$ К/с).

По закону Аррениуса с уменьшением температуры скорость химических реакций экспоненциально уменьшается. Поэтому скорость закалки должна быть максимальной в начале процесса, но может быть очень низкой в конце. Таким образом, при организации закалки необходимо обеспечить не просто среднюю скорость закалки в некотором диапазоне температур, но и выдержать определенную закономерность снижения температуры. Нарушение этой закономерности в одном температурном диапазоне не может быть компенсировано увеличением скорости закалки в другом диапазоне температур. Так, при скорости закалки 10^8 К/с оксида азота (II) сохраняется 95 %, при 10^6 К/с – 85 %, а при 10^6 К/с – только 63 % NO.

Столь высокий темп снижения температуры достигается далеко не всеми известными способами охлаждения. Теоретические и экспери-

ментальные исследования показали, что для плазмохимических процессов применимы следующие способы закалки:

1. При взаимодействии продуктов реакции с поверхностью твердой фазы. Закалка по этому способу возможна при взаимодействии продуктов реакции как со сплошной, так и с дисперсной фазой. Закалка при взаимодействии со сплошной твердой фазой осуществляется в поверхностных теплообменниках, при этом энтальпия продуктов реакции передается через стенку другому теплоносителю. Можно охлаждать продукты реакции, вводя в них мелкодисперсную твердую фазу. В этом случае теплота аккумулируется твердыми частицами и вместе с ними удаляется из зоны закалки.

2. При взаимодействии продуктов реакции с поверхностью жидкой фазы. Закалка по способу газ – сплошная жидкая фаза может быть реализована при погружении плазменной струи в жидкость. При этом газ барботирует через слой жидкости в виде отдельных пузырей, т. е. здесь жидкость является сплошной фазой, а газ – дисперсной. Если в газовый поток впрыскивать жидкость, диспергированную в виде капель, то сплошная газовая фаза будет взаимодействовать с частичками дисперсной жидкой фазы. В этом случае процесс теплообмена сопровождается массообменом, поскольку жидкость испаряется, а образовавшийся пар смешивается с продуктами реакции;

3. При взаимодействии продуктов реакции с газовой фазой. Весьма интенсивно протекает закалка при смешении продуктов реакции с холодными газами. Недостаток способа – существенное разбавление продуктов реакции и обусловленное этим значительное увеличение объема аппаратов;

4. Газодинамическая закалка. Газодинамический способ закалки заключается в превращении потенциальной энергии движущегося газового потока в кинетическую. Такой переход может эффективно осуществляться при ускорении газового потока в сверхзвуковом сопле. Как показывают расчеты, скорость закалки при этом достигает $10^7 \dots 10^8$ К/с.

Для каждого плазмохимического процесса следует выбирать конкретный способ закалки, исходя из необходимой скорости и закона изменения температуры, допускаемой степени разбавления и загрязнения целевого продукта и др. Однако в любом случае, с одной стороны, необходимо стремиться к повышению выхода целевого продукта, а с другой – к наиболее эффективному использованию отбираемой в процессе закалки теплоты.

При организации процесса закалки необходимо учитывать ряд особенностей, обусловленных чрезвычайно высокой начальной температурой газа и большой скоростью ее изменения. Теплообмен протекает в течение малых интервалов времени, которые могут оказаться соизмеримыми с

временем релаксации некоторых процессов. Параметры горячего газа (степень диссоциации) могут значительно отличаться от параметров холодного газа. При очень быстром смешении этих газов в процессе закалки за время смешения могут пройти не все релаксационные процессы. Часть из них (например, процессы рекомбинации с участием третьего тела) могут иметь время релаксации больше времени смешения. Поскольку изменение температуры сопровождается химическими реакциями, это может повлиять на кинетику процесса в двух отношениях: а) выделяемая (поглощаемая) при релаксации энергия изменит температуру газа и тем самым скорость различных стадий реакций; б) релаксационный процесс может изменить концентрации возбужденных химически активных частиц.

В условиях высоких температур и сложных по составу реагирующих смесей существенную роль в процессе закалки играют такие факторы, как диффузия, присутствие и поведение конденсированной фазы, испускание и поглощение излучения, ионизация, диссоциация и рекомбинация.

Особенно следует отметить существенное изменение теплофизических свойств газов (воздуха) при высоких температурах (табл. 2).

Таблица 2

Теплофизические свойства воздуха при высоких температурах

Температура, К	Теплоем- кость, Дж/(кг·К)	Вязкость, Па·с	Теплопровод- ность, Вт/(м·К)	Критерий Прандтля
без учета диссоциации				
1 000	1,147	42,65	6,74	0,728
2 000	1,273	64,82	11,51	0,718
3 000	1,327	84,82	15,82	0,713
4 000	1,382	107,87	21,16	0,704
5 000	1,457	125,92	26,05	0,704
с учетом диссоциации (равновесное состояние)				
5 000	2,060	125,92	88,10	0,294

Несмотря на большое количество работ по исследованию теплообмена при течении газов в условиях значительного изменения их теплофизических свойств с температурой, многие стороны этого явления изучены еще недостаточно. В частности, мало изучено влияние на закономерности теплообмена индивидуальных особенностей газов, которые проявляются в характере изменения теплопроводности, вязкости и теплоемкости.

В феноменологической теории теплопроводности предполагается, что скорость распространения теплоты бесконечно велика. Это предположение подтверждается результатами расчета температурных полей в

различных телах при обычных (практических) условиях. Однако при интенсивных нестационарных процессах теплообмена необходимо учитывать, что теплота распространяется не бесконечно быстро, а с некоторой, хотя и очень большой, но конечной скоростью. Так, при закалке газов дисперсной фазой возможно возникновение большого градиента температуры от поверхности к центру частицы. Расчет теплообмена по среднеинтегральной температуре частицы, особенно для жидкофазных частиц, может привести к большой погрешности расчета.

2.2. Закалка твердой фазой

При закалке твердой фазой сток теплоты осуществляется через поверхность раздела фаз. Поверхность может быть сплошной, например, в поверхностных теплообменниках, или представлять собой сумму поверхностей дисперсных частиц.

Закалка в поверхностном теплообменнике

Этот вид закалки предпочтителен в случаях, когда необходимо предотвратить непосредственный контакт продуктов реакции с охлаждающим агентом. Теплообменники состоят из каналов различного поперечного сечения с водоохлаждаемыми стенками. Теплота от охлаждаемого газа передается воде через стенку. Необходимый для закалки расход воды определяют из теплового баланса:

$$G_G(H_H - H_K) = G_B C_B (T_K - T_H),$$

где G_G , G_B – расходы газа и воды соответственно; H_H , H_K – энтальпии газа до и после закалки соответственно; C_B – теплоемкость воды, вычисленная при средней температуре; T_K , T_H – задаваемая из условий эксплуатации конечная и начальная температуры воды соответственно.

Скорость закалки прямо пропорциональна коэффициенту теплопередачи от газа к воде:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_G} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_B}},$$

где α_G , α_B – коэффициенты теплоотдачи от газа к стенке и от стенки к воде соответственно; δ – толщина стенки; λ – коэффициент теплопроводности материала стенки.

Поскольку отношения δ/λ , и $1/\alpha_B$ значительно меньше, чем $1/\alpha_G$, то можно считать, что $k \approx \alpha_G$. Тогда расчет процесса закалки в поверхностном теплообменнике сводится к определению закономерностей теплообмена горячего газового потока с холодными стенками канала.

Высокая начальная температура газа (до 5 000 К) и большая скорость ее изменения (свыше 10^7 К/с) при закалке, а также значительное

изменение теплофизических свойств газа с температурой, наличие диссоциации, неравновесности, излучения, больших градиентов температуры (до $2 \cdot 10^7$ К/м) делают невозможным применение при расчете теплообмена зависимостей, полученных для умеренных температур. Поэтому для определения скорости закалки часто обращаются к экспериментальным исследованиям с использованием теории подобия для обобщения полученных данных.

Темп снижения температуры реакционных газов при течении в одиночном канале с охлаждаемыми стенками может быть определен по уравнению, полученному экспериментально:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right) = 0,117 \frac{v}{d} \cdot \frac{1}{\text{Re}^{\frac{m}{1-n}}} \cdot \frac{T_{Г_1} - T_{Г_2}}{\left(\frac{T_{Г_1} - T_{Г_2}}{T_{Г_1} - T_{СТ}}\right)^{\frac{n}{1-n}}},$$

где v – скорость газового потока; d – диаметр канала; $T_{Г_1}$, $T_{Г_2}$ – температуры газового потока до и после закалки соответственно; $T_{СТ}$ – температура стенки.

Скорость закалки, рассчитанная по приведенному выше уравнению, достигает 10^6 К/с. При этом наибольшая интенсивность соответствует скоростям потока более 600 м/с.

Закалка двухатомных газов (азота, воздуха, оксида азота (II)) подробно изучена А.Б. Амбразевичюсом. Исследован теплообмен в закалочных камерах, состоящих из одиночной трубы, трубчатых дисков, кольцевых каналов, каналов прямоугольного сечения, поперечно обтекаемых пучков гладких и ребристых труб.

Для расчета теплообмена при стабилизированном течении недиссоциированного газа в трубе получены простые зависимости

$$\alpha_f = 1,96 T_f^{0,3} \left(\frac{G}{d}\right)^{0,8} \pi d,$$

где α_f – коэффициент теплоотдачи; T_f – среднемассовая температура потока; G – массовый расход газа; d – диаметр канала.

Удельный тепловой поток в стенку определяется выражением

$$q = \alpha(T_f - T_\omega),$$

где T_ω – температура стенки (обычно составляет 300...400 К).

Наилучшие результаты получены при закалке в дисках с короткими (до 5 калибров) каналами малого диаметра (до 2...5 мм). За счет дополнительной турбулизации потока дисками и уменьшения толщины пограничного слоя скорость закалки увеличивается в 3...5 раз по сравнению с закалкой в одиночной трубе.

Скорость закалки в трубчатом диске можно легко определяется по номограмме (рис. 19) по заданной температуре перед диском, давлению (штриховая линия), диаметру канала и расходу газа в одном канале. Например, при $T_f = 3\ 170\text{ К}$, $P_0 = 0,1\text{ МПа}$, $d = 2,2\text{ мм}$ и $G = 0,2 \cdot 10^{-3}\text{ кг/с}$ скорость закалки равна $2,5 \cdot 10^7\text{ К/с}$.

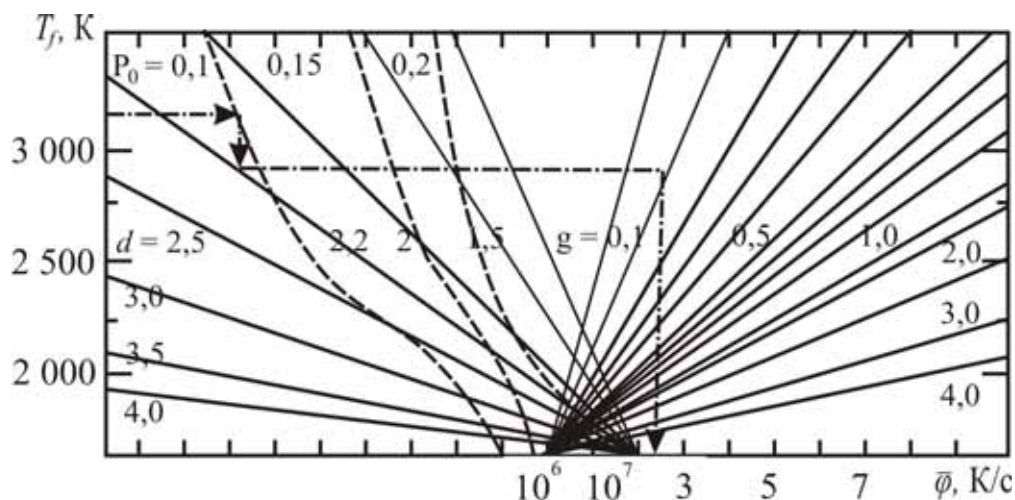


Рис. 19. Номограмма для определения скорости закалки при течении воздуха в трубчатых дисках

При уменьшении диаметра каналов скорость закалки растет и в пределе достигает 10^8 К/с .

Скорость закалки можно повысить, заменив продольное обтекание поверхности газом поперечным. Набегание охлаждаемой струи на пластину, расположенную по нормали к потоку, показано на рис. 20.

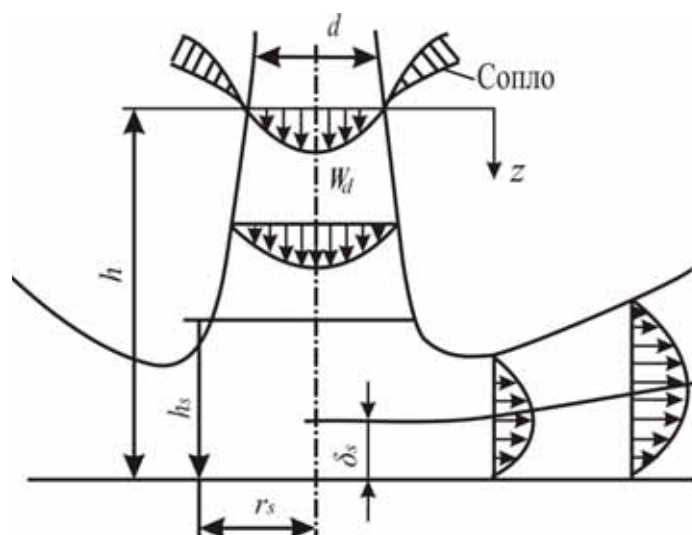


Рис. 20. К расчету закалки при поперечном набегании газа на пластину

Различают три области: область свободного течения струи, область набегания на пластину и область пограничного течения вдоль пластины.

При $z = h$ струя попадает на плоскую поверхность. В зоне, ограниченной h_s и r_s , изменяется направление потока. Здесь толщина пограничного слоя $\delta_s = \text{const}$. В следующей области увеличивается δ_s при увеличении r .

Выполненные для сопоставимых условий расчеты показывают, что при набегании газового потока на пластину по нормали к ее поверхности

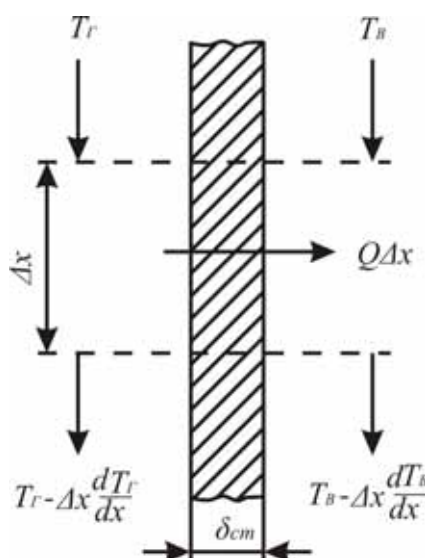


Рис. 21. К расчету заделки продуктов реакции в поверхностном теплообменнике

можно достичь значения коэффициента теплоотдачи $10^3 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, что на порядок выше, чем при течении в канале. Однако это справедливо только для области набегания.

В том случае, когда нет надежных экспериментальных данных по теплообмену (например, для высокотемпературных смесей многоатомных газов), скорость закалки можно рассчитать по известным критериальным уравнениям, дополнив их зависимостями изменения теплофизических свойств газов от температуры.

Для составления алгоритма расчета используем следующий прием: всю поверхность теплообмена делим на отдельные элементарные участки Δx по длине теплообменника (рис. 21); для элементарного участка составляем тепловой баланс, в котором учитываем изменение температуры газа и воды по его длине, поскольку отрезок Δx очень мал, то dT/dx можно считать постоянной величиной на всем участке Δx . Зная температуру газа T_G на входе в элементарный участок теплообменника, можно определить температуру газа на выходе из него следующим образом:

$$T'_G = T_G - \frac{dT_G}{d_x} \Delta x.$$

Температура воды на выходе из участка рассчитывается по аналогичной зависимости:

$$T'_G = T_G + \frac{dT_B}{d_x} \Delta x,$$

где T_B – температура воды на входе в участок теплообменника.

Блок-схема для расчета заделки в поверхностном теплообменнике представлена на рис. 22. В зависимости от режима движения газа α_G определяется по одному из уравнений, представленных на рисунке. Для

удобства расчета теплофизические характеристики продуктов реакции представлены в блок-схеме в виде интерполяционных формул, полученных на основании справочных данных.

Дифференциальные уравнения, входящие в блок-схему, интегрируются по длине теплообменника от $x = 0$ до $x = 1$. При интегрировании задаются значениями T_G и T_B при $x = 0$.

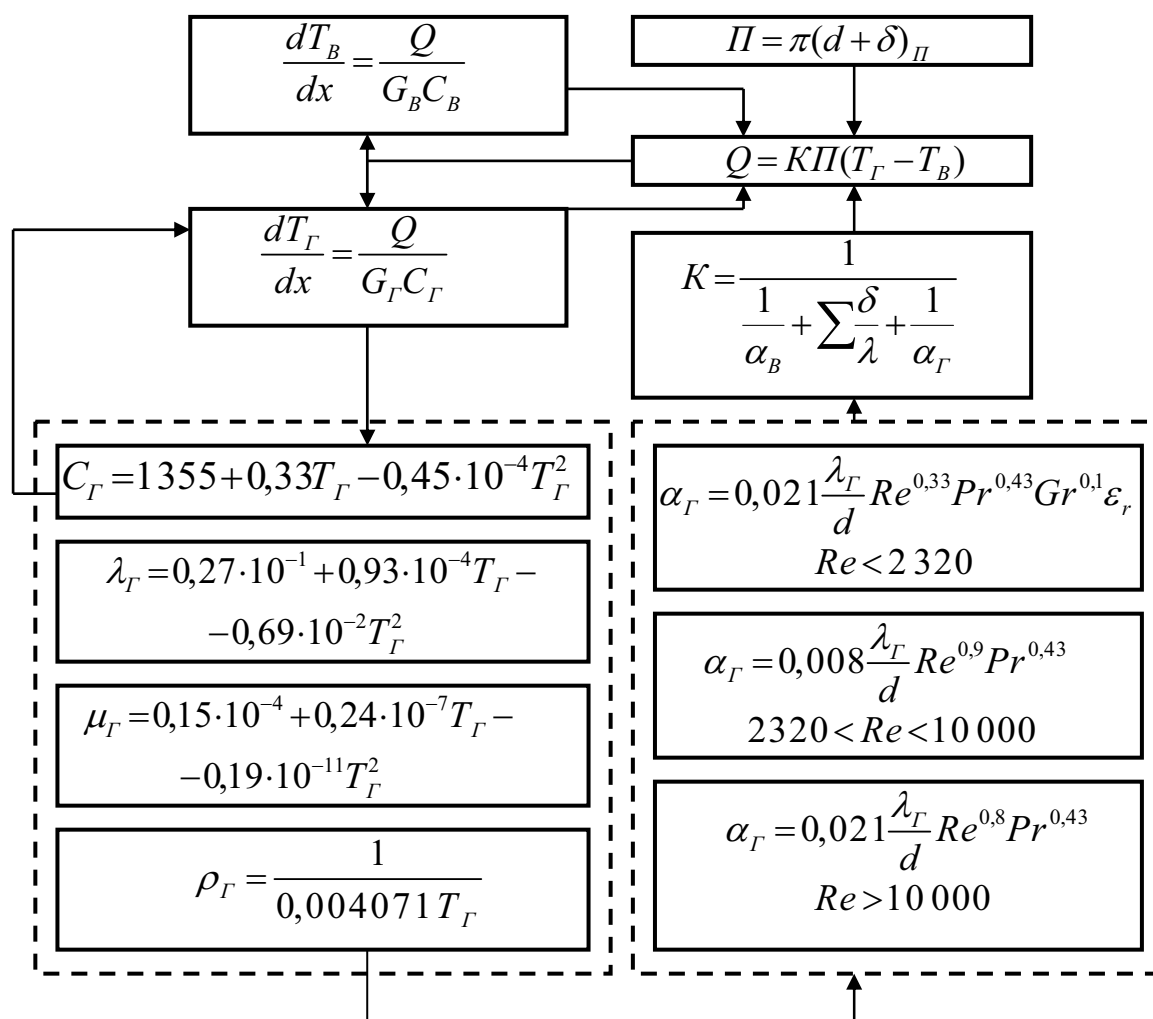


Рис. 22. Блок-схема расчета закалки в поверхностном теплообменнике

В качестве примера в табл. 3 представлены результаты расчетов процесса закалки реакционной смеси, полученной при плазмохимическом синтезе циановодорода из метана в азотной плазме.

Результаты получены при начальной температуре газового потока 3 300 К, скорости 500 м/с, массовом расходе 0,147 кг/с.

Таблица 3

Зависимость скорости закалки от диаметра труб теплообменника

Диаметр каналов, м	Количество каналов, шт.	Длина закалочной зоны, м	Скорость закалки, К/с
0,071 0	1	9,04	$3,1 \cdot 10^5$
0,022 4	10	2,00	$1,3 \cdot 10^6$
0,007 1	100	0,37	$7,6 \cdot 10^6$
0,002 2	1 000	0,07	$3,9 \cdot 10^7$
0,001 7	2 000	0,04	$6,9 \cdot 10^7$

Из данных таблицы видно, что уменьшение диаметра труб теплообменника от 71 до 1,7 мм при постоянной суммарной площади их поперечного сечения приводит к увеличению скорости закалки от $3,1 \cdot 10^5$ до $6,9 \cdot 10^7$ К/с, т. е. более чем в 200 раз.

Рассчитанная по приведенной методике скорость закалки воздуха находится в хорошем соответствии с экспериментальными результатами.

Закалка дисперсной твердой фазой

Закалка дисперсной твердой фазой заключается в том, что в газовый поток вводят твердые частицы тугоплавких материалов. Энергия газового потока расходуется на нагрев частиц. Чем мельче частицы, тем больше их удельная поверхность и выше скорость закалки. При закалке твердыми частицами, в отличие от закалки жидкостью, не происходит разбавление продуктов реакции, однако возникает трудная задача вывода частиц из газового потока.

Массовый расход твердой фазы, необходимой для закалки, можно найти из уравнения теплового баланса:

$$G_G C_G (T_H - T_K)_G = G_T C_T (T_K - T_H)_T,$$

где G – массовый расход; C – средняя теплоемкость; T – температура; индексы: G – газ, T – твердая фаза, H – начальная, K – конечная.

Для определения скорости закалки необходимо решить совместно систему уравнений теплопередачи и газовой динамики. Течение двухфазного потока описывается системой дифференциальных и алгебраических уравнений. Для описания движения сферической твердой частицы используются:

1. Уравнение движения частицы в сопротивляющейся среде:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{3}{4} C_x \frac{\rho_G}{\rho_T} |W - v| \frac{(W - v)}{d},$$

где C_x – коэффициент лобового сопротивления пара.

Для значений

$$10^{-3} < \text{Re} = \frac{|W - v| d \rho_{см}}{\mu_{см}} \quad C_X = 0,32 + \frac{4,4}{\sqrt{\text{Re}}} + \frac{24}{\text{Re}},$$

где v – скорость твердой частицы; W – скорость газа; ρ – плотность; d – диаметр частицы; μ – динамическая вязкость; индекс $см$ – смесь.

2. Уравнение закона движения частицы:

$$\frac{dx}{dt} = v.$$

3. Уравнение прогрева частицы.

Уравнение прогрева частицы получается из уравнения сохранения теплового потока на поверхности частицы:

$$d(G_T, i_T) = \alpha (T_G - T_T) S dt,$$

где $G_T = \frac{\pi d^3}{6} \rho_T$; i_T – удельная энтальпия частицы, $i_T = C_{PT} (T_G - T_H)_T$;

$\alpha = \frac{Nu \lambda_{см}}{d}$ – коэффициент теплопередачи от газа к частице через по-

верхность $S = \pi d^2$; $Nu = 1,32 \text{Re}^{0,5} Pr^{0,4}$; $Pr = \frac{\mu_{см} C_{см}}{\lambda_{см}}$.

На стадии закалки наблюдается существенное снижение температуры газа, поэтому при расчете следует учитывать зависимость теплофизических параметров газовой смеси от температуры.

4. Уравнение сохранения расхода двухфазной смеси:

$$W \rho_G F + G_{G_1} = G_{G_1} + G_{T_1},$$

где F – площадь поперечного сечения канала, по которому движутся частицы, $F = f(x)$; индекс 1 относится к начальному сечению канала.

5. Уравнение импульсов двухфазной смеси

$$\frac{dl_{д.с}}{dx} = P \frac{dF}{dx},$$

где $l_{д.с} = G_G W + G_T V + P F$.

6. Уравнение сохранения энергии двухфазной смеси:

$$G_{G_1} \left(i_G + \frac{W_1^2}{2} \right) + G_{T_1} \left(i_T + \frac{v_1^2}{2} \right) = const.$$

Энтальпия газа (или твердого компонента) записывается в обычном виде (предполагается, что теплоемкость не зависит от давления):

$$i = \int_{T_H}^T C_p dT + i_H = C_p'(T_{CP})(T - T_H) + i_H ;$$

$$C_p' = \frac{1}{T - T_H} \int_{T_H}^T C_p dT .$$

7. Уравнение состояния смеси:

$$\frac{P}{\rho_{см}} = R_{см} T .$$

Для удобства расчетов на ЭВМ систему уравнений сводят к дифференциальным уравнениям и решают относительно производных всех искомых величин.

В качестве примера рассмотрим процесс закалки продуктов пиролиза метана в азотной плазме при получении циановодорода и ацетилена.

На рис. 23 изображены рассчитанные по приведенным уравнениям зависимости температуры газа от времени при различных значениях диаметра частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

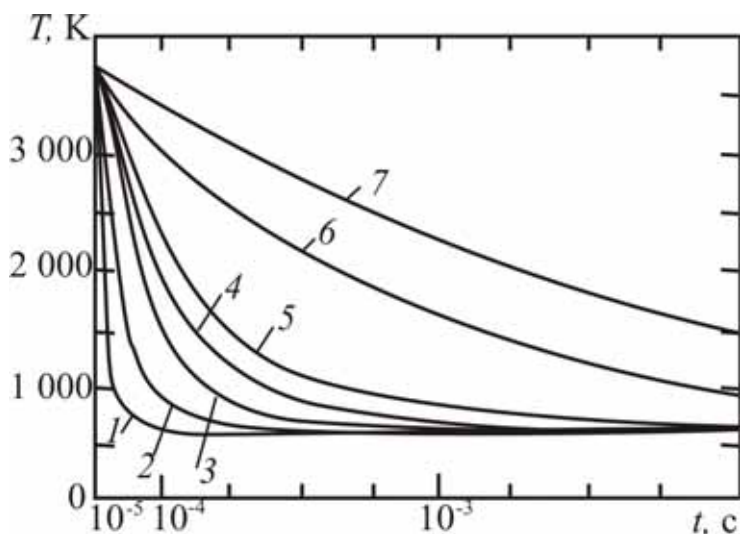


Рис. 23. Изменение температуры газа во времени при диаметре частиц, мкм:
1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40;
5 – 50; 6 – 100; 7 – 150

Из рисунка видно, что дисперсность порошка, вводимого в закалочную зону, существенно влияет на профиль и скорость закалки. Так, при диаметре частиц $d = 10^{-5}$ м газовая смесь охлаждается более интенсивно (средняя скорость закалки в интервале температур 3 000...1 000 К равна $2,3 \cdot 10^7$ К/с) по сравнению с охлаждением частицами $d = 10^{-4}$ м ($7,4 \cdot 10^6$ К/с). Конечная температура

частиц при этом не превышает 450 К. Из расчетов следует также, что на скорость закалки существенно влияет массовая концентрация твердого компонента. Однако для конкретных условий, очевидно, существует оптимальное ее значение.

Менее выражено на скорость закалки (при данных условиях) влияние начальной скорости газового потока. При увеличении начальной скорости газового потока в 5 раз скорость закалки увеличивается в 2,5 раза. Во всех случаях скорость закалки пропорциональна температурному напору.

Таким образом, необходимую скорость закалки можно получить, варьируя дисперсностью вводимого в закалочную зону порошка и его концентрацией в зависимости от начальной температуры и скорости газового потока. В расчетах предполагалось, что температура поверхности частицы равна ее среднemasсовой температуре. Такое допущение справедливо, когда критерий $Bi < 0,2$. В этом случае температурное сопротивление (толщина) пограничного слоя относительно велико по сравнению с температурным сопротивлением (толщиной) самой частицы. Если же $Bi > 0,2$, то наоборот. В этом случае температура будет уменьшаться от поверхности к центру частицы. Расчет теплообмена по среднemasсовой температуре частицы приведет к завышенным результатам. Становится возможным оплавление поверхности частицы при относительно низкой ее среднemasсовой температуре.

Распределение температуры по радиусу частицы можно найти следующим образом. Обозначим текущую температуру частицы T , радиус частицы r , время t . Пусть начальная температура частицы с радиусом $0 < r < r_0$ равна

$$T|_{r=0} = T_0 = const,$$

а на ее поверхности с момента $t = 0$ происходит конвективный теплообмен со средой, температура которой равна $T_0 + kt$, $0 < t < +\infty$, $T_0 = const$, $k = const$, где k – коэффициент пропорциональности. Найдем температуру частицы при $t > 0$. Решением краевой задачи

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= a^2 \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial T}{\partial r} \right\}, & 0 \leq r < r_0, & \quad 0 < t < +\infty, \\ \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_0} &= h [T_0 + kt - T]_{r=r_0}, & & \quad 0 < t < +\infty, \\ T(r, t) &= T_0, & & \quad 0 \leq r < r_0 \end{aligned}$$

является

$$\begin{aligned} T(r, t) &= T_0 + k \left[t = \frac{r^2 - r_0^2 - 2 \frac{r_0}{h}}{6a^2} \right] + \frac{2hr_0^4 k}{a^2} \times \\ &\times \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{\sqrt{\mu_n^2 + (hr_0 - 1)^2}}{\mu_n^3 (\mu_n^2 + h^2 r_0^2 - hr_0)} e^{-\frac{a^2 \mu_n^2 t}{r_0^2}} \cdot \frac{\sin \frac{\mu_n r}{r_0}}{r}, \end{aligned}$$

где μ_n – положительные корни уравнения

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{\mu_0}{hr_0 - 1}.$$

Частное решение можно искать в виде

$$T(r, t) = T_1 + kt + F(r),$$

где $F(r)$ – неизвестная функция.

2.3. Закалка жидкой фазой

При взаимодействии газа с жидкостью достигается высокая скорость закалки, поскольку сток теплоты происходит сразу по двум каналам: энергия газа расходуется на нагревание жидкости и ее испарение. При прочих равных условиях скорость закалки прямо пропорциональна поверхности контакта фаз. Для создания развитой поверхности контакта одну из фаз диспергируют.

Необходимый для закалки расход жидкости определяют из теплового баланса:

$$G_{\Gamma}(I_H - I_K) = G_{\mathcal{J}}(I_{\Pi} - I_{\mathcal{J}}),$$

где G – массовый расход; I – энтальпия; индексы: Γ – газ, \mathcal{J} – жидкость, Π – пар, H – начальная, K – конечная.

Энтальпию пара определяют при конечной температуре закалки, энтальпию жидкости – при ее начальной температуре. Скорость закалки определяется условиями теплообмена.

Недостатком закалки жидкостью является разбавление продуктов реакции образующимся паром. Относительно низкие температуры жидкости и образующегося пара затрудняют рекуперацию теплоты. Однако если в качестве закалочной жидкости применяется сырье, то в отдельных случаях можно получить дополнительное количество целевого продукта.

Закалка диспергированной жидкостью

Жидкость диспергируют механическими или пневматическими форсунками. Удельная поверхность капель (поверхность, отнесенная к массе жидкости) увеличивается с уменьшением размера капель, т. к. поверхность сферы пропорциональна квадрату радиуса, а объем – его кубу. Поэтому для обеспечения развитой поверхности контакта фаз следует стремиться к уменьшению диаметра капель. При диспергировании воды форсунками минимальный диаметр капель составляет 30 мкм.

При определении скорости закалки распыленной жидкостью необходимо учитывать взаимодействие обеих фаз, т. е. влияние тепло- и массообмена при испарении частиц на газодинамику потока. Расчетные уравне-

ния должны описывать не только поведение капель, но и изменение параметров газа при его охлаждении за счет испарения, разгон потока в результате отвода энергии на увлечение капель и т. д. Это в свою очередь изменяет скорость самого испарения. В двухфазном потоке существенно изменяются физические константы (молекулярная масса, теплоемкость газа и т. д.) вследствие подвода пара и изменения состава газовой фазы.

Для расчета скорости закалки можно использовать теорию одномерного течения двухфазной смеси с фазовыми переходами, разработанную для расчета воздушных прямооточных двигателей. Излагаемая ниже методика расчета справедлива для одномерного течения монодисперсных и равномерно распределенных в объеме газа капель жидкости, при этом предполагается, что нет потерь теплоты через стенку канала и газ подчиняется уравнению Клапейрона (рис. 24).

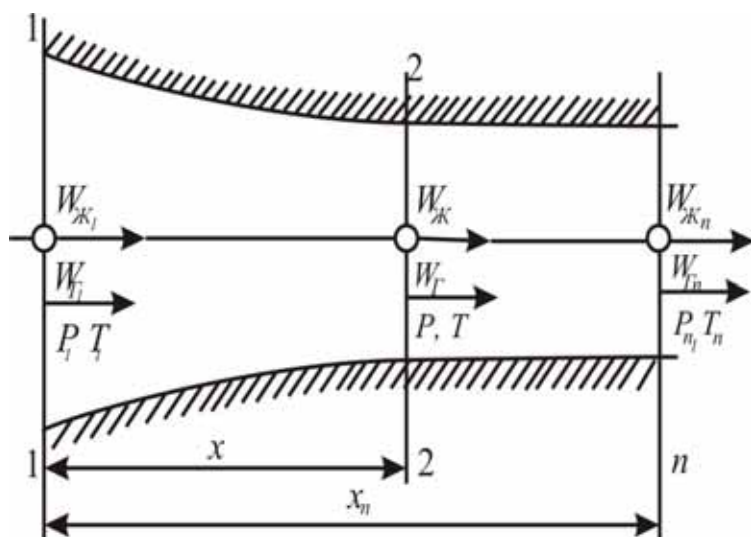


Рис. 24. Схема одномерного двухфазного течения в канале переменного сечения

няется уравнению Клапейрона (рис. 24).

Для произвольного сечения выбраны начальные параметры газа и капли: $W_{ж1}$, d_1 — соответственно скорость и диаметр капли; $I_{д.с}$ — импульс двухфазной системы; ρ_1 — плотность; $T_{ж1}$, $T_{г1}$ — соответственно температуры жидкости и газа; $W_{г1}$ — скорость газа; Z_1 — доля испаренного вещества; P_1 — давление.

Течение двухфазного потока описывается системой дифференциальных и алгебраических уравнений. Для характеристики движения капли используется уравнение движения твердого шара в сопротивляющейся среде (массой капель пренебрегаем и считаем, что отток пара идет равномерно со всех точек жидкой поверхности капли):

$$\frac{dW_{ж}}{dt} = \frac{3}{4} C_x \frac{\rho_{г}}{\rho_{ж}} |W_{г} - W_{ж}| \frac{W_{г} - W_{ж}}{d},$$

где C_x — коэффициент сопротивления шара (определяется по формуле В.А. Олевского).

Для критерия Рейнольдса в диапазоне $10^{-3} \leq Re \leq 6 \cdot 10^3$

$$C_x = 0,95 + \frac{4,4}{\sqrt{\text{Re}}} + \frac{24}{\text{Re}}, \quad \text{Re} = \frac{|W_\Gamma - W_{\text{ж}}| d \rho_{\text{см}}}{\mu_{\text{см}}},$$

где $\mu_{\text{см}}$ – коэффициент вязкости смеси, $\rho_{\text{см}}$ – плотность смеси.

Закон движения капли записывается в виде

$$\frac{dx}{dt} = W_{\text{ж}}.$$

Уравнение испарения капли выражает скорость убывания поверхности испаряющейся капли:

$$\frac{dd^2}{dt} = -\Theta_{\text{ст}} \Theta_{\text{дин}},$$

где $\Theta_{\text{ст}} = \frac{8\rho_{\text{см}} D_n}{\rho_{\text{ж}}} \ln\left(\frac{1-C_\infty}{1-C_0}\right)$ – коэффициент статического испарения;

$\Theta_{\text{дин}} = 1 + 0,34\sqrt{Pr}\sqrt{\text{Re}}$ – коэффициент динамического испарения; D_n – коэффициент диффузии пара при данной температуре;

$$D_n = \frac{1-x_n}{\frac{x^2}{D_{n_2}} + \frac{x^3}{D_{n_3}} + \frac{x^4}{D_{n_4}} + \dots}; \quad D_{n,\Gamma} = D_{0,\Gamma} \left(\frac{T_{\text{см}}}{T_0}\right)^{5/2} \frac{T_0 + C_{n,\Gamma}}{T_{\text{см}} + C_{n,\Gamma}};$$

$C_{n,\Gamma} = 0,98\sqrt{C_n C_\Gamma}$; $\rho_{\text{см}} = \rho_n \frac{M_\Gamma/M_n}{1-C_{cp}(1-M_\Gamma/M_n)}$ – плотность смеси газа и

пара в точке пограничного слоя капли со средней концентрацией пара C_{cp} :

$$C_{cp} = \frac{C_\infty + C_0}{2}; \quad C_\infty = \frac{Z_n(\beta-1)}{Z_n(\beta-1)+1}; \quad C_0 = \frac{1}{\frac{M_\Gamma}{M_n} \left(\frac{P}{P_n} - 1\right) + 1};$$

$$\beta = \frac{m_{\Gamma_1} + m_{\text{ж}_1}}{m_{\Gamma_1}}; \quad \phi = \frac{1}{\frac{Nu_{\text{см}}}{2} \left(\frac{1-C_\infty}{1-C_0}\right)^x};$$

$$Nu_{\text{см}} = \frac{2x \ln\left(\frac{1-C_\infty}{1-C_0}\right)}{\left[\left(\frac{1-C_\infty}{1-C_0}\right)^x - 1\right]}; \quad Pr = \frac{\mu C_{p,\text{см}}}{\lambda_{\text{см}}},$$

где $x = \frac{D_{II}}{a_T}$ – величина, учитывающая влияние на критерий Нуссельта неравенства теплового и диффузионного потоков; a_T – коэффициент температуропроводности смеси; $\rho_{см}$, $\lambda_{см}$, $\mu_{см}$, $C_{p_{см}}$ определяются по средним значениям температур поверхности капли и газового потока.

Запишем уравнение сохранения потока теплоты на границе капли:

$$d(m_{ж}, i_{ж}) = \alpha(T - T_{ж})Fdt - dm_{II}(i_{ж} + l),$$

где $i_{ж} = C_{p_{ж}}(T_{ж} - T_H)$, $\alpha = \frac{Nu\lambda}{d}$, α – коэффициент теплоотдачи, $Nu = Nu_{см}(1 + 0,3\phi)\sqrt{Pr}\sqrt{Re}$, l – теплота испарения.

Скорость увеличения температуры капли зависит от скорости распространения теплоты по ее объему, которая определяется значениями критериев Bi и Fo :

$$Bi = \frac{\alpha d}{\lambda_{ж}}; \quad Fo = \frac{a_{T.ж}t}{\left(\frac{d}{2}\right)^2}.$$

Если значение $Bi \leq (0,1 \dots 0,2)$, то частицу можно рассматривать как хорошо турбулизованную жидкость, обладающую очень большой теплопроводностью, а следовательно, одинаковой по всему объему температурой. Исходя из этого принимаем $\lambda_{ж} = \infty$.

После преобразования уравнения сохранения потока теплоты на границе капли, получим:

1. Уравнение прогрева капли:

$$\frac{dT_{ж}}{dt} = \frac{\left\{ l - \frac{C_{см}(T_{г} - T_{ж})}{\left(\frac{1 - C_{\infty}}{1 - C_0}\right)^x - 1} \right\} \frac{dd}{dt}}{\left(C_{ж} - \frac{l}{\rho_{ж}} \frac{d\rho_{ж}}{dT_{ж}} \right)}.$$

2. Уравнение испаряемости капли:

$$Z_{II} = \frac{m_{ж_1} - m_{ж}}{m_{ж_1}} = 1 - \left(\frac{d}{d_1}\right)^3 \frac{\rho_{ж}}{\rho_{ж_1}}.$$

3. Уравнение сохранения расхода двухфазной смеси:

$$W_{\Gamma} \rho S + m_{\text{ж}} = m_{\Gamma_1} + m_{\text{ж}_1},$$

где S – площадь поперечного сечения канала.

4. Уравнения импульсов для двухфазной смеси:

$$\frac{dI_{\text{д.с}}}{dx} = \frac{dS}{dx} P; \quad I_{\text{д.с}} = (m_{\Gamma} + m_{\Pi}) W_{\Gamma} + m_{\text{ж}} W_{\text{ж}} + PS.$$

5. Уравнение сохранения энергии двухфазной смеси:

$$m_{\Gamma_1} \left(i_{\Gamma_1} + \frac{W_{\Gamma_1}^2}{2} \right) + m_{\text{ж}_1} \left(i_{\text{ж}_1} + \frac{W_{\text{ж}_1}^2}{2} \right) = m \left(i + \frac{W_{\Gamma}^2}{2} \right) + m_{\text{ж}} \left(i_{\text{ж}} + \frac{W_{\text{ж}}^2}{2} \right) + m_{\Pi} l,$$

где $m = m_{\Gamma} + m_{\Pi}$, $i = i_{\Gamma} \frac{m_{\Gamma}}{m_{\Gamma} + m_{\Pi}} + i_{\Pi} \frac{m_{\Pi}}{m_{\Gamma} + m_{\Pi}}$.

6. Уравнение состояния смеси пара и газа:

$$\frac{P}{\rho} = R_{\text{см}} T; \quad R_{\text{см}} = \frac{1}{M_{\text{см}}}.$$

Решение системы приведенных выше уравнений позволяет определить скорость закалки и характер изменения температуры в пространственно-временных координатах в зависимости от размера капель, соотношения жидкой и газовой фаз, рода жидкости и др.

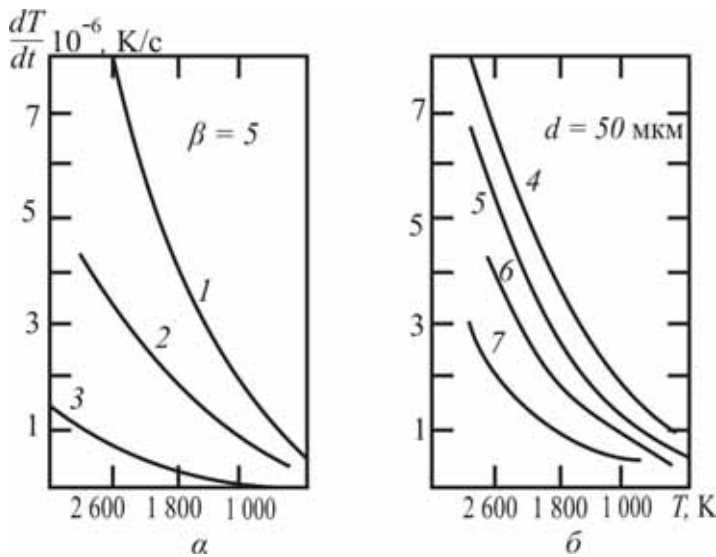


Рис. 25. Зависимость скорости закалки от температуры для разных значений d (а) и β (б):

1 – $d = 30$ мкм; 2 – $d = 50$ мкм;

3 – $d = 100$ мкм; 4 – $\beta = 9$; 5 – $\beta = 7$;

6 – $\beta = 5$; 7 – $\beta = 3$

ры газа. Увеличивать скорость закалки целесообразнее посредством уменьшения d_1 , поскольку это не приводит к росту расхода жидкости.

Рассмотрим результаты расчетов процесса закалки продуктов пиролиза метана в азотной плазме распыленной водой (рис. 25). Расчеты показывают, что скорость охлаждения газового потока мало зависит от начальной скорости газа. Более существенно сказываются на профиле и скорости снижения температур начальный диаметр капли d_1 и отношение массового расхода жидкости к газу β . Изменяя эти величины, можно получить необходимые профиль и скорость снижения температу-

Как видно из рис. 25, скорость закалки, распыленной водой, достигает $10^5 \dots 10^7$ К/с, причем в начале процесса скорость закалки может быть на порядок выше, чем в конце.

Таким образом, совместное решение уравнений кинетики, газовой динамики и уравнений течения двухфазного потока позволяет рассчитать процесс закалки распыленной жидкостью.

Закалка диспергированием газовой фазы

Сравнительно высокой скорости закалки достигают при барботаже продуктов реакции через слой жидкости. Если в качестве закалочной жидкости служит сырье, то можно за счет использования избыточной тепловой энергии газового потока получить дополнительное количество целевых продуктов.

Сложность и многогранность физических процессов при барботаже затрудняют создание надежной теории тепломассообмена, которая бы послужила для обобщения опытных и расчетных данных.

Пузырьковый режим истечения наблюдается при небольших расходах газа через отверстие. Над отверстием образуются независимо друг от друга пузырьки, которые, достигнув определенного размера, отрываются от кромки.

Обнаружено три характерных режима образования пузырьков: статический, динамический и с постоянной частотой. При малых расходах газа через отверстие пузырьки образуются при квазистатических условиях, т. е. под действием подъемной силы и силы поверхностного натяжения. При равенстве этих сил пузырек отрывается. В динамической области повышение расхода газа приводит к увеличению как размеров пузырьков, так и частоты их образования. Объем пузырьков увеличивается потому, что они отрываются не мгновенно, а за некоторое время $t_{отр}$. Во время отрыва происходит дополнительное натекание газа в пузырьки. Обычно время отрыва составляет несколько сотых долей секунды.

В динамической области частота образования пузырьков с увеличением скорости газового потока асимптотически приближается к постоянному значению. Причем начинается попарное взаимодействие пузырьков в слое жидкости. При взаимодействии один из пузырьков догоняет ранее образовавшийся и сливается с ним. Вначале взаимодействие пузырьков происходит вдали от отверстия. По мере увеличения скорости газового потока место встречи взаимодействующих пузырьков приближается к плоскости отверстия. При определенной скорости газового потока образующиеся пузырьки взаимодействуют непосредственно около отверстия. Скорость всплытия больших пузырьков (с диаметром более $5 \cdot 10^{-3}$ м) постоянна и находится в пределах 0,3 м/с.

Для анализа переноса массы и теплоты между фазами предложен ряд теорий: пленочная, обновления, пограничного диффузионного слоя, свободной (межфазовой) турбулентности и др. Исходные предпосылки во всех теориях одинаковы:

- в ядре потока распределяемое вещество (теплота) переносится в основном за счет конвекции (ламинарная область) или турбулентных пульсаций (турбулентная область). Роль молекулярной диффузии мала;
- в пограничной области по мере приближения к границе раздела фаз конвективные токи (или турбулентные пульсации) затухают; около границы раздела фаз сосредоточено основное сопротивление массоотдаче и происходит резкое изменение концентрации и температуры.

В случае барботажа дымовых газов с температурой 873...2 073 К через слой жидкости предложено уравнение для определения коэффициента теплоотдачи со стороны газа:

$$\alpha = \frac{3}{2} \lambda \sqrt{\frac{11\omega_{ж}}{140\nu x}},$$

где λ – коэффициент теплопроводности газа; $\omega_{ж}$ – скорость невозмущенного потока жидкости равная скорости всплытия пузырька; ν – кинетический коэффициент вязкости газа; x – координата в направлении движения.

Особенностью процесса закалки продуктов плазмохимических реакций являются высокая начальная температура газа и большое изменение его теплофизических свойств.

Приведем методику расчета процесса закалки, полученную авторами на основании анализа литературных данных и собственных экспериментов. В связи со сложностью задачи в расчетах принят ряд допущений:

- образующийся пузырек является сферой с гладкой поверхностью;
- определяющим параметром передачи теплоты к границе раздела фаз является теплопроводность парогазовой смеси;
- все падение температуры происходит в парогазовой фазе, термическое сопротивление жидкости не учитывается;
- теплота, отдаваемая газом при охлаждении, расходуется на нагревание жидкости, испарение и подогревание образовавшегося пара, а если жидкость нагрета до температуры кипения, сток теплоты в жидкость отсутствует;
- парциальное давление паров жидкости у поверхности раздела фаз принимается равным давлению насыщенного пара при температуре жидкости.

Принятые допущения позволяют в первом приближении выполнять расчет процесса тепломассообмена с помощью системы алгебраических уравнений. При этом одновременно протекающие процессы подачи плазмы в пузырек, рост пузырька, охлаждение его и испарение жидкости рассматриваются как процессы, протекающие последовательно за малые промежутки времени:

1. Уравнение нагревания парогазовой смеси:

$$G_0 C_0 (T_0 - T^*) = \left[C'_{i-1} G_0 \Delta t (i-1) + C''_{i-1} \sum_1^{i-1} \Delta G'' \right] (T_i^* - T_{i-1}),$$

где T_0 – температура плазмы на срезе сопла, T_i – промежуточная температура парогазовой смеси, G_0 – расход плазмообразующего газа, G'' – количество пара, образовавшегося за время Δt , C_0 – теплоемкость плазмообразующего газа при T_0 , C'_{i-1} , C''_{i-1} – средняя теплоемкость газа и пара в интервале температур $T_i - T_{i-1}$.

2. Уравнение состояния парогазовой смеси:

$$\left(G_0 \Delta t_i + \sum \Delta G'' \right) R T_i^* = p \frac{4}{3} \pi R_i^3,$$

где R – универсальная газовая постоянная, R_i – радиус пузырька в интервале времени Δt .

3. Уравнение охлаждения пузырька:

$$\left(C'_{i-1} G_0 \Delta t_i + C''_{i-1} \sum_1^{i-1} \Delta G'' \right) (T_i^* - T_i) = \alpha_i 4 \pi R_i^2 (T_i^* - T_{ж}) \Delta t,$$

где $T_{ж}$ – температура жидкости.

4. Уравнение парообразования (для взаимодействия плазменной струи с кипящей жидкостью):

$$\left(C'_i G_0 \Delta t_i + C''_i \sum_1^{i-1} \Delta G'' \right) (T_i^* - T_i) = \Delta G (l + C_i^* T_i^* + C''_P T_{ж});$$

$$\Delta G'' = \beta 4 \pi R_i^2 \Delta t (P'' - P_i),$$

где $P_i = \frac{\sum_1^{i-1} \Delta G''}{G_0 \Delta \tau_i + \sum_1^{i-1} \Delta G''}$, l – скрытая теплота парообразования, C_i^* – теплоемкость пара при T_i^* , α_i – коэффициент теплоотдачи от парогазовой смеси, β – коэффициент массоотдачи.

Критический объем пузырька в момент отрыва определяем по уравнению

$$V_{II} = 1,138 \frac{(Q_{II})^{\frac{6}{5}}}{g^{\frac{3}{5}}}.$$

Результаты расчета среднемассовой температуры парогазовой смеси в зависимости от времени представлены на рис. 26. Перегиб на кривых соответствует отрыву пузырька от сопла. На рис. 27 показана зависимость радиуса пузырька от времени заделки.

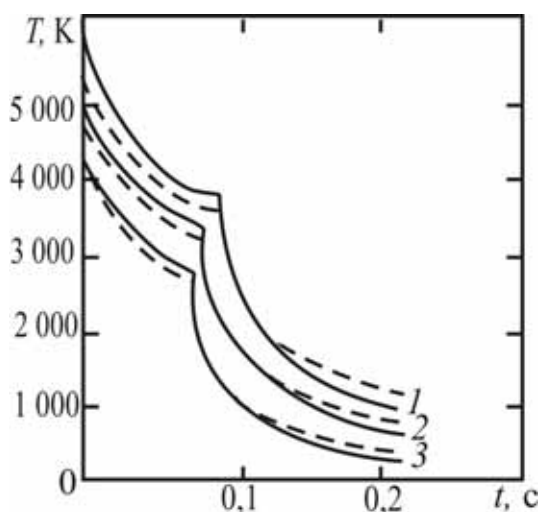


Рис. 26. Зависимость среднемассовой температуры парогазовой смеси от времени для расхода газа:
1 – 0,003; 2 – 0,002; 3 – 0,001 моль/с;
(—) $T = 313 \text{ K}$, (---) $T = 353 \text{ K}$

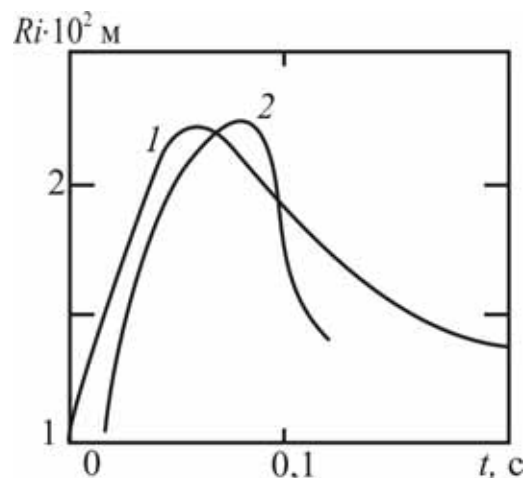


Рис. 27. Зависимость радиуса пузырька от времени при $T = 353 \text{ K}$, $G_0 = 0,002 \text{ моль/с}$, $T = 7\,000 \text{ K}$:
1 – расчетные данные;
2 – эксперимент

Как видно из графика, результаты эксперимента совпадают с расчетными данными.

Опыты показали, что в широком диапазоне расходов, диаметров отверстий и температур режим течения остается пузырьковым. Время от начала образования до отрыва пузырьков колеблется в пределах $(0,4 \dots 0,6) \cdot 10^{-2} \text{ с}$. В начальный момент времени (до отрыва) пузырек растет за счет подвода газа и испарения жидкости с поверхности раздела фаз. После отрыва пузырька протекают конкурирующие процессы – увеличение объема пузырька за счет испарения жидкости и уменьшение его объема за счет интенсивного охлаждения парогазовой смеси. Максимальный диаметр пузырек имеет во время отрыва.

Таким образом, основное снижение среднемассовой температуры газа происходит в период образования пузырька. Режим пузырькового

течения может быть рекомендован при определенных условиях как один из возможных вариантов закалки продуктов реакции с частичным использованием теплоты для дополнительного получения целевых продуктов. Скорость закалки при этом достигает $10^4 \dots 10^6$ К/с.

Закалочное устройство барботажного типа показано на рис. 28. Продукты реакции через патрубок (1) подаются в слой закалочной жидкости. Скорость закалки увеличивается с уменьшением диаметра пузырьков, поэтому газовый поток дробят на распределительной решетке (2). Образовавшаяся парогазовая смесь через патрубок (3) поступает в конденсатор (4). Газ отделяется в сепараторе (5), а жидкость через патрубок (6) вновь возвращается в емкость (7). Патрубок (8) служит для слива жидкости.

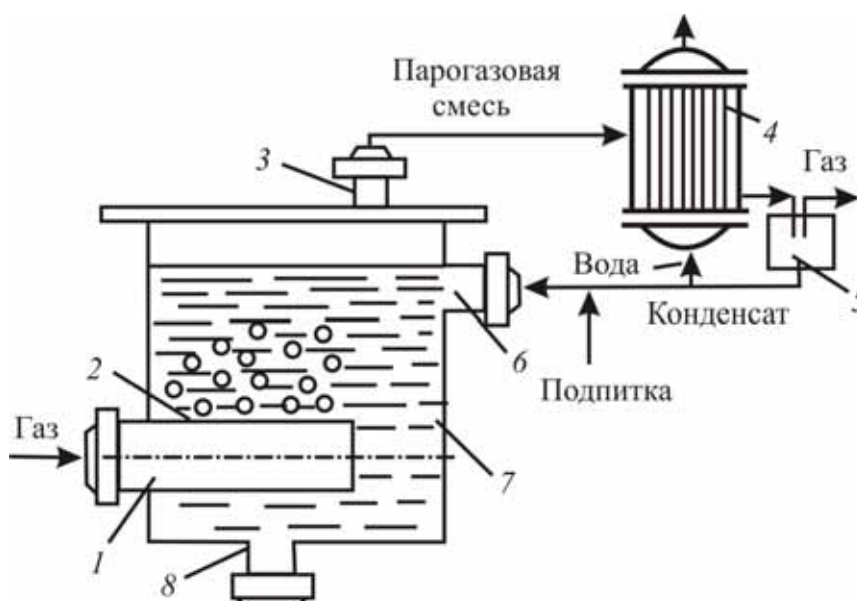


Рис. 28. Закалочное устройство барботажного типа:

1, 3, 6, 8 – патрубки; 2 – решетка; 4 – конденсатор; 5 – сепаратор; 7 – емкость

Закалка продуктов происходит за счет расходования их энергии на испарение жидкости. Эквивалентное количество энергии выделяется в теплообменнике при конденсации пара. Однако практическое использование этой энергии затруднено из-за относительно низкой температуры конденсации.

2.4. Закалка газовой фазой

Подмешивая холодный газ к горячим продуктам реакции, можно понизить температуру последних до безопасного уровня. Массовый расход холодного газа находим из теплового баланса:

$$G_1(I_{1H} - I_{1K}) = G_2(I_{2K} - I_{2H}),$$

где G_1, G_2 – массовые расходы горячего и холодного газа соответственно; I – энтальпия газа; индексы: H – начальная; K – конечная.

Конечная энтальпия газов соответствует конечной температуре закалки, обеспечивающей термодинамическую устойчивость целевых продуктов.

Скорость закалки лимитируется скоростью смешения. Для достижения высокой скорости закалки необходимо обеспечить эффективное смешение. Закалка производится подачей холодных струй в горячий поток продуктов реакции (рис. 29).

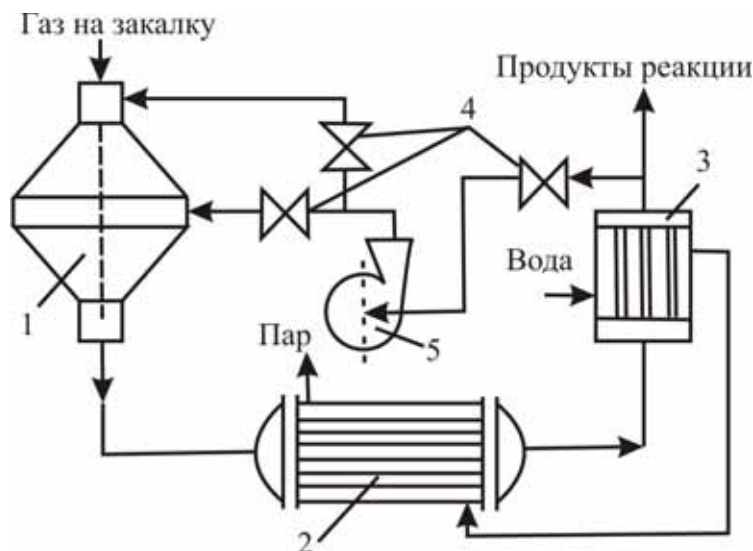


Рис. 29. Схема закалки газом:

1 – закалочное устройство; 2 – котел-утилизатор; 3 – подогреватель воды;
4 – задвижки; 5 – газодувка

Среднюю скорость закалки можно определить так:

$$Y = \frac{T_H - T_K}{t},$$

где T_H , T_K – начальная и конечная температуры продуктов реакции соответственно; t – продолжительность смешения

$$t = \frac{L}{W},$$

где L – длина зоны закалки; W – средняя скорость газа в зоне закалки;

$$W = \frac{4V}{(\pi D^2)},$$

где V – объемный расход газа, проходящего через закалочную зону; D – диаметр закалочного канала.

Длина зоны закалки будет наибольшей при спутной подаче холодных струй и наименьшей – при встречной. Технически удобна радиальная подача холодных струй. При такой подаче $L \leq 3,2D$. Определение длины зоны смешения в каждом конкретном случае сводится к решению задачи о смешении газовых струй.

Недостатком рассматриваемого способа закалки является разбавление продуктов реакции закалочным газом. Эффективность закалки повышается, когда в качестве закалочного газа используют охлажденные продукты реакции.

Во всех других случаях необходимо подбирать хладагент, химически совместимый с целевыми продуктами.

2.5. Газодинамическая закалка

В соответствии с уравнением сохранения энергии (уравнением Бернулли) при адиабатическом течении сумма полной энтальпии и кинетической энергии газа в любом сечении канала остается постоянной

$$I_{II} + A \frac{W^2}{2g} = const ,$$

где I_{II} – полная энтальпия газа; A – переводной множитель; W – линейная скорость газа; g – ускорение свободного падения.

Следовательно, если учесть скорость газа при адиабатическом расширении, то тепловая энергия газа будет переходить в кинетическую и газ будет охлаждаться.

Если газ, ускоренный в результате адиабатического расширения, вновь адиабатически затормозить, то кинетическая составляющая полной энергии газа снова превратится в тепловую энергию и в энергию давления. При этом газ приобретает так называемую температуру торможения. Полная энтальпия адиабатически заторможенного потока газа и его температура (температура торможения) будут равны его начальной энтальпии и начальной температуре.

Расчеты показывают, что для достижения темпа охлаждения $10^6 \dots 10^8$ К/с газовый поток необходимо разгонять до сверхзвуковых скоростей. Сопло, обеспечивающее получение сверхзвукового потока газа, называется сверхзвуковым соплом (рис. 30). В самом узком сечении сверхзвукового сопла (критическом сечении) скорость потока равна звуковой.

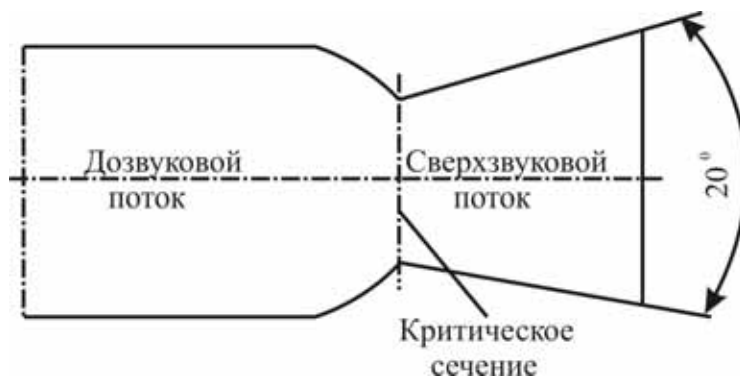


Рис. 30. Сверхзвуковое сопло

Совместное решение уравнения неразрывности потока и уравнения сохранения энергии приводит к зависимости

$$\frac{T_{кр}}{T} = \frac{1 + \frac{k-1}{2} M^2}{1 + \frac{k-1}{2}}$$

где $T_{кр}$ – температура в критическом сечении сопла, T – температура в произвольном сечении сопла, k – показатель адиабаты, $M = \frac{W}{a}$ – число

Маха (отношение скорости потока к скорости звука).

Для получения заданного числа Маха необходимо иметь достаточный запас давления в камере перед соплом. При известном распределении температуры

$$T = T_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{k-1}{k}},$$

где T_0 – температура торможения, P_0 – полное давление, P – местное давление, зависимость между температурой и площадью поперечного сечения сопла устанавливается выражением

$$\frac{S}{S_{кр}} = \left(\frac{T_{кр}}{T} \right)^{\frac{k+1}{2(k-1)}} \frac{1}{M}.$$

Для определения скорости закалки в сверхзвуковом сопле предложено уравнение

$$\frac{dT}{dt} > \frac{(T_{Г_1} - T_{Г_2}) \sqrt{\frac{2k}{k+1}} gRT_{Г_1}}{d_K \left[\sqrt[4]{\left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{2}{k+1}} \left(\frac{k-1}{k+1} \right) \frac{(T_{Г_1} / T_{Г_2})^{\frac{2}{k-1}}}{1 - T_{Г_2} / T_{Г_1}}} \right]} 2 \operatorname{tg} \alpha,$$

где $T_{Г_1}$, $T_{Г_2}$ – температура газового потока до и после закалки соответственно, d_K – критический диаметр сопла, R – универсальная газовая постоянная, k – показатель адиабаты.

Расчеты, проведенные для смеси водород – ацетилен, показали, что в сверхзвуковом сопле темп снижения температуры достигает $10^7 \dots 10^8$ К/с. Однако при этом требуются большой перепад давлений в сопле и дополнительные затраты энергии на сжатие газа.

Основным недостатком закалки продуктов плазмохимических реакций в сверхзвуковом сопле является повышение температуры газа по мере его торможения. По этой причине такой способ закалки может применяться только в комбинации с другими способами, препятствующими повышению температуры потока после достижения заданной степени охлаждения. Для этой цели можно использовать, например, систему,

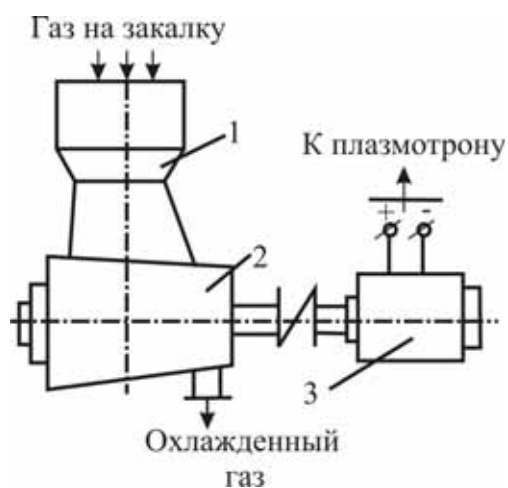


Рис. 31. Устройство для газодинамической закалки:

1 – сопло; 2 – турбина;
3 – генератор

у, включающую в себя сверхзвуковое сопло и газовую турбину. В этом случае кинетическая энергия газа, ускоренного в сверхзвуковом сопле, расходуется на выполнение механической работы – вращение турбины. Схема такой системы показана на рис. 31.

Продукты реакции поступают на закалку в сверхзвуковое сопло (1), где охлаждаются до заданной температуры за счет превращения тепловой энергии в кинетическую при ускорении газового потока. Далее газ поступает на лопатки газовой турбины (2), где кинетическая энергия газа преобразуется в механическую, а затем и в электрическую, вырабатываемую генератором постоянного тока (3), соосно соединенным с турбиной. Полученная электроэнергия может быть вновь использована в плазматронах.

Сравнительная характеристика и выбор способа закалки

Для того чтобы выбрать способ закалки, следует ответить на вопросы, главными из которых являются следующие:

- какой должна быть скорость закалки?
- каким должен быть закон изменения температуры во времени?
- допускается ли разбавление продуктов реакции закалочной средой?
- какой способ закалки дает лучшие возможности для использования тепловой энергии?

Последний вопрос особенно важен, поскольку в плазмохимических процессах только часть подводимой энергии и, как правило, меньшая, используется для перестройки химических связей. Остальная энергия расходуется на физическое нагревание реагентов. Использование этой энергии на стадии закалки – одно из главных направлений повышения эффективности плазмохимических процессов. Следует принимать во внимание и технико-экономические показатели того или иного способа

закалки, при определении которых необходимо учитывать степень сохранения полученных в реакторе продуктов, расход электроэнергии, газа или закалочной жидкости на стадии закалки, гидравлическое сопротивление и стоимость закалочного устройства. Оптимальным будет тот вариант закалки, который наилучшим образом отвечает всем перечисленным требованиям.

Важнейшим параметром является скорость закалки. Ниже приводятся характерные значения скорости закалки для различных способов закалки:

<i>Способ закалки</i>	<i>K / с</i>
В поверхностном теплообменнике	$10^5 \dots 10^7$
Твердыми частицами	$10^6 \dots 10^7$
Распыленной жидкостью	$10^5 \dots 10^7$
Затоплением в жидкую фазу	$10^4 \dots 10^5$
Смешением газов	$10^5 \dots 10^6$
Газодинамический	$10^6 \dots 10^8$

Из приведенных данных видно, что максимальная средняя скорость достигается при закалке твердыми и жидкими частицами, а также при газодинамической закалке; минимальная – при затоплении в жидкую фазу. При газодинамической закалке, а также при закалке в поверхностном теплообменнике и твердыми частицами продукты реакции практически не разбавляются. Однако в последнем случае возникают затруднения с отделением твердых частиц от продуктов реакции.

Для газодинамической закалки необходим перепад давлений в 2...3 МПа. Кроме того, при торможении газового потока его температура вновь возрастает. Поэтому такой способ закалки можно применять только в комбинации с другими способами.

При закалке распыленной жидкостью и затоплением в жидкую фазу происходит разбавление продуктов реакции. Однако правильный выбор закалочной жидкости позволяет увеличивать выход целевых продуктов. При закалке газом разбавление целевых продуктов частично компенсируется применением охлажденных продуктов реакции.

Вопросы и задания

1. Каково назначение процесса закалки продуктов плазмохимических процессов?
2. Перечислите основные способы закалки.
3. Сформулируйте требования к процессу закалки.
4. Какие особенности необходимо учитывать при организации процесса закалки плазмохимических процессов?
5. Что такое скорость закалки?

6. В каких случаях применима закалка газовой фазой?
7. Назовите достоинства закалки газовой фазой?
8. Назовите недостатки закалки газовой фазой?
9. В каких случаях применима закалка жидкой фазой?
10. Как зависит скорость закалки диспергированной жидкостью от размера капель?
11. Назовите достоинства закалки диспергированной жидкой фазой.
12. Назовите недостатки закалки диспергированной жидкой фазой.
13. В каких случаях применима закалка диспергированием газовой фазы?
14. Назовите характерные режимы образования пузырьков в закалочном устройстве барботажного типа.
15. Как зависит скорость закалки диспергированием газовой фазы от размера пузырьков?
16. Назовите достоинства закалки диспергированием газовой фазы.
17. Назовите недостатки закалки диспергированием газовой фазы.
18. В каких случаях применима закалка твердой фазой?
19. Как зависит скорость закалки дисперсной твердой фазой от размера частиц?
20. Как зависит скорость закалки дисперсной твердой фазой от критерия Bi_0 для твердых частиц?
21. Назовите достоинства закалки дисперсной твердой фазой.
22. Назовите недостатки закалки дисперсной твердой фазой.
23. В каких случаях применима закалка в теплообменниках?
24. Назовите достоинства закалки в теплообменниках.
25. Назовите недостатки закалки в теплообменниках.
26. Каков физический смысл газодинамической закалки?
27. Назовите достоинства газодинамической закалки.
28. Назовите недостатки газодинамической закалки.
29. Перечислите способы утилизации тепловой энергии в процессах закалки.
30. Какой способ закалки дает лучшие возможности для использования тепловой энергии?

3. РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Сравнительно редко входящие в плазмохимический реактор вещества все без остатка превращаются в целевые продукты. В большинстве случаев на выходе из реактора имеется система, состоящая из целевых продуктов, побочных продуктов, непрореагировавшего сырья, плазмообразующего газа. Назначением стадии разделения является выделение целевых и побочных продуктов (если последние токсичны, то их обезвреживание), выделение и возвращение в цикл непрореагировавшего сырья и плазмообразующего газа. Таким образом, работу плазмохимического реактора и блока разделения следует рассматривать в неразрывной связи, поскольку эффективность технологии в целом зависит от оптимальной работы обеих стадий процесса (рис. 32). Целевой продукт на выходе из плазмохимического реактора может быть в твердом, газообразном или парообразном фазовом состоянии, которое и обуславливает выбор системы разделения. Выбор методов разделения и очистки должен учитывать специфику продуктов плазмохимического синтеза: высокую дисперсность частиц, их большую концентрацию в газе и др.



Рис. 32. Схема совместной работы плазмохимического реактора и блока разделения

3.1. Разделение системы Г-Т

При переработке газов, жидкостей или твердых веществ в плазменных струях целевой продукт часто получают в виде частиц размером меньше 10^{-6} м. Такие частицы образуются также при плазмохимической переработке твердофазных веществ во взвешенном и даже в неподвижном слое за счет механического разрушения последних [1–5]. Система, состоящая из твердых частиц, взвешенных в газе, называется пылью.

Отделение высокодисперсных целевых продуктов от газовой фазы – одна из важных и трудных технологических задач. Наиболее распространенные способы разделения системы Г–Т представлены в табл. 4.

Таблица 4

Сравнительные характеристики способов разделения системы Г–Т

Способ разделения	Размеры частиц, мкм	Максимальное содержание частиц в газе, кг/м ²	Степень очистки, %
Разделение под действием силы гравитации	100	не ограничено	30...40
Разделение под действием инерционных сил	10	0,4	70...95
Фильтрование	1	0,02	98...99
Мокрое пылеулавливание	0,5	0,3	95...99
Разделение под действием электростатических сил	0,005	0,05	95...99

Эффективность улавливания оценивают либо через степень очистки

$$\eta = \frac{M_H - M_K}{M_H} \cdot 100,$$

где M_H , M_K – соответственно масса твердой фазы в газе до и после очистки, либо через минимальный размер частиц, при котором обеспечивается $\eta = 100$ %.

Эффективность улавливания твердой фазы может быть повышена путем укрупнения частиц за счет их агломерации, например, под действием ультразвука или совмещением в одном аппарате нескольких способов улавливания.

Разделение под действием силы гравитации

Разделение под действием силы гравитации осуществляется в гравитационных уловителях, имеющих форму длинных полых горизонтальных прямоугольных камер с входом на одной стороне и выходом на другой (рис. 33). Эффективность гравитационной камеры \mathcal{E} можно найти по уравнению:

$$\mathcal{E} = \frac{UL}{WH} = \frac{UBL}{V},$$

где U – конечная скорость осаждения частицы под действием силы гравитации; L – длина камеры в направлении газового потока; W – средняя скорость газа в камере; H , B – высота и ширина камеры соответственно; V – объемный расход запыленного газа.

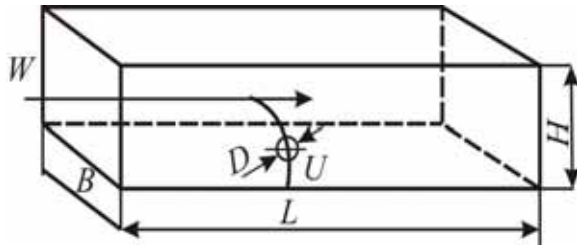


Рис. 33. Схема работы гравитационного уловителя

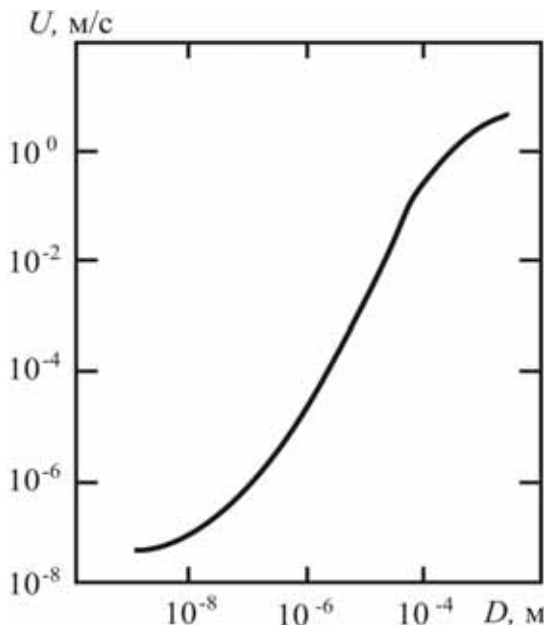


Рис. 34. Скорость гравитационного осаждения сферических частиц

Конечную скорость осаждения частиц можно определить из рис. 34. Во избежание уноса осажденной пыли средняя скорость газа в камере не должна превышать 3 м/с. Выразив U через диаметр эквивалентной сферической частицы, можно определить диаметр наименьших частиц D_{min} , которые могут осаждаться полностью:

$$D_{min} = \sqrt{\frac{18\eta\nu H}{L(\rho_T - \rho_G)g}} = \frac{18\eta\nu}{BL(\rho_T - \rho_G)},$$

где η – вязкость потока; ρ_T – истинная плотность твердых частиц; ρ_G – плотность газа; g – ускорение свободного падения.

При заданном объемном расходе запыленного газа эффективность улавливания зависит от общей площади камеры в плане и не зависит от высоты. Эффективность улавливания заметно повышается при установке внутри камеры уловителя горизонтальных пластин.

Камеры отличаются большими габаритами, малым гидравлическим сопротивлением и могут быть использованы для предварительного осаждения сравнительно крупных частиц диаметром более 100 мкм.

Разделение под действием инерционных сил

Наиболее широко применяемыми аппаратами для инерционного разделения запыленных газов являются циклоны (рис. 35). Запыленный газ входит в камеру тангенциально.

Под действием сил инерции частицы пыли движутся к наружной стенке циклона, где осаждаются в приемник. Минимальный размер частиц, которые должны быть отделены от газа в циклоне, определяется по уравнению

$$D_{min} = \left[\frac{9\eta B}{\pi n W (\rho_T - \rho_G)} \right]^{0,5},$$

где n – число оборотов, совершаемое потоком газа в циклоне, $n = 5 \dots 10$.

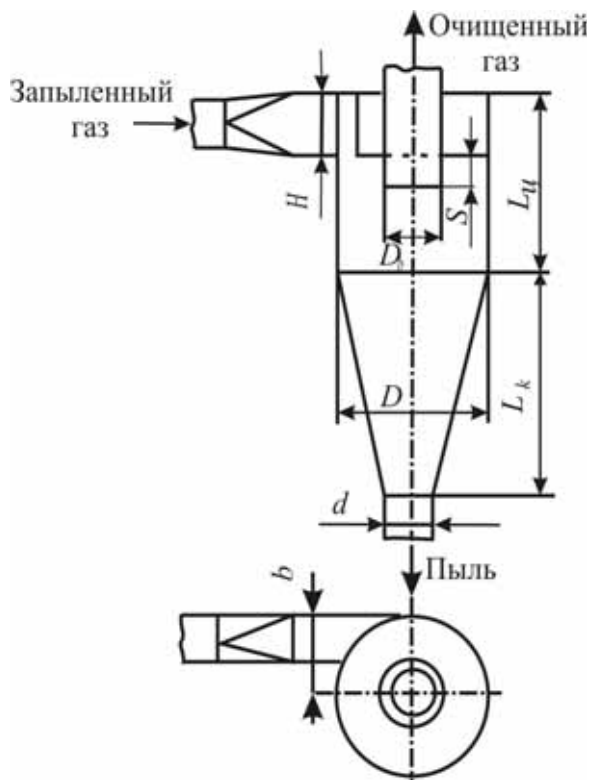


Рис. 35. Циклон

Циклоны из углеродистых сталей работают при температуре не более 673 К, из жаростойких сталей – до 1 273 К. Гидравлическое сопротивление циклонов составляет 400...700 Па. Циклоны эффективны для улавливания частиц диаметром 10...100 мкм. Однако если частицы склонны к агломерации или их концентрация превышает 0,23 кг/м³, то высокая эффективность улавливания (98 %) достигается для частиц диаметром 0,1...2,0 мкм.

Фильтрация заключается в том, что газы, содержащие взвешенные твердые частицы, проходят пористые перегородки, пропускающие газ и задерживающие на своей поверхности твердые частицы. Для улав-

Эффективность улавливания частиц разного размера циклонами (так называемая фракционная эффективность) может быть найдена с помощью рис. 36.

Критический размер частицы (т. е. размер, соответствующий фракционной эффективности 0,5) рассчитывается по уравнению

$$D_{кр} = \left[\frac{9\eta B}{2\pi n' W (\rho_T - \rho_G)} \right]^{0,5},$$

где n' – эффективное число оборотов, совершаемое газом в циклоне, $n' \approx n$. Рекомендуемая скорость газа на входе $W = 20...30$ м/с.

Размеры циклона являются функцией его диаметра (см. рис. 35): $B = 0,25D$; $D_B = 0,5D$; $H = 0,5D$; $L_ц = 2D$; $L_K = 2D$; $d = 0,26D$; $S = 0,125D$.

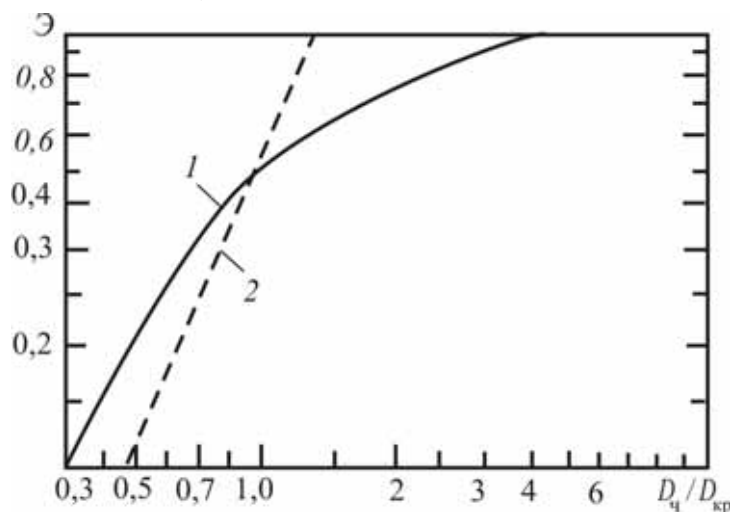


Рис. 36. Эффективность улавливания пыли циклонами:

1 – расчетные данные;

2 – экспериментальные данные

ливания высокодисперсных продуктов плазмохимических реакций наиболее приемлемы фильтры с гибкими и жесткими фильтрующими перегородками. В качестве гибких фильтрующих перегородок применяют ткани из натуральных и синтетических материалов, а также металлоткани. Фильтры с жесткими перегородками изготавливают из пористой керамики и металлокерамики.

Движущей силой процесса фильтрации является разность давлений по обе стороны фильтрующей перегородки. Гидравлическое сопротивление фильтра:

$$\Delta P = \Delta P_{II} = \Delta P_C,$$

где ΔP_{II} – сопротивление фильтрующей перегородки; ΔP_C – сопротивление слоя осажденной на перегородке пыли.

Гидравлическое сопротивление гибких фильтрующих перегородок обычно не превышает 1,5...2,5 кПа.

Гидравлическое сопротивление в слое осажденной пыли

$$\Delta P_C = K_C \eta C v^2 t,$$

где K_C – коэффициент сопротивления; η – вязкость потока; C – концентрация твердой фазы во входящем газовом потоке; v – скорость движения потока

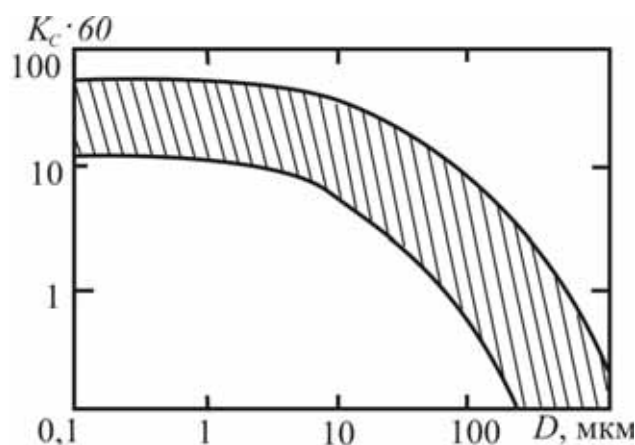


Рис. 37. График для определения коэффициента K_C

тока сквозь ткань; t – время. Это равенство дает увеличение перепада давления вследствие накопления пыли за время t . Величину K_C можно определить по графику (рис. 37). Наибольшее распространение для улавливания пыли получили рукавные фильтры с гибкими фильтровальными перегородками (рис. 38).

Запыленный газ поступает в корпус (1) под разделительную решетку (2), на патрубках которой укреплены рукава диаметром 0,125...0,2 м и длиной 2,5...5 м. Газ проходит через фильтрующий элемент (рукав) (3) и удаляется из аппарата, а пыль оседает на внутренней поверхности рукава.

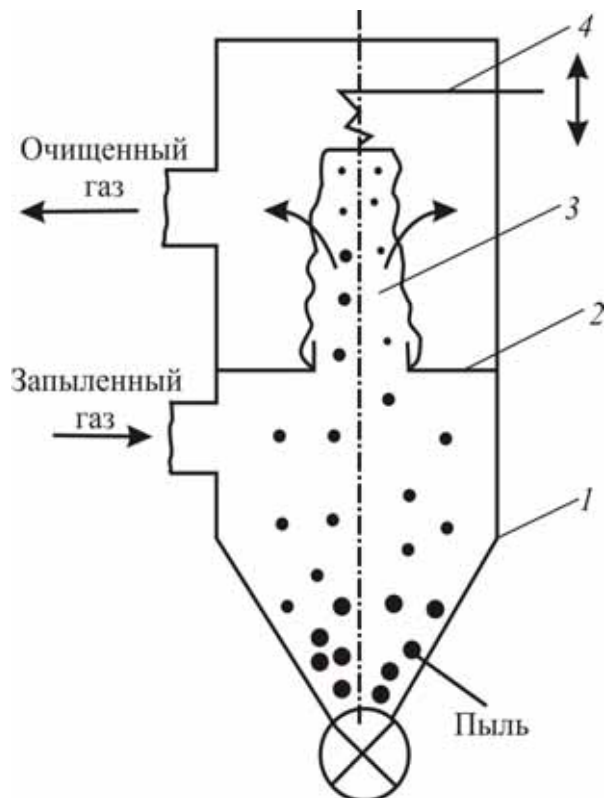


Рис. 38. Рукавный фильтр:

1 – корпус; 2 – решетка; 3 – рукав; 4 – встряхивающее устройство

Для увеличения скорости фильтрования, которая в рукавах фильтра не превышает $0,007 \dots 0,017 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, применяется непрерывная регенерация фильтровальных перегородок. Удаление слоя порошка с поверхности производится при помощи встряхивающего устройства (4) или подачи сжатого газа в направлении, противоположном движению запыленного газа. В этот момент подача запыленного газа переключается на параллельно работающий фильтр. Благодаря регенерации фильтровальных элементов скорость фильтрования увеличивается до $0,05 \dots 0,08 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ и более. Регенерация производится автоматически, когда гидравлическое сопротивление ткани достигает $2 \dots 2,5 \text{ кПа}$.

Если адгезия порошка к фильтровальной перегородке невелика, для его удаления можно использовать вибраторы, закрепленные на корпусе фильтра. Поскольку пылегазовый поток, выходящий из плазмохимического реактора, имеет повышенную температуру и часто содержит агрессивные вещества, хорошим материалом для изготовления фильтровальных перегородок является металлическая сетка, серийно выпускаемая промышленностью (табл. 5).

Таблица 5

Проволочные фильтровальные сетки (ГОСТ 3187–76)

Сетки гладкие		Сетки саржевые односторонние		Сетки саржевые двусторонние	
Диаметр проволоки утка, мм	Число про- волоков утка на 100 мм	Диаметр проволоки утка, мм	Число про- волоков утка на 100 мм	Диаметр проволоки утка, мм	Число про- волоков утка на 100 мм
0,4	260	0,7	290	0,6	260
0,4	260	0,6	340	0,5	325
0,35	325	0,5	420	0,4	400
0,3	360	0,45	455	0,35	450
0,2	390	–	–	–	–
0,28	390	0,37	550	0,3	500
0,22	485	0,3	680	0,28	550
0,20	550	0,25	840	0,22	700
0,18	600	0,2	1 050	0,2	790
0,16	645	0,2	1 050	–	–
0,16	670	0,18	1 180	–	–
0,16	670	0,16	1 300	0,1	900
0,14	820	0,16	1 300	0,16	960
0,12	870	0,14	1 570	0,14	1 100

Металлические сетки изготовляют из коррозионностойкой стали марок: X18H9, X18H9T, X17H13M2T, а также из меди, латуни, никеля и монели НМЖНЦ 28–2. Сетки из хромоникелевой стали X18H9T отличаются повышенной жаропрочностью, хорошей свариваемостью, полной немагнитностью, высокой коррозионной стойкостью.

Сетки саржевого переплетения, по сравнению с гладкими, характеризуются более высокой задерживающей способностью по отношению к твердым частицам.

Стеклоткани устойчивы против разрушающего воздействия сернистых и других агрессивных газов, за исключением фтора и его соединений. Однако они менее долговечны, чем металлоткань, поскольку плохо работают на изгиб. Поэтому для удаления осевшей пыли вместо механического встряхивания применяют обратную продувку стеклоткани воздухом или очищенным газом.

Жесткие фильтровальные перегородки, изготавливаемые из керамических и металлокерамических материалов, устойчивы к действию высоких температур, агрессивных сред и повышенных давлений. Такие фильтры обладают высокой задерживающей способностью по отношению к самым мелким частицам и способны работать при температурах, превышающих 1 300 К.

При температуре до 673 К для обеспыливания газов можно применять стеклоткани, выпускаемые промышленностью (табл. 6).

Таблица 6

Характеристика фильтровальных стеклотканей

Марка ткани и переплетение	Толщина ткани, мм	Масса 1 м ² ткани, г	Прочность полосы 100 25 мм, МН	
			основа	уток
ТСФ (б)–7, саржа	0,36	400	20,0	17,9
ТСФТ–2–0, саржа	–	600	32,6	15,9
АСТТ (б)–С, сатин	0,31	311	–	–
ТСФШ–0, сатин	–	600	29,9	7,7

Фильтрующие керамические элементы изготовляют в форме пластин, полых цилиндров и патронов с глухим дном. Металлокерамические фильтрующие элементы получают путем спекания порошков из бронзы, титана, легированных сталей. Например, металлокерамика из стали марки Х17НВМ2 выдерживает длительный контакт с парами азотной кислоты при высоких температурах.

На керамических и металлокерамических фильтрах проявляется эффект глубинной фильтрации – часть порошка проникает в поры. Это способствует сравнительно быстрому засорению фильтра. Общим недостатком таких фильтров является трудность удаления осадка с фильтрующей поверхности и очистки засоренных пор. Кроме того, у фильтрующих элементов из керамики недостаточна механическая прочность – их кромки легко выкрашиваются.

Металлокерамические фильтры обладают высокой механической прочностью, и при своевременной очистке пор (например, обратной продувкой воздухом, растворением осадка кислотами) такие фильтры служат до пяти лет. Применение металлокерамических фильтров сдерживается ограниченными размерами фильтрующих элементов и сравнительно высокой их стоимостью. Толщина металлокерамических фильтров в зависимости от крупности частиц и давления прессования при изготовлении фильтров составляет 1...5 мм. Фильтры, спеченные из сферических гранул диаметром d , улавливают частицы размерами несколько меньше $0,1d$.

В фильтрах комбинированного типа для уменьшения нагрузки на фильтровальную перегородку используется принцип отделения пыли под действием сил инерции (рис. 39).

Запыленный поток вводится тангенциально в расширяющийся книзу кольцевой зазор между корпусом фильтра (1) и коническим элементом (2). Под действием инерционных и гравитационных сил часть порошка оседает в нижней части фильтра. Другая часть порошка задержи-

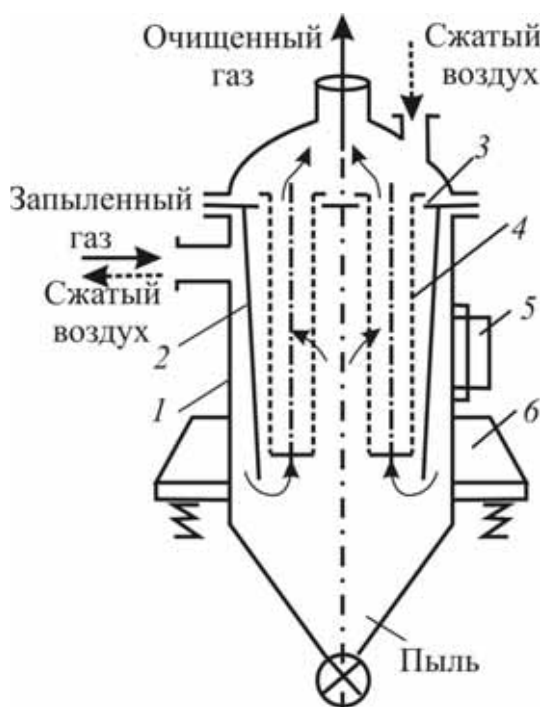


Рис. 39. Конструкция фильтра комбинированного типа с жесткими и полужесткими фильтровальными

вается на наружной поверхности фильтровальных элементов (4), установленных в разделительной решетке (3). Очищенный газ удаляется через патрубок в крышке фильтра. Регенерация фильтра производится встречным потоком сжатого воздуха (или другого газа). Во время регенерации подача запыленного газа производится на параллельно работающий фильтр. Если частицы отделяемого продукта относительно крупные, плотные и не склонны к агломерации (например, порошок вольфрама, полученный восстановлением в плазме), регенерировать фильтр можно вибратором (5), закрепленным на корпусе аппарата. При этом опоры (6) фильтра должны быть подпружиненными.

Чтобы фильтровальные перегородки не забивались, при работе фильтра необходимо поддерживать температуру газового потока выше

точки его росы. Для уменьшения нагрузки на фильтр целесообразно включать его последовательно с циклоном.

Мокрое пылеулавливание

Этот метод выделения твердой фазы из газов целесообразен тогда, когда возможен ее контакт с жидкостью. Преимуществом мокрого пылеулавливания является одновременное интенсивное охлаждение продуктов плазмохимических реакций и конденсации паров, содержащихся в газовом потоке. Таким образом, аппарат для мокрого пылеулавливания одновременно может выполнять функцию закалочного устройства. Для разделения сильно запыленных газов используют барботажные пылеуловители, в которых газ взаимодействует с подвижной пеной, что обеспечивает высокую степень его очистки.

Барботажный пылеуловитель (рис. 40) представляет собой камеру (1), внутри которой находится одна или несколько перфорированных тарелок (4). Вода или другая жидкость через патрубок (3) поступает на тарелку, а запыленный газ подается через патрубок (2) под тарелку. Проходя через отверстия в тарелке, газ барботирует через слой жидко-

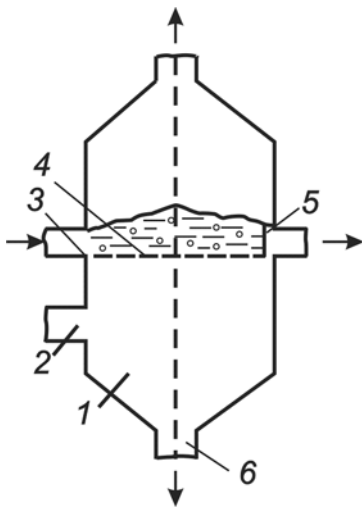


Рис. 40. Схема барботажного (пенного) пылеуловителя:

- 1 – камера;
- 2, 3, 6 – патрубки;
- 4 – тарелки;
- 5 – регулируемый перелив

сти, превращая ее в пену. В слое пены пыль поглощается жидкостью, большая часть которой (~ 60 %) удаляется через регулируемый перелив (5). Оставшаяся жидкость проваливается через отверстия в тарелке и улавливает в подтарелочном пространстве более крупные частицы. Образующаяся суспензия удаляется через патрубок (6).

Охлаждение газа ниже температуры конденсации находящихся в нем паров жидкости способствует увеличению массы пылинок, играющих роль центров конденсации, и обеспечивает выделение их из газа. Если улавливаемые частицы находятся в высокодисперсном состоянии и не смачиваются жидкостью, то для улучшения смачиваемости частиц и увеличения степени очистки к используемой жидкости добавляют поверхностно-активные вещества.

Схема узла мокрого пылеулавливания представлена на рис. 41. Для охлаждения воды, поступающей в пылеуловитель, в данной схеме предусмотрен теплообменник.

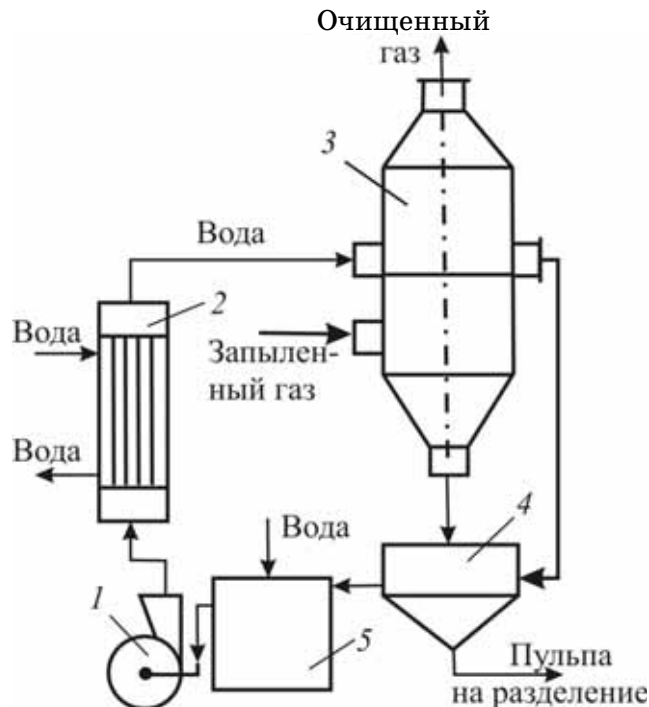


Рис. 41. Схема узла мокрого пылеулавливания:
 1 – насос; 2 – теплообменник; 3 – пылеуловитель; 4 – отстойник;
 5 – промежуточная емкость

Разделение под действием электростатических сил

Разделение под действием электростатических сил эффективно для разделения систем Г–Т при относительно низкой концентрации мелкодисперсной пыли. Достоинствами способа являются высокая эффективность улавливания и возможность разделять как сухие, т. е. не содержащие влаги, системы, так и системы, в которых наряду с твердой фазой присутствует жидкая, образующаяся в результате конденсации паров.

Основными недостатками этого способа являются относительно высокие амортизационные и эксплуатационные затраты, повышенные требования к безопасной работе с высоким напряжением и взрывоопасными пылями.

Физические основы процесса заключаются в том, что запыленный газ, проходящий в пространстве между электродами, ионизируется, в результате чего содержащиеся в нем частицы приобретают электрический заряд. Под действием электрического поля заряженные частицы перемещаются к противоположно заряженным электродам, на поверхности которых они разряжаются и удаляются из межэлектродного пространства. Для предотвращения электрического пробоя и короткого замыкания электродов ионизацию газа создают в неоднородном электрическом поле, помещая один из электродов внутри трубы или между пластинами (рис. 42).

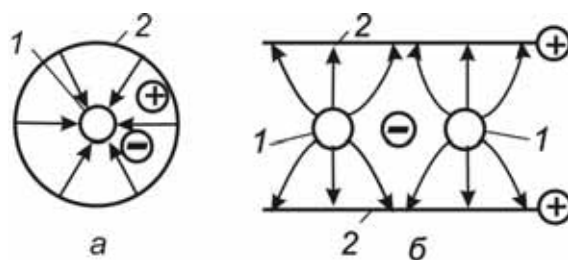


Рис. 42. Неоднородное электрическое поле при трубчатых (а) и пластинчатых (б) электродах:

1 – отрицательно заряженный электрод;
2 – положительно заряженный электрод

Коронный разряд сопровождается появлением электрического тока относительно малой величины (обычно от 0,1 до 0,5 мА/м² осадительного электрода). Напряжение между электродами должно быть достаточным для создания коронного разряда у внутреннего электрода, где напряженность электрического поля выше, и недостаточным для электрического пробоя промежутка между электродами. Напряженность электрического поля составляет $(0,15...0,6) \cdot 10^6$ В/м. Вследствие большей подвижности электронов и отрицательных ионов, образующихся в зоне коронного разряда, увеличивается вероятность передачи ими отрицательного электриче-

ского заряда взвешенным в газе частицам. Поэтому основная масса частиц приобретает отрицательный заряд и под действием электрического поля перемещается по положительно заряженному (осадительному) электроду, на поверхности которого частицы разряжаются, а затем удаляются.

Степень очистки газа в значительной степени зависит от электропроводимости пыли. Хорошо проводящие ток частицы быстро перезаряжаются на электроде и кулоновскими силами могут быть вновь отброшены в газовый поток. При плохой проводимости частицы медленно отдают заряд, накапливаясь на поверхности электрода, отталкивают одноименно заряженные частицы, движущиеся к осадительному электроду. Для предотвращения вредного влияния осевшей на электродах пыли ее периодически удаляют встряхиванием или увеличивают ее проводимость путем увлажнения газа, не допуская, однако, снижения его температуры ниже точки росы (для сухих фильтров).

Степень очистки газов можно найти из уравнения

$$\xi = 1 - \frac{x_2}{x_1} = 1 - e^{-\omega f}$$

где x_1 , x_2 – содержание взвешенных частиц в газе на входе в электрофильтр и выходе из него соответственно; ω – скорость движения заряженных частиц к поверхности электрода; f – удельная поверхность осаждения, выражаемая отношением площади осадительных электродов к объемному расходу очищаемого газа.

Для трубчатых электрофильтров

$$f = \frac{2l}{rW},$$

для пластинчатых

$$f = \frac{l}{hW},$$

где l – длина трубы или пластины; r – радиус трубы осадительного электрода; h – расстояние между осадительным и коронирующим электродами; W – скорость газа в электрофильтре.

Скорость заряженных частиц составляет 60...100 м/с, скорость газа – 0,9...3 м/с. Диаметр осадительного электрода равен 0,15...0,3 м, длина 3...4 м, ширина пластинчатых электродов 0,9...1,8 м, диаметр коронирующего электрода из проволоки $(1,5...2) \cdot 10^{-3}$ м.

Эффективность улавливания пыли пропорциональна количеству электрической энергии, переданной газу (рис. 43).

Энергозатраты составляют 0,35...1,0 кВт на 1 000 м³/ч запыленного газа.

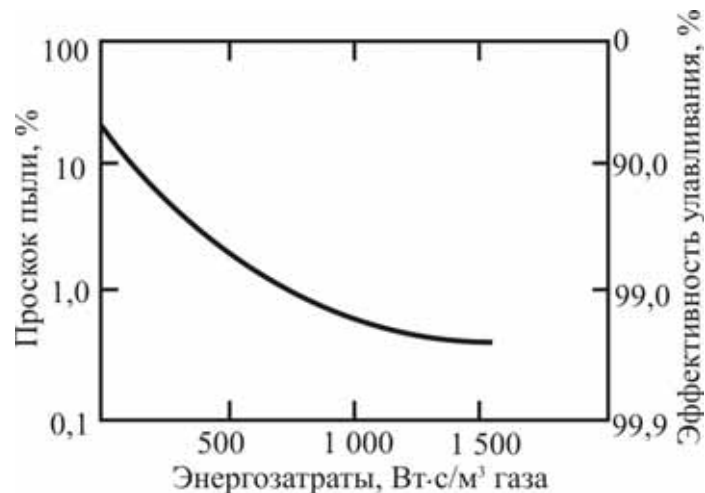


Рис. 43. Зависимость эффективности улавливания пыли от энергозатрат

Электрофильтры делятся на трубчатые, пластинчатые и одноступенчатые, в которых процессы ионизации газа и осаждения частиц пыли происходят в одной зоне, и двухступенчатые, в которых эти процессы разделены в пространстве. В сухих фильтрах пылеулавливание происходит при температуре выше точки росы, в мокрых – производится улавливание пыли, увлажненной в результате конденсации паров.

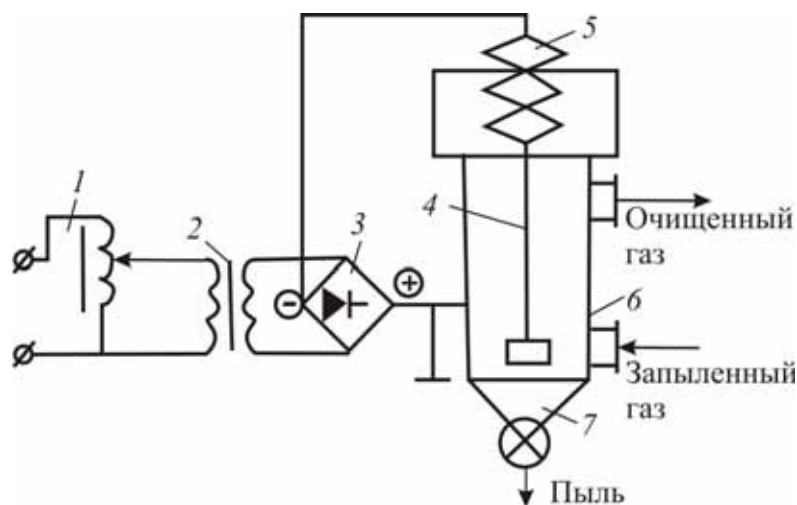


Рис. 44. Установка для электрической очистки газов:
 1 – регулятор напряжения; 2 – трансформатор; 3 – выпрямитель;
 4, 7 – электроды; 5 – изоляторы; 6 – корпус

Установка для электрической очистки газов (рис. 44) включает электрофильтр и источник электропитания, который состоит из регулятора напряжения (1), трансформатора (2), повышающего напряжение с 220...380 В до 30...100 кВ, и высоковольтного выпрямителя (3). Постоянный ток подводится к коронирующему (4) и осадительному (7) электродам, установленным в корпусе (6) электрофильтра. Коронирующие

электроды из проволоки подвешивают на изоляторах (5). Осадительные электроды выполняют из материалов, стойких к действию разделяемой системы. Эти электроды имеют форму труб или пластин. Их присоединяют к положительному полюсу выпрямителя и заземляют. В одном корпусе может быть установлено несколько осадительных и коронирующих электродов.

Запыленный газ пропускают между электродами, где он очищается. Частицы осаждаются на внутренней поверхности электродов и периодически удаляются. Рабочая температура фильтров не превышает 698 К, давление – 1 МПа.

Укрупнение частиц перед их улавливанием

Характерный размер кристаллитов, получаемых в результате плазмохимического синтеза, зачастую не превышает 10...100 нм. Однако седиментационный анализ показывает, что кристаллиты существуют не как отдельные частицы, а более или менее прочно связаны в агломераты размерами $< 10^{-6}$ м. Такое укрупнение частиц объясняется условиями плазмохимического синтеза и их повышенной поверхностной энергией. Степень улавливания частиц рассмотренными выше методами можно увеличить дополнительным укрупнением (коагуляцией) взвешенных частиц. Для этого может быть применена акустическая коагуляция – воздействие на запыленный газ упругих колебаний звуковой и ультразвуковой частот. Такие колебания вызывают интенсивную вибрацию частиц, что резко увеличивает число столкновений и их коагуляцию. Акустическую обработку газов проводят при уровне звука не менее 145...150 дБ и частоте колебаний 2...50 кГц. Акустическая обработка газов эффективна до температуры 823 К.

Укрупнение взвешенных в газе частиц осуществляется также в результате соударений с преградой или посредством конденсации паров на поверхности частиц. Система П–Г является частным случаем системы Г–Г, и для ее разделения могут применяться методы сорбции. Однако простейшим способом выделения парообразного целевого продукта является конденсация паров в конденсаторах поверхностного типа. При этом следует учитывать две особенности. Во-первых, поскольку парциальное давление целевого продукта в смеси меньше единицы, то температура конденсации паров будет ниже температуры кипения продукта. Присутствие газа в парах приводит к резкому уменьшению коэффициента теплоотдачи в конденсаторе и соответственно к значительному возрастанию поверхности теплообмена. Во-вторых, конденсация парогазовых систем часто сопровождается туманообразованием, что весьма затрудняет разделение смесей и вызывает заметный унос продукта с газом.

Образующийся при конденсации туман состоит из частиц диаметром 0,1...100 мкм. На диспергированную жидкую частицу действуют силы, подобные силам, действующим на твердую частицу, взвешенную в потоке газа, поэтому для их сепарации используют, в основном, однотипное оборудование, за исключением рукавных фильтров. Поверхностные конденсаторы могут быть использованы также для выделения из парогазовых систем воды, которая образуется при плазмохимической переработке водных растворов солей или пульп, а также при термическом разложении солей или восстановлении оксидов.

Следует учитывать, что при туманообразовании создаются благоприятные условия для абсорбции, т. к. капли жидкости распределены в газе равномерно и имеют высокую удельную поверхность. Поэтому часть компонентов из газовой фазы может быть поглощена жидкостью. Так, например, большая часть оксида азота (IV), образующегося при плазмохимической переработке нитратов либо в результате прямой фиксации оксида азота (II) в воздушной плазме с последующим окислением до оксида азота (IV), адсорбируется водой на стадии конденсации паров с образованием слабой азотной кислоты.

3.2. Разделение системы Г–Г

Системы Г–Г образуются при плазмохимическом синтезе продуктов, представляющих собой трудноконденсируемые газы. Примером могут служить плазмохимический синтез оксида азота (II) в воздушной плазме, пиролиз природного газа с образованием ацетилена, синтез циановодорода в азотной плазме и др.

Основным методом разделения систем Г–Г является сорбция. Этот процесс заключается в избирательном поглощении отдельных компонентов из газовых смесей жидкими (абсорбция) или твердыми (адсорбция) поглотителями и последующем их выделении (десорбция). Если поглощаемое вещество вступает в реакцию с поглотителем, то такой процесс называют хемосорбцией. Абсорбция – процесс высокопроизводительный, однако не обеспечивающий 100 % эффективности разделения. Адсорбция может обеспечить разделение 100 %, но производительность ее по выделяемому компоненту относительно невелика. Для выделения ценных продуктов обычно в одной схеме включают последовательно абсорбер, адсорбер и десорбер.

Абсорбция

Степень разделения (поглощение) при абсорбции можно определить из выражения

$$\Theta = \frac{y_H - y_K}{y_H},$$

где y_H, y_K – концентрация поглощаемого компонента (абсорбтива) в газовой смеси до и после абсорбции соответственно.

Если в газовой фазе находятся только абсорбтив A и носитель B , то концентрации абсорбтива в газе y и в жидкости x при равновесии однозначно связаны законом Генри:

$$y_A^* = \frac{E}{P} x_A,$$

где y_A^* – равновесная концентрация абсорбтива в газовой смеси; P – общее давление в системе; E – коэффициент Генри.

Зависимость E от температуры выражается уравнением

$$E = -\frac{q}{RT} + C,$$

где C – постоянная, зависящая от природы газа и поглотителя; q – дифференциальная теплота растворения газа; R – газовая постоянная.

Таким образом, растворимость газа в жидкости увеличивается с повышением давления и снижением температуры.

Закон Генри можно представить иначе:

$$x_A^* = \frac{1}{E} P_A,$$

где x_A^* – концентрация абсорбтива в реакторе, равновесная с газовой фазой, в которой концентрация абсорбтива равна P_A .

Когда в равновесии с жидкостью находится смесь газов, закон Генри справедлив для каждого из компонентов смеси в отдельности.

Поскольку скорость абсорбции ограничена, а время контакта газа и жидкости не может быть бесконечно большим, то конечная концентрация абсорбтива в газе всегда будет больше равновесной и степень разделения при абсорбции всегда меньше 1 (100 %). Минимальный расход поглотителя (абсорбента) определится из материального баланса процесса абсорбции:

$$L_{\min} = G \frac{y_H - y_K}{x_K^* - x_H},$$

где G – расход инертного газа; y_H, y_K – начальная и конечная концентрации абсорбтива в газовой фазе соответственно; x_K^* – конечная равновесная концентрация абсорбтива; x_H – начальная концентрация абсорбтива в жидкой фазе. Рабочий расход абсорбента будет всегда выше минимального, поскольку $x_K \gg x_K^*$, то обычно $\frac{L_{\min}}{L} = 0,5 \dots 0,8$.

Количество поглощаемого абсорбента можно определить по одному из уравнений:

$$M = k_y F \Delta y_{cp};$$

$$M = k_x F \Delta x_{cp},$$

где k_y, k_x – коэффициенты массопередачи; F – поверхность контакта фаз; $\Delta y_{cp}, \Delta x_{cp}$ – средняя логарифмическая разность концентраций по газовой и жидкой фазе соответственно.

Абсорбция

Абсорбция осуществляется в аппаратах, называемых абсорберами. В зависимости от способа контактирования газа и жидкости различают абсорберы: насадочные, тарельчатые, полые, поверхностные и др. При проектировании абсорбционной установки необходимо определить скорость газового потока, состав газа, общее давление процесса и потери давления в абсорбере, минимальную степень извлечения абсорбируемых веществ и тип абсорбента. Насадочные абсорберы эффективны при диаметрах менее 0,6 м и относительно большом отношении $-\frac{L}{q}$.

Тарельчатые абсорберы предпочтительнее применять при высокой производительности и относительно малых расходах абсорбента. Скорость газового потока в абсорбере составляет 50...75 % от скорости захлебывания, при которой становится невозможным стекание жидкости. Потери давления в абсорбере, минимальная степень извлечения абсорбируемых веществ и тип абсорбента определяются по экономическим соображениям.

Типичная технологическая схема абсорбции представлена на рис. 45.

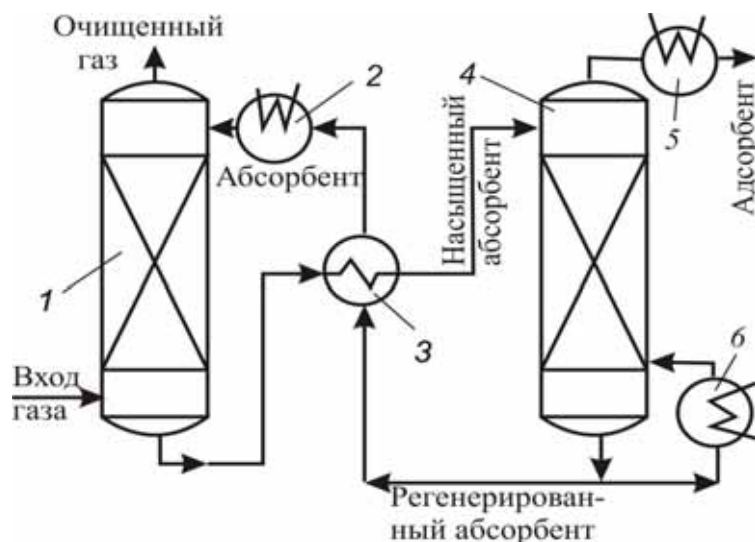


Рис. 45. Типичная технологическая схема адсорбции:

1 – абсорбент; 2,5 – холодильники; 3 – теплообменник;

4 – десорбер; 6 – нагреватель

Предварительно охлажденный после плазмохимического реактора газ подается в нижнюю часть абсорбера (1). Поднимаясь по колонне снизу вверх, он контактирует со стекающим навстречу абсорбентом, который поглощает из газовой смеси абсорбат. Очищенный газ уходит из верхней части абсорбера, а насыщенный абсорбент подогревается в теплообменнике (3) и подается в верхнюю часть десорбера (4). Выделившийся при десорбции абсорбтив удаляется из верхней части десорбера, а регенерированный абсорбент из нижней части десорбера возвращается в теплообменник (3), где охлаждается, отдавая теплоту насыщенному абсорбенту. После окончательного охлаждения в холодильнике (2) абсорбент поступает на орошение в верхнюю часть абсорбера. Для компенсации тепловых потерь при десорбции в схеме предусмотрен дополнительный подогрев части абсорбента в нагревателе (6). При необходимости абсорбтив охлаждают в холодильнике (5).

Адсорбция

При поглощении адсорбтива твердыми веществами (адсорбентами) достигается полное разделение газовых компонентов (Э–1). Адсорбция, так же как и абсорбция, обратима. Поэтому при десорбции возможно выделение поглощенных веществ из адсорбента. В качестве адсорбентов применяют вещества с большой удельной поверхностью: силикагели, цеолиты, активные угли.

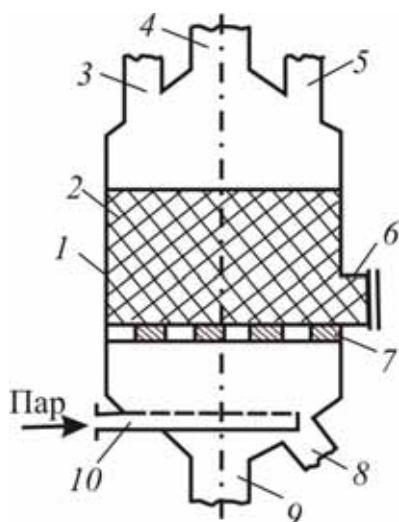


Рис. 46. Схема адсорбера периодического действия:
1 – корпус; 2 – адсорбент;
3, 4, 5, 6, 8, 9 – патрубок;
7 – решетка; 10 – барботер

Процесс проводят в адсорберах периодического или непрерывного действия. В последнем случае часть адсорбента должна непрерывно выводиться из аппарата на регенерацию. Это связано с разрушением адсорбента и уносом образующейся пыли. Непрерывность процесса можно также обеспечить, установив в схеме два адсорбера периодического действия, в то время как один работает, другой находится на регенера-

ции. Схема адсорбера периодического действия с неподвижным слоем адсорбента представлена на рис. 46.

Процесс адсорбции проходит в четыре стадии. Первая стадия – адсорбция. Газовая смесь подается в корпус (1) аппарата через патрубок (4), проходит через слой адсорбента (2) на решетке (7) и выходит через патрубок (8). Вторая стадия – десорбция. Подача газовой смеси прекращается, в аппарат через барботер (10) подается водяной пар. Смесь десорбированного компонента и водяного пара удаляется через патрубок (3). Конденсат отводится через патрубок (9). Третья стадия – сушка адсорбента. Перекрываются вход и выход водяного пара, после чего адсорбент сушится горячим воздухом, поступающим в аппарат через патрубок (4) и выходящим через патрубок (8). Четвертая стадия – охлаждение адсорбента. Прекращается подача горячего воздуха, после чего адсорбент охлаждается холодным воздухом, поступающим в аппарат через патрубок (4) и выходящим через патрубок (8). Патрубки (5) и (6) служат соответственно для загрузки и выгрузки адсорбента.

Разделение системы Г–Г в адсорбционной установке (рис. 47) производится следующим образом:

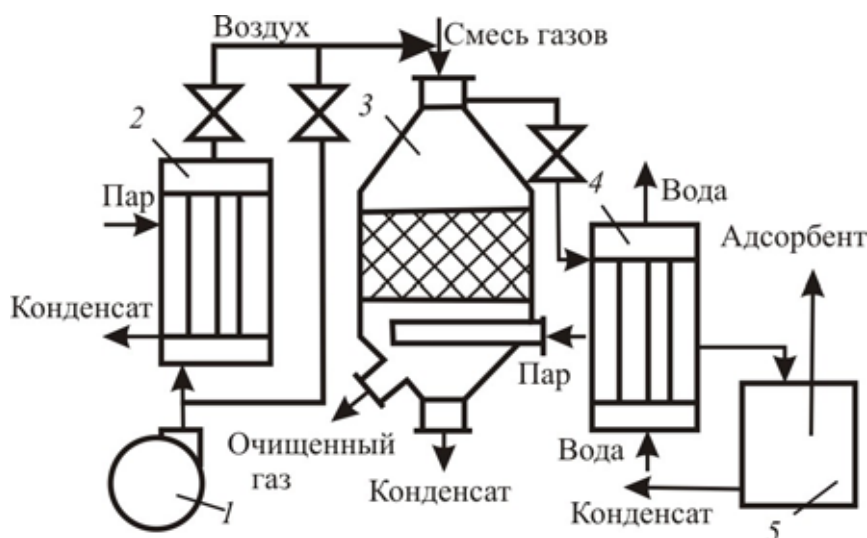


Рис. 47. Схема адсорбционной установки:

1 – вентилятор; 2 – калорифер; 3 – адсорбер; 4 – конденсатор; 5 – сепаратор

В процессе адсорбции из газовой смеси в адсорбере (3) поглощается адсорбтив. Для десорбции адсорбтив вместе с водяным паром подается в конденсатор (4). В сепараторе (5) конденсат отделяется. Сушка адсорбента производится воздухом, подаваемым вентилятором (1) через калорифер (2). Для охлаждения адсорбента воздух подается по отводной линии, минуя калорифер. Для обеспечения непрерывной работы уста-

новки в схеме должно быть предусмотрено не менее двух адсорберов, включаемых поочередно и работающих со сдвигом стадий.

Количество вещества, поглощаемого в результате адсорбции, равно:

$$M = 0,9l_0Sy_0,$$

где l_0 – высота работающего слоя адсорбента; S – площадь поперечного сечения слоя адсорбента; y_0 – концентрация адсорбтива в газовой смеси, поступающей на адсорбцию:

$$l_0 = Ut_{np},$$

где t_{np} – время защитного действия слоя, которое принимают, исходя из графика работы производства; U – скорость движения фронта адсорбции;

$$U = k_{yU} \frac{l_0}{n_{0,y}},$$

где k_{yU} – объемный коэффициент массопередачи;

$$n_{0,y} = \int_{0,05y_0}^{0,95y_0} \frac{dy}{y - y^*},$$

здесь y и y^* – текущая и равновесная концентрации адсорбтива соответственно;

$$S = \frac{V_C}{\omega_0}$$

где V_C – объемный расход газовой смеси, поступающий на адсорбцию; ω_0 – фиктивная скорость газовой смеси ($\omega_0 \leq 0,3$ м/с).

3.3. Мероприятия по защите окружающей среды

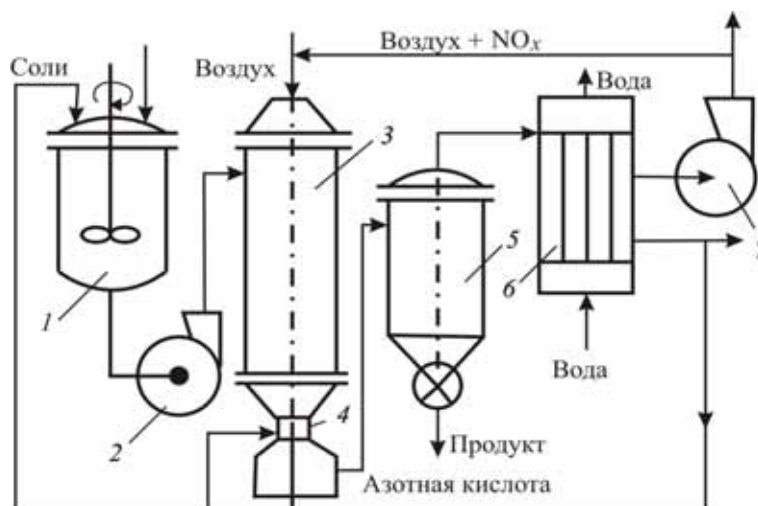
При плазмохимической переработке сырья возможно образование продуктов, представляющих угрозу для окружающей среды. Это токсичные газы, жидкие отходы, пыль. Наиболее вредными являются соединения азота: NO, NO₂, N₂O₆, образующиеся, например, при переработке нитратов, либо в результате окисления азота кислородом в воздушной плазме; соединения серы – SO₂ и SO₃, которые сопутствуют переработке сульфатов. При переработке углеводородов в азотной плазме образуются весьма токсичные продукты: CO, HCN и C₂N₂. В результате конденсации паров, выходящих из плазмохимического реактора, могут образоваться серная, азотная и фосфорная кислоты, а также вредные сточные воды. Для плазмохимических процессов характерно получение твердых продуктов в виде ультрадисперсных порошков, многие из которых являются токсичными. При неполном их улавливании они могут проникать в окружающую среду. Предельно допустимые концентрации некоторых вредных веществ представлены в табл. 7.

Таблица 7

Предельно допустимые концентрации некоторых вредных веществ

Вещество	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Оксиды азота (в пересчете на N_2O_5)	0,005
Оксид углерода (II)	0,02
Серная кислота и серный ангидрид	0,001
Сернистый газ	0,01
Фосфор желтый	0,000 03
Фосфин	0,000 1
Фтороводород	0,000 5
Хлор	0,000 5
Хлороводород и соляная кислота	0,005
Циановодород	0,000 3

Радикальным средством борьбы с загрязнением окружающей среды является создание и внедрение безотходных технологий. Иногда этого можно достичь удачным выбором сырья и плазмы. Например, в результате переработки карбонатов в плазме водяного пара в качестве побочных продуктов образуются только CO_2 и H_2O , которые не токсичны и могут быть повторно использованы. Другая возможность создания безотходных технологий заключается в организации рециклов газовой и жидкой фаз. Например, при переработке нитратов в воздушной плазме образуются токсичные оксиды азота, часть которых при конденсации водяного пара переходит в азотную кислоту. Загрязнение окружающей среды в значительной степени можно предотвратить, если отходящие газы направить в плазмотрон, а азотную кислоту использовать для растворения исходных солей и на закалку (рис. 48).



*Рис. 48. Схема с рециклом газовой и жидкой фаз:
 1 – реактор для растворения исходных солей; 2 – насос;
 3 – плазмохимический реактор; 4 – закалочное устройство;
 5 – фильтр; 6 – конденсатор; 7 – компрессор*

Азотная кислота может после доупаривания полностью выводиться из цикла в качестве товарного продукта. Основная часть оксидов азота будет выводиться из цикла с азотной кислотой. Остальные будут возвращаться в плазмохимический реактор с отработавшими газами. И только малая часть в соответствии с материальным балансом процесса будет выводиться с газовой фазой.

В зависимости от количества отходов и их физико-химических свойств применяются разные методы очистки: механические, сорбционные, химические, термические, биологические, а также комбинированные.

Механическим методом очищают газообразные и жидкие отходы от дисперсных примесей под действием гравитационных, инерционных, электростатических сил или сил давления. Применяемые для этого аппараты (осадители, циклоны, фильтры, электрофильтры) описаны выше.

Сорбционный метод применяют для очистки газообразной или жидкой фаз от вредных примесей путем их избирательного поглощения жидкими или твердыми поглотителями. При десорбции поглощенные компоненты выделяются в концентрированном виде и обезвреживаются другими методами, например, термическим или химическим.

При химическом методе очистки в систему вводят реагенты, вступающие во взаимодействие с примесями, в результате чего образуются новые соединения, не оказывающие токсического действия на окружающую среду. Этот метод целесообразно применять для очистки сточных вод, содержащих примеси в концентрациях не более 1...2 г/л и газов, содержащих не более 100 мг/л токсичных веществ.

Термический и биологический методы применяют для очистки газообразных и жидких продуктов от органических примесей, образование которых не характерно для плазмохимических процессов. Однако термический метод можно применять также для очистки газообразных продуктов от неорганических веществ. Например, при сжигании смеси оксидов азота с аммиаком происходит восстановление их до азота.

Физико-химические основы и аппаратное оформление очистки газообразных и жидких продуктов от токсичных примесей подробно описаны в специальной литературе.

Вопросы и задания

1. Перечислите способы разделения продуктов плазмохимических реакций.
2. Назовите основные способы разделения системы Г–Т.
3. Что такое степень очистки?
4. Что такое эффективность улавливания дисперсной твердой фазы?
5. Каким способом может быть повышена эффективность улавливания дисперсной твердой фазы?

6. В каких случаях оправдано применение гравитационных уловителей?
7. Назовите достоинства и недостатки гравитационных уловителей.
8. В каких случаях оправдано применение циклонов?
9. Назовите достоинства и недостатки циклонов.
10. В каких случаях оправдано применение фильтрующих материалов?
11. Назовите достоинства и недостатки гибких фильтрующих материалов.
12. Назовите достоинства и недостатки жестких фильтрующих материалов.
13. Назовите фильтрующие материалы, пригодные для работы при температуре выше 1 000 К.
14. В каких случаях оправдано применение электрофильтров?
15. Назовите достоинства и недостатки электрофильтров.
16. Назовите основные способы разделения системы Г–Г.
17. Какие системы разделяют при помощи процесса абсорбции?
18. Какие системы разделяют при помощи процесса адсорбции?
19. Какие вы знаете адсорбенты?
20. Назовите возможные источники загрязнения окружающей среды в плазмохимических процессах.

4. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

4.1. Переработка газообразного сырья

Получение оксида азота (II)

В плазме воздуха, нагретого до 3 000...3 500 К, содержится 5 % (по объему) оксида азота (II). Охладив плазму до комнатной температуры, получают нитрозные газы, пригодные для последующей переработки в азотную кислоту. Этот принцип лежит в основе плазмохимического и электродугового методов фиксации атмосферного азота. Простота, малое число стадий и практически неограниченная сырьевая база (воздух) привлекли к нему внимание ученых, инженеров и промышленников еще в конце XIX – начале XX в.

Для получения оксида азота (II) способом Биркеланда–Эйде использовалась дискообразная дуга, создаваемая электрическим разрядом постоянного тока, помещенным в сильное продольное магнитное поле. Воздух, пройдя через дугу, нагревался до высоких температур, при этом образовывалось около 1 % (по объему) оксида азота (II). Для снижения температуры газа с 900...1 000 К до 500 К применяли рекуперативный котел, затем нитрозные газы охлаждали в водяном холодильнике до 293 К и подавали на доокисление и абсорбцию. Оставшийся после абсорбции оксид азота (IV) поглощали известковым раствором. Мощность дуги 500 кВт. Большая часть получаемой кислоты перерабатывалась в нитрат кальция (кальциевая, норвежская селитра). Подобная установка была построена в Норвегии, причем использовалась дешевая электроэнергия гидроэлектростанций. В 1908 г. производительность ее была доведена до 7 000 т связанного азота.

Сотрудники Баденского анилиносодового завода (BASF) О. Шеенхерр и А. Герссбергер создали в 1905 г. еще одну конструкцию дуговой печи для нагрева воздуха. Рабочий канал этой печи представлял собой вертикальную стальную трубу длиной 7...8 м, являющуюся одним из электродов. Второй электрод установлен у места подачи воздуха в рабочий канал. Воздух вводился тангенциально и двигался вдоль дуги по спиральной траектории, что способствовало фиксации дуги по геометрической оси канала. При включении тока между электродом и стальной трубой образуется короткая жесткая дуга, вытягиваемая затем в длину вдоль оси трубы. Напряжение питания было немногим больше 1 000 В.

Перед началом и во время первой мировой войны в Германии были созданы два завода, где применялись методы Биркеланда–Эйде и Шенхерра для получения оксида азота (II). Общая производительность этих заводов составляла 28 000 т связанного азота в год при электрической мощности 210 000 кВт.

Еще одна установка, функционировавшая в годы первой мировой войны в Германии и Франции, была разработана Г. Паулингом. Электрическая дуга зажигалась между двумя согнутыми V-образно трубчатыми электродами в точке, где расстояние между ними было минимальным. Поток воздуха перемещал дугу вдоль электродов, удлинняя ее вплоть до разрыва, после чего дуга поджигалась вновь.

Эти способы просуществовали до конца 1920-х – начала 1930-х гг., после чего были вытеснены более производительными и экономичным аммиачным способом. Созданы крупнотоннажные, автоматизированные безотходные установки с энерготехнологическим циклом, в которых потребление электроэнергии извне сведено к минимуму. Однако, несмотря на экономические преимущества, синтез аммиака имеет целый ряд недостатков, вынуждающих искать другие более эффективные методы фиксации азота:

- сложность производства, включающего стадии получения азотоводородной смеси, аммиака и, наконец, сжигание последнего для получения оксида (II);
- необходимость в специальной аппаратуре и машинах, работающих под высоким давлением;
- значительная металлоемкость;
- громоздкость производства с густой сетью подземных и наземных коммуникаций;
- обязательное наличие высококвалифицированного обслуживающего персонала;
- значительные капиталовложения;
- большая потребность в дешевом исходном углеводородном сырье природном газе, нефти или твердом топливе.

Влияние технологических параметров на показатели процесса

Поиску оптимальных условий проведения процесса, позволяющих получать максимальные концентрации оксида азота (II) в нитрозных газах при минимальном уровне энергозатрат, посвящено множество теоретических и экспериментальных исследований советских и зарубежных ученых. Рассмотрим их основные результаты.

Влияние давления и температуры на равновесную объемную долю оксида азота (II) приведено на рис. 49.

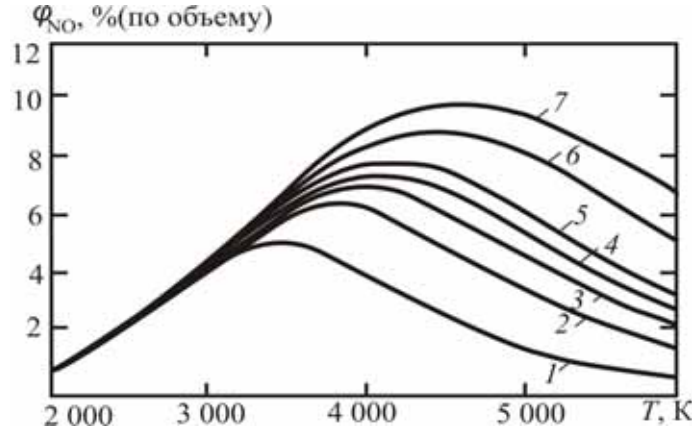


Рис. 49. Зависимость равновесной объемной доли NO от температуры при давлении:
 1 – $P = 0,0981$ МПа; 2 – $P = 0,490$; 3 – $P = 0,981$; 4 – $P = 1,471$;
 5 – $P = 1,961$; 6 – $P = 4,903$; 7 – $P = 9,807$ МПа

При атмосферном давлении максимальную объемную долю оксида азота (II) в газе получают в интервале температур 3 300...6 000 К. Выше этих температур идет термическое разложение продукта, ниже – продукт образуется в меньшем количестве. На основании этого рисунка можно сделать еще один вывод – достаточно медленное охлаждение газовой смеси от 3 500 до 2 000 К должно привести к разложению NO, поэтому неперменной составляющей плазмохимической технологии должна быть стадия быстрого охлаждения продукта – закалка. Повышение давления способствует увеличению объемной доли оксида азота (II). Очевидно, что увеличение объемной доли за счет повышения давления ограничено лишь возможностями плазменной техники.

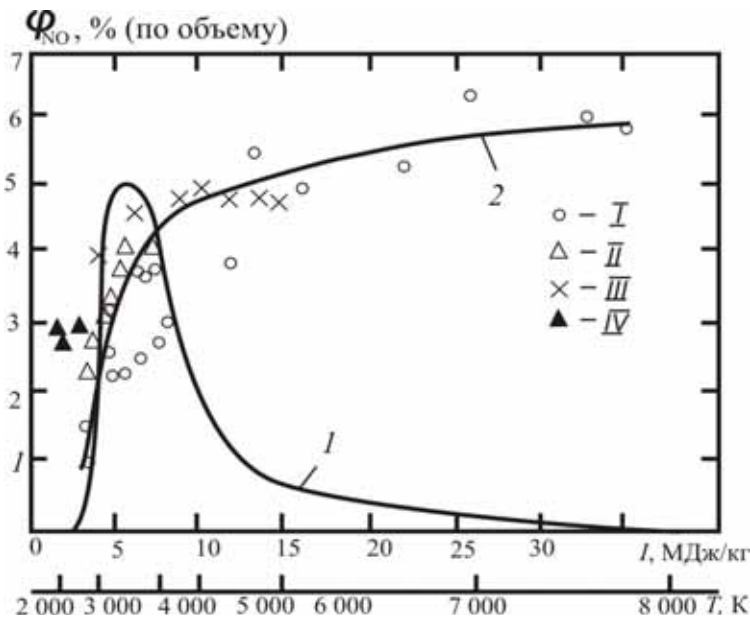


Рис. 50. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных:
 1 – равновесие (расчетные данные); 2 – экспериментальные данные

Сопоставление результатов термодинамического расчета с экспериментальными данными приведено на рис. 50.

Опыты проводились на лабораторных установках мощностью от 2,5 до 50 кВт и на укрупненных опытно-промышленных установках мощностью 500...2 500 кВт. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) кривые не совпадают. В области низких (менее 3 000 К) и высоких (более 4 500 К) температур объемные доли оксида азота (II), определенные экспериментально, выше расчетных. Этот факт связан с некоторыми особенностями рассматриваемого процесса.

Первая из них заключается в том, что оксид азота (II) при комнатных температурах термодинамически неустойчив, и достаточно медленное охлаждение нитрозных газов обуславливает его разложение. Во избежание этого применяют быстрое охлаждение газов – закалку. Содержание оксида азота (II) в газе значительно зависит от скорости закаливания. Так, при темпе охлаждения $9 \cdot 10^4$ К/с равновесная концентрация сохраняется только на 47 % (синтез проводится при 3 000 К), в то время как при охлаждении со скоростью $5 \cdot 10^7$ К/с продукт сохраняется полностью. Однако высокая скорость закаливания не всегда приводит к положительному результату. Если синтез ведут при температурах 4 500...7 500 К, когда равновесная концентрация оксида невелика, целесообразно вначале медленно снизить температуру до 3 500 К, чтобы за время охлаждения образовался оксид с максимально достижимой концентрацией, после чего включается быстрая закалка. Этим условиям отвечает высокотемпературный участок экспериментальной кривой.

Другая особенность процесса становится ясной после анализа равновесного состава воздуха. При 3 500 К в воздухе содержится 15,1 % атомарного кислорода. В процессе охлаждения протекает вторичная реакция – атомарный кислород рекомбинируется в молекулярный, что приводит к перераспределению объемных концентраций веществ в нитрозных газах. С учетом вторичных реакций максимальная объемная доля NO в охлажденной смеси составляет 5,9 %.

Наконец, третья особенность, которую нужно учитывать при сопоставлении экспериментальных и расчетных данных, относится к точности фиксирования параметров синтеза. Один из основных параметров – энтальпия, которая при обработке опытных данных определяется как отношение полезной электрической мощности, вложенной в дугу, к количеству подаваемого газа. Теплота усредняется по всему потоку газа.

В то же время известно, что температура газа распределена по сечению струи неравномерно, в центре она составляет 7 000...8 000 К, а на периферии близка к 1 000 К. Превышение экспериментально полученных концентраций над теоретически возможными при температурах, меньше

3 000 К, может быть отнесено за счет этой особенности. Другой основной параметр процесса – давление, также оказывающее большое влияние на объемную долю NO (рис. 49). Однако измерить его в зоне образования продукта практически невозможно. Указанные особенности процесса не позволяют однозначно утверждать, что в опытах, результаты которых

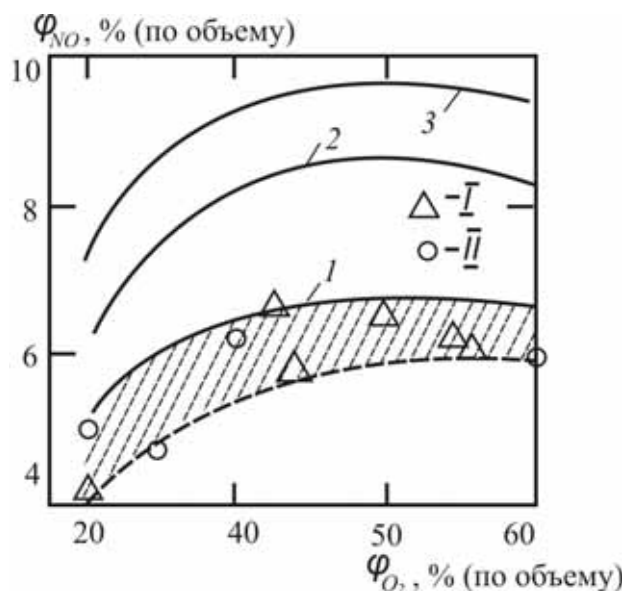


Рис. 51. Зависимость максимальной объемной доли NO от содержания кислорода в исходной смеси и давления:

1 – $P = 0,0981 \text{ МПа}$ (1 кг/см^2);
 $T = 3500 \text{ К}$; 2 – $P = 0,490 \text{ МПа}$ (5 кг/см^2),
 $T = 3800 \text{ К}$; 3 – $P = 0,981 \text{ МПа}$ (10 кг/см^2),
 $T = 4000 \text{ К}$;

I – экспериментальные данные
 Л.С. Полака и В.С. Щипачева;

II – В.Д. Пархоменко и А.И. Руденко

Здесь кривые – данные термодинамических расчетов, точки – экспериментальные данные, заштрихованная область – разброс экспериментальных данных. Как видно, максимальные концентрации могут быть получены при соотношении $\text{N}_2 : \text{O}_2 \approx 1$ и при повышенном давлении.

Другим возможным источником кислорода для синтеза оксида азота (II) в плазме может служить водяной пар. Неиспользованная для синтеза вода после охлаждения конденсируется, за счет чего повышается объемная доля оксида азота (II) в нитрозных газах. В табл. 8 приведены некоторые экспериментальные результаты, полученные при подаче водяного пара в поток азотной плазмы.

Объемная доля оксида азота (II) достаточно велика, недостатком процесса является низкий энергетический выход. Затраты электроэнергии на нагрев азотно-кислородной смеси могут быть снижены путем добавок в нее углеводородов.

отражены на рис. 50, получены сверхравновесные объемные доли оксида азота (II), достоверен лишь тот факт, что содержание 5,5...6,0 % (по объему) оксида азота (II) в нитрозном газе вполне достижимо.

Приведенные выше данные относятся к синтезу оксида азота (II) из воздуха, результаты синтеза из смесей азота с кислородом отражены на рис. 51.

Здесь кривые – данные термодинамических расчетов, точки – экспериментальные данные, заштрихованная область – разброс экспериментальных данных. Как видно, максимальные концентрации могут быть получены при соотношении $\text{N}_2 : \text{O}_2 \approx 1$ и при повышенном давлении.

Другим возможным источником

Таблица 8

*Результаты исследования процесса получения оксида азота(II)
при подаче водяного пара в поток азотной плазмы*

Сила тока, А	Мощность плазмотрона, кВт	Расход, л/мин		КПД плазмотрона	Температура (азотной плазмы), К	Объемная доля NO в газе, %	Выход NO, кмоль/МДж
		азота	пара				
155	22,5	100	50	91,6	5 700	1,96	0,034 0
190	23,7	87	50	89,5	6 000	2,47	0,039 4
205	23,6	74	50	86,7	6 200	3,23	0,042 8
250	23,0	54	50	78,0	6 400	4,44	0,050 2
295	24,15	41	50	82,0	6 900	5,02	0,039 1
315	23,3	32	50	75,9	7 100	5,52	0,039 7
338	21,9	21	50	65,7	7 500	8,42	0,048 6
370	18,5	13	50	52,4	7 700	12,1	0,069 9

На рис. 52 приведены результаты термодинамического расчета, характеризующие зависимость равновесной объемной доли оксида азота (II) для метано-кислородно-азотных смесей.

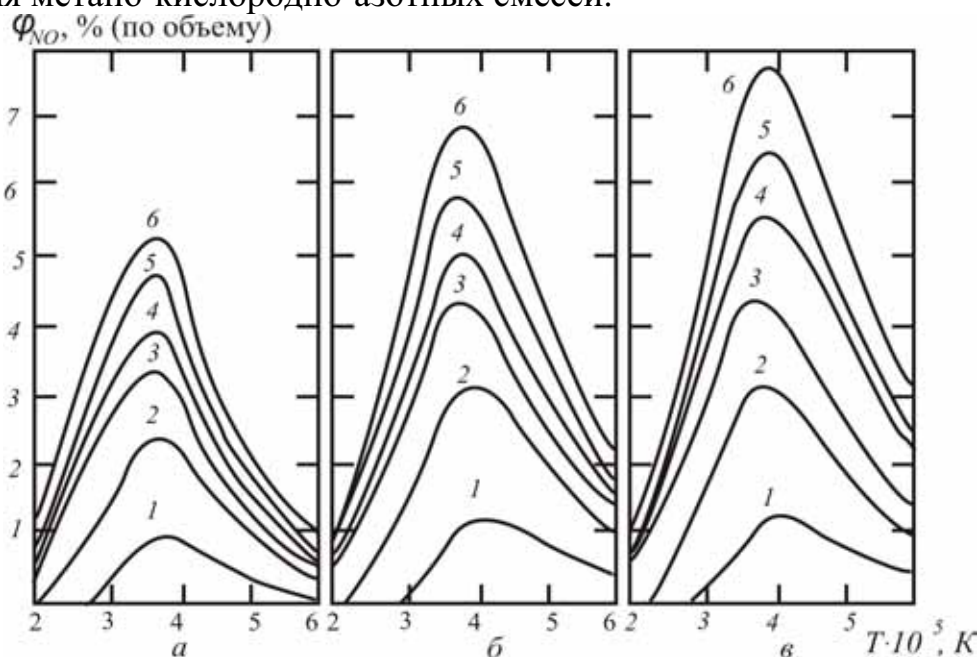


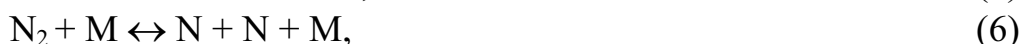
Рис. 52. Зависимость равновесной объемной доли NO от температуры, состава газа и давления (система C-H-O-N):

$a - 10^5$ Па; $b - 5 \cdot 10^5$ Па; $v - 10^6$ Па; для кривых 1–6 соотношения $CH_4 : O_2 : N_2$, равны соответственно 20 : 20 : 80; 20 : 40 : 60; 5 : 20 : 75; 10 : 40 : 60; 1 : 20 : 80; 5 : 60

С увеличением добавок метана снижаются энергозатраты, но одновременно уменьшается концентрация NO, за счет чего общие затраты электроэнергии на получение 1 т азотной кислоты возрастают до 144 ГДж при соотношении $CH_4 : (O_2 + N_2) = 0,5$.

Кинетика процесса

Кинетика образования и разложения оксида азота (II) при высоких температурах базируется на следующих обратимых химических реакциях:



где M – любая частица, участвующая в реакции.

В работах советских ученых показано, что цепной неразветвленный механизм, включающий реакции (3) и (4), описывает процесс достаточно полно. Концентрация атомарного кислорода, являющегося инициатором цепного процесса, остается постоянной и определяется равновесием реакции (2). Скорость образования оксида азота (II) в этом случае определяется по уравнению

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = 1,5 \cdot 10^{13} e^{-\frac{360340}{RT}} \cdot \frac{(C'_{\text{NO}})^2 - (C_{\text{NO}})^2}{\sqrt{C_{\text{O}_2}}}$$

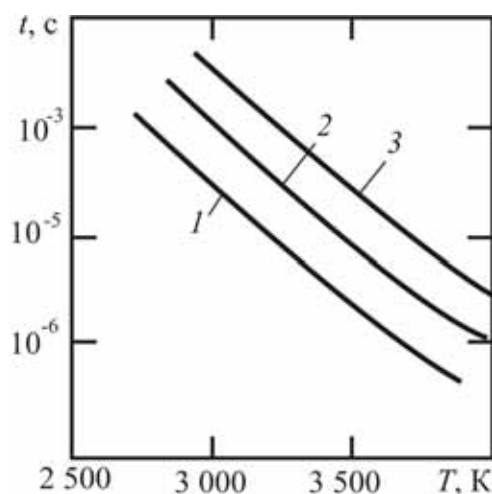


Рис. 53. Время установления равновесной концентрации при получении оксида азота (II) при давлениях, МПа:
1 – 0,098 1; 2 – 0,981; 3 – 9,81

где C_{NO} и C_{O_2} – текущие концентрации; C'_{NO} – равновесная концентрация.

Характерное время реакции t_p , за которое устанавливается равновесная концентрация оксида азота (II), определяется по формуле

$$t_p = \frac{5 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{360340}{RT}\right)}{\sqrt{C_{\text{O}_2}}} C'_{\text{NO}}.$$

Результаты расчета по этой формуле приведены на рис. 53.

Скорость разложения оксида азота (II) можно вычислить по уравнению

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = 5 \cdot 10^{13} \frac{(C_{\text{NO}})^2}{\sqrt{C_{\text{O}_2}}} e^{-\frac{360340}{RT}}.$$

Закалка оксида азота (II)

Выше уже указывалось, что для сохранения концентрации оксида азота (II), полученного при высоких температурах, необходима закалка. Рассмотрим зависимость времени полного разложения оксида азота (II) от температуры при атмосферном давлении (табл. 9).

Таблица 9

Зависимость времени полного разложения оксида азота (II) от температуры при атмосферном давлении

Температура, К	Время, с	Температура, К	Время, с
1 000	$2,2 \cdot 10^{12}$	2 300	$5,3 \cdot 10^{-3}$
1 700	140	3 000	$7,8 \cdot 10^{-5}$
2 000	1	4 000	$7,2 \cdot 10^{-7}$

С увеличением температуры стабильность оксида азота (II) резко уменьшается, и при 2 300 К время его существования близко к длительности реакции синтеза. Это подтверждает высказанную ранее гипотезу о том, что скорость закалки должна изменяться во времени. Если предположить, что разложение NO при закалке происходит равномерно и степень его распада составляет 5 %, т. е.

$$\frac{dC_{NO}}{dT} = const = \frac{0,05C'_{NO}}{T_H - T_R},$$

то оптимальную скорость закалки можно вычислить по уравнению

$$\frac{dT}{dt} = 1,5 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{360340}{RT}\right) \frac{[(C'_{NO})^2 - (C_{NO})^2](T_H - T_K)}{\sqrt{Co_2}}$$

где T_H и T_K – температуры в начале и в конце закалки.

Расчеты по этому уравнению показывают, что при $T_H = 3 000$ К начальная скорость охлаждения должна быть равна нулю, затем при температуре на 200...300 градусов меньшей начальной она должна возрасти до $5 \cdot 10^6$ К/с, после чего снизиться до 10^4 К/с при 1 800 К.

В настоящее время разработаны различные методы закалки оксида азота (II): охлаждением в теплообменниках; впрыском жидкости; смешением с холодным газом; расширением в сопле Лаваля; в кипящем слое инертных частиц; магнитно-гидродинамический метод, при котором избыток теплоты нитрозных газов переводится в электроэнергию. Характеристики некоторых методов, полученные экспериментально, приведены в табл. 10.

Таблица 10

Эффективность некоторых методов закалки оксида азота (II)

Метод закалки	Объемная доля NO в смеси на выходе из реактора, %	Термодинамическая объемная доля оксида азота (II) на выходе из реактора, %	Выход оксида азота (II), моль/МДж
В водном трубчатом теплообменнике	4,27...4,37	5,36	0,375...3,383
Распыленной водой	4,86...4,93	5,36	0,416...0,433
Распыленным 10 % раствором азотной кислоты	6,06...6,18	6,80	0,416...0,422
Холодной азотно-кислородной смесью 30 % кислорода	2,52...2,6	2,44	0,486...0,500
Распыленным 20 % раствором азотной кислоты	7,22...7,35	8,35	0,411...0,416
Частью охлажденного нитрозного газа, рециркулирующего в системе	4,35...4,42	5,36	0,380...0,389

Технологические схемы получения оксида азота (II)

На получение оксида азота (II) расходуется лишь незначительная часть теплоты, подведенной к плазме, остальная часть содержится в отходящих горячих реакционных газах. Использование этой теплоты значительно снижает энергозатраты на производство оксида азота (II), поэтому технологические схемы содержат соответствующее теплотехническое оборудование.

На рис. 54 приведена технологическая схема получения азотной кислоты, предложенная сотрудниками Государственного научно-исследовательского и проектного института азотной промышленности и продуктов органического синтеза (ГИАП).

Отличительная особенность схемы – замкнутый технологический цикл, газообразные выбросы в атмосферу отсутствуют. Другая особенность – в использовании азотно-кислородной смеси с соотношением $N_2 : O_2 = 50 : 50$. Схема предназначена для плазмотронов, работающих под давлением 1 и 10 МПа. Исходные газы сжимаются компрессором (10) и после смешения с рециркулирующими газами в коллекторе (7) проходят в рекуператоры (6), где нагреваются до 2 000 К, забирая теплоту от огнеупорной насадки, а затем поступают в плазмотрон (1).

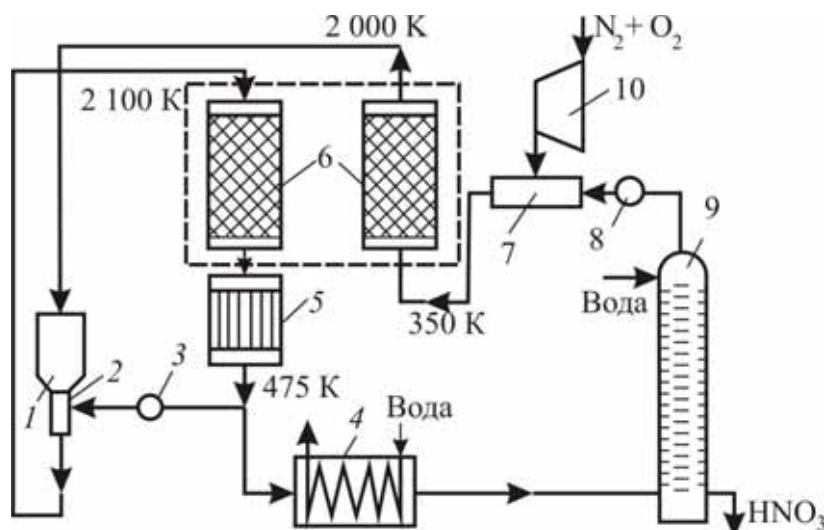


Рис. 54. Технологическая схема получения азотной кислоты плазмохимическим методом:

- 1 – плазматрон; 2 – закалочное устройство; 3, 8, 10 – компрессор;
 4 – холодильник; 5 – котел-утилизатор; 6 – рекуператоры;
 7 – коллектор; 9 – абсорбер

В плазматроне азотно-кислородная смесь нагревается до 3 000...3 500 К, при этом образуются нитрозные газы, содержащие 7,6...8,9 % (по объему) оксида азота (II). Газы подвергаются закалке в закалочном устройстве (2). Температура газов после закалки 2 100 К, что достаточно для нагрева насадки в рекуператорах (6). После рекуператоров нитрозные газы поступают в котел-утилизатор (КУ) (5) и выходят оттуда с температурой 475 К. В КУ избыток теплоты расходуется на получение водяного пара. Часть охлажденных нитрозных газов в количестве $0,93...1,12 \text{ м}^3/\text{м}^3$ подается компрессором (3) на закалку, остальные газы, пройдя водяной холодильник (4), подаются в абсорберы (9), где происходит доокисление NO до NO₂ и поглощение последнего водой с образованием азотной кислоты. После абсорбции газы, содержащие незначительное количество оксидов азота (II), подаются компрессором (8) в смесительный коллектор (7) на рециркуляцию.

Энерготехнологическая схема получения оксида азота (II), разработанная в США, приведена на рис. 55.

Закалка продукта реакции осуществляется за счет перехода тепловой энергии газа в кинетическую при расширении газа в сопле Лавалья, частично теплота отводится через стенки сопла за счет испарения жидких азота и кислорода, поступающих затем в реактор. Кислород подается в поток азотной плазмы. Нитрозные газы, расширившись в сопле Лавалья, поступают в газовую турбину, вращающую генератор постоянного тока. Электроэнергия, выработанная генератором, возвращается для подпитки плазматрона.

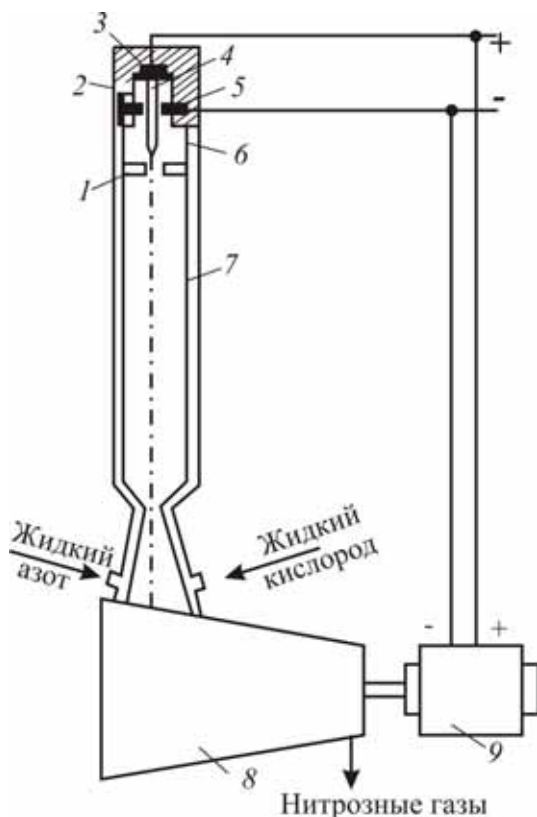


Рис. 55. Энерготехнологическая схема получения оксида азота (II):

- 1 – турбулизирующее кольцо;
- 2 – вход газообразного азота;
- 3 – анод; 4 – плазменная струя;
- 5 – катод; 6 – вход газообразного кислорода;
- 7 – реактор; 8 – турбина;
- 9 – генератор постоянного тока

Переработка летучих соединений

Летучие соединения перерабатывают после их испарения. Пары подаются в реактор, где при взаимодействии с плазмой образуются целевые продукты. В качестве летучих соединений используют галогениды (хлориды, фториды, бромиды), карбонилы, элементоорганические соединения металлов и металлоидов, а также некоторые легко испаряющиеся оксиды. Этим методом получают порошкообразные нитриды, карбиды, оксиды, сложные соединения и твердые растворы.

Продукционные порошки являются ультрадисперсными. Это связано, по-видимому, с тем, что в плазмохимическом реакторе создаются особые условия, препятствующие конденсационному и коагуляционному росту частиц. Возможно, что основную роль при этом играет высокий уровень температур. Действительно, с увеличением температуры

Плазмохимический метод получения оксида азота (II) и на его основе азотной кислоты отличается простотой технологии и аппаратуры, при этом не потребляется углеводородное сырье, а стоимость 1 т азотной кислоты близка к стоимости кислоты, полученной аммиачным методом. В то же время производительность единичного агрегата аммиачного метода значительно выше. Для создания крупнотоннажного производства этой продукции мощность плазмотронов должна составлять 100 МВт. Такие плазмотроны находятся еще в стадии разработки. Для решения возникающих при этом новых научных и инженерных проблем в нашей стране и за рубежом построены мощные опытные установки, предназначенные для испытаний и отработки плазмохимического метода. Решение этих проблем откроет перспективы к широкому использованию его в промышленности.

возрастает число сверхкритических зародышей в единице объема, одновременно из системы выводится сырье, расходуемое на рост кристаллитов, что препятствует увеличению их размеров.

Получению ультрадисперсных порошков способствует наличие в плазме активных частиц, атомов и радикалов. Эти частицы снижают величину свободной энергии образования критических зародышей, что также способствует увеличению их числа.

Отметим, что для плазмохимических процессов характерна высокая скорость снижения температуры в зоне охлаждения, которая также обуславливает повышение дисперсности частиц, фиксируя их размеры, полученные в области высоких температур.

Еще одна особенность свойств этих порошков заключается в их высокой активности, являющейся следствием высокой дисперсности и дефектной кристаллической структуры. Температура спекания снижается на 200...300 К, что позволяет значительно интенсифицировать процессы изготовления из этих порошков керамических изделий.

Упрощенно процессы, протекающие в плазмохимическом реакторе, можно представить в виде нескольких последовательных стадий: перемешивание реагентов, нагрев их до температуры реакции, химическое взаимодействие, конденсация продуктов, приводящая к формированию частиц порошка. Эти процессы типичны для данного метода. Рассмотрим несколько характерных примеров.

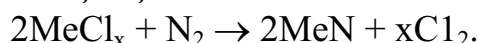
Получение нитридов

Нитриды элементов (III) и (IV) групп таблицы Менделеева имеют ряд свойств, представляющих интерес для создания новых материалов: сверхпроводимость, низкий температурный коэффициент электросопротивления, высокие твердость и термостойкость. Керамические изделия, изготовленные на их основе, используют в качестве режущих пластин, в электротехнике, электронике и других областях народного хозяйства.

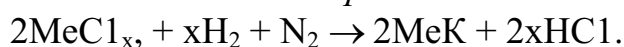
Большой вклад в разработку процессов получения этих соединений в плазме и исследование их свойств внесли коллективы советских ученых, возглавляемые С.Н. Шориным, В.Н. Троицким, Т.Н. Миллером и др.

Известны следующие схемы организации процессов получения нитридов из хлоридов:

1. Термическая диссоциация в плазме азота:



2. Водородное восстановление в среде азота:



3. Восстановление в аммиачной плазме:



4. Восстановление хлорида в водороде и последующее азотирование аммиаком.

Для оценки эффективности этих технологических схем выполняют их термодинамический анализ. Рассмотрим в качестве примера результаты расчетов процесса получения нитрида титана.

Нитрид титана представляет собой порошок желто-коричневого цвета, он обладает высокой тугоплавкостью (температура плавления 3 223 К), химической стойкостью, хорошо противостоит действию расплавленных металлов. Твердость его несколько ниже, чем у карбида титана, но зато твердые сплавы на его основе имеют значительно меньшую хрупкость. Покрытия из нитрида титана во много раз повышают износостойкость металлических поверхностей. Температура его перехода в сверхпроводящее состояние составляет 4,85 К. Нитрид титана используется для изготовления специальных огнеупоров, жаропрочных сплавов и покрытий, абразивного инструмента.

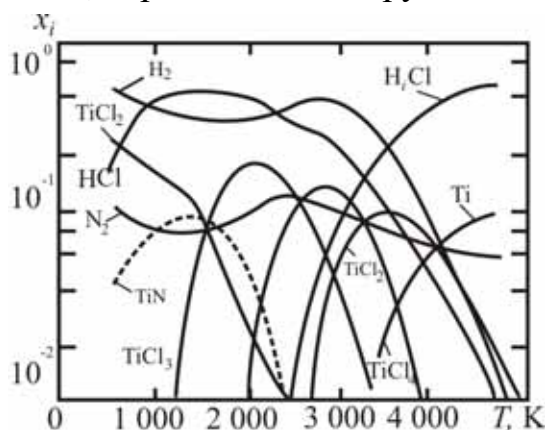


Рис. 56. Равновесный состав системы $Ti-Cl-H-N$ при $P = 0,1$ МПа и соотношении компонентов в исходной смеси $TiCl_4 : H_2 : N_2 = 1 : 2 : 0,5$ (— газова́я фаза, ----- конденсированная)

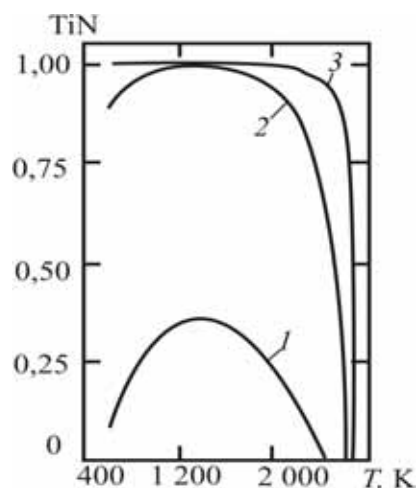


Рис. 57. Температурная зависимость выхода нитрида при синтезе из хлоридов и соотношения исходных компонентов:
1 – $TiCl_4 : H_2 : N_2 = 1 : 3 : 0,5$;
2 – $TiCl_4 : H_2 : N_2 = 1 : 200 : 0,5$;
3 – $TiCl_4 : H_2 : N_2 = 1 : 200 : 50$

Процессу получения нитридов титана из его хлоридов в азотоводородной плазме отвечает равновесие в системе $Ti-Cl-H-N$. В этой системе могут одновременно сосуществовать следующие вещества: $TiCl_3$, $TiCl_4$, $TiCl_2$, $TiCl$, H , H_2 , N , N_2 , Cl , Cl_2 , NH , HCl , Ti , TiH_2 .

На рис. 56 приведен их равновесный состав, рассчитанный на ЭВМ методом минимизации термодинамического потенциала (вещества, мольные доли x_i которых не превышают 10^{-2} , на рисунке не приведены). Как видно, содержание целевого продукта невелико, степень превраще-

ния тетрахлорида в нитрид в этих условиях не превышает 40 % , остальное – низшие хлориды титана. Кроме того, медленное снижение температуры может привести к обратной реакции, поэтому для сохранения высокой концентрации продукта обязательна закалка конечной смеси.

Очевидно также, что для повышения выхода нитрида необходимо уменьшение парциального давления хлоридов в исходной смеси (рис. 57).

Кривая (1) соответствует реакции взаимодействия хлорида с аммиаком, кривая (2) – восстановлению водородом с последующим азотированием аммиака, кривая (3) – водородному восстановлению в среде азота. Как видим, только для условий, отвечающих кривой (3), полная степень превращения хлорида достигается в диапазоне температур от 600 до 2 000 К, что делает процесс малочувствительным к температурным колебаниям в реакторе, остальные варианты значительно менее эффективны, поэтому для реализации процесса целесообразен выбор водородного восстановления хлорида в плазме.

Технологическая схема установки приведена на рис. 58.

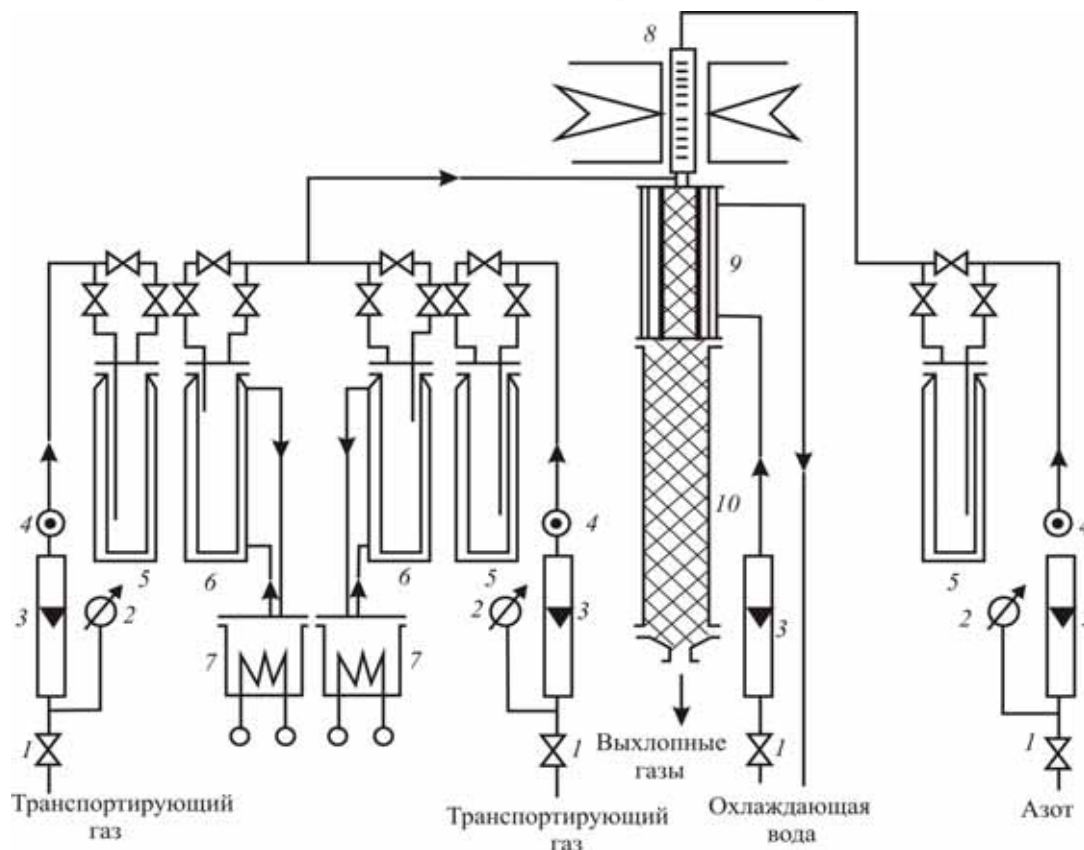


Рис. 58. Схема установки для синтеза нитридов из хлоридов:
 1 – вентили; 2 – манометры; 3 – ротаметры; 4 – термометры;
 5 – осушители газов; 6 – питатели хлоридов; 7 – термостаты;
 8 – СВЧ-плазмотрон; 9 – реактор; 10 – фильтр

Хлориды титана весьма агрессивные жидкости, поэтому вся аппаратура, соприкасающаяся с ними, выполнена из стекла. Из этих же со-

ображений для генерации плазмы используется СВЧ-плазмотрон. Другим преимуществом СВЧ-плазмотрона является то, что плазма в нем не соприкасается с электродами и не засорена примесями материала электродов, что позволяет получать нитриды высокой чистоты. Осушенный и очищенный азот поступает в разрядную камеру плазмотрона. Под воздействием электромагнитного поля частотой 2 375 МГц поток газа нагревается и переходит в плазменное состояние. Водород поступает через вентиль (1) и ротаметр (3) в осушитель (5) и питатели хлоридов (6), (9), уносит пары хлоридов в реактор, где смешивается с плазмой азота. В реакторе образуются высокодисперсные нитриды, осаждающиеся затем на тканевом фильтре. Некоторые характеристики этого процесса приведены в табл. 11.

Таблица 11

Характеристики процесса при переработке хлоридов металлов в СВЧ-плазме азота

Характеристики	Вариант реактора*			
	I	II	III	IV
Диаметр разрядного канала, мм	50,0	50,0	50,0	50,0
Расход плазмообразующего азота, г/с	0,55	0,55	0,55	0,87
Среднемассовая температура в сечении ввода реагентов, К	4 500	4 500	4 500	3 000
Расход водорода, г/с	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$
Расход тетраоксида, г/с	$2 \cdot 10^{-3} \dots 3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3} \dots 2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}$
Диаметр канала для ввода реагентов, мм	1	-	6	1
Диаметр реакционной камеры, мм	100	100	40	40
Длина реакционной камеры, мм	500	500	250	250
Температура стенки реакционной камеры, К	400	400	1 100	1 100

*Примечание: I, II, III варианты реактора рассчитаны на поперечную схему ввода реагентов перпендикулярно потоку; IV вариант – по осевой схеме ввода через зонд

Экспериментально установлено, что на дисперсность порошка влияют также параметры ввода хлоридов в плазму. Так, для нитридов ти-

тана при изменении подачи хлоридов от 0,01 до 0,2 г/с и поперечной схеме ввода удается управлять удельной поверхностью продуктов в пределах 20...30 м²/г, а при осевой схеме ввода – в пределах 40...90 м²/г.

Свойства порошков нитридов, полученных по этой технологии, приведены в табл. 12.

Таблица 12

Свойства порошков нитридов, полученных из хлоридов в потоке СВЧ-плазмы

Химическая формула	Параметр кристаллической решетки, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, нм	Массовая доля, %		
				летучие	Cu, Mg, Si, C	O ₂
TiN _{0,95}	0,432 9...0,414 0	20...90	10...100	5,3	0,1	0,5...5
ZrN	0,457 6	140,0	21	5,0	0,1	0,5...5
HfN	0,451 8	17,4	29	3,7	0,1	0,5...5
VN _{0,95}	0,413 6	5,7	–	–	0,1	0,5...5
NbN	0,432 2	34,8...91,8	72...208	–	0,1	0,5...5
TaN _{0,8–0,9}	–	14,5	24	–	–	–
Si ₃ N ₄	–	–	10...30	2...3	–	–

Это ультрадисперсные порошки, каждая из частиц которых представляет собой монокристалл. Соотношения элементов в них близки к стехиометрическому. Порошки, отобранные после синтеза, содержат обычно некоторое количество летучих примесей низших хлоридов, которые легко удаляются при нагреве до 1 270 К в вакууме. Примесь кислорода появляется за счет адсорбции последних на поверхности частиц после выгрузки на воздухе. Рентгенофазные и рентгеноспектральные исследования показывают, что эти порошки обладают повышенной плотностью дефектов кристаллической решетки.

Получение карбидов

Карбиды тугоплавких металлов обладают высокими температурой плавления, твердостью и износостойкостью, а также полупроводниковыми свойствами. Их применяют в абразивной промышленности, в качестве режущей керамики в машиностроении, для создания полупроводниковых приборов в электротехнике и электронике.

В нашей стране процессы получения карбидов в плазме из хлоридов разработаны под руководством академика Н.Н. Рыкалина, профессоров С.Н. Шорина и А.Л. Суриса.

Карбиды получают, подавая в плазму смесь парообразных хлоридов металла с карбидизатором. В качестве плазмообразующего используются инертный газ (аргон) либо водород, в качестве карбидизатора –

природный газ, пропан-бутановая смесь, бензин, бензол или другие природные углеводороды.

Карбиды получают из легколетучих хлоридов по реакциям:

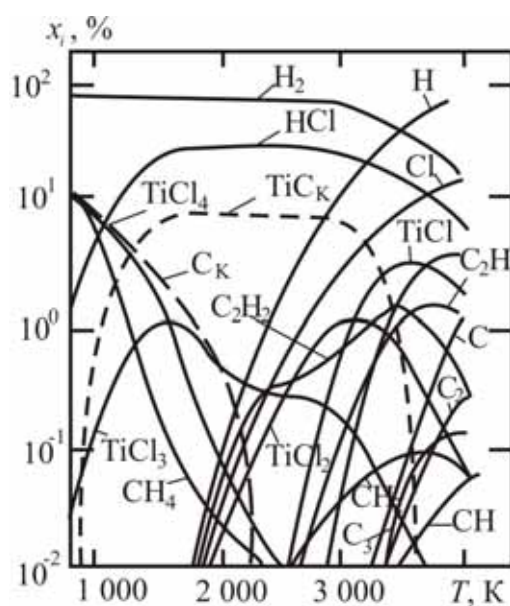
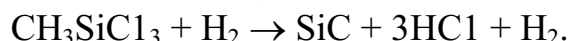
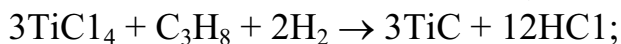
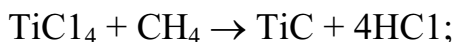
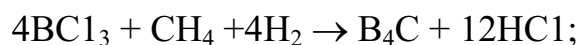
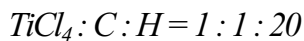


Рис. 59. Температурная зависимость равновесного состава системы $\text{Ti}-\text{Cl}-\text{C}-\text{H}$ при $P = 0,1 \text{ МПа}$

и соотношении компонентов в исходной смеси



(индекс K – конденсированная фаза)

непереработанных хлоридов $\sim 0,5\%$. Углеводороды ($\text{C}_2\text{H}_2 > \text{C}_2\text{H}$, CH_2 , CH) появляются в ней при температурах, превышающих 2500 К , а газообразный углерод – выше 3200 К . Охлаждение до температур меньших 1800 К приводит к снижению выхода карбида за счет обратных реакций, поэтому необходимо предусмотреть закалку конечных продуктов. Разбавление исходной смеси водородом способствует повышению степени превращения хлорида титана (IV) в карбид, однако затраты электроэнергии на получение продукта при этом возрастают. Оптимальные параметры при соотношении $\text{Ti} : \text{C} : \text{Cl} : \text{H} = 1 : 1 : 4 : 20$, при темпе-

В качестве плазмообразующего газа используются водород, являющийся одновременно реагентом, и аргон. Водород более доступный и дешевый, поэтому его целесообразно использовать на крупных промышленных установках. Теоретическая возможность получения карбида этим способом определяется на основе анализа зависимостей равновесных составов от температуры. На рис. 59 приведена одна из таких зависимостей.

Как видно из рис. 59, карбид в исследуемой системе образуется только в конденсированной фазе, причем до 2200 К в ней содержится значительное количество свободного углерода, и только в интервале $2300 \dots 3600 \text{ К}$ возможно получение достаточно чистого карбида. Газовая фаза в этом интервале температур содержит по объему: водород $\sim 66\%$, хлороводород $\sim 31\%$, а также некоторое количество не-

ратуре 2 300...2 500 К и атмосферном давлении таковы: степень переработки хлорида – 93 %, энергозатраты на получение 1 кг карбида титана – 23 МДж/кг. Оценки показывают, что образование карбидов в плазме водорода завершается за $(5...8) 10^{-2}$ с.

Соотношения между скоростями подачи реагентов оказывают определяющее влияние на качество продукта и степень превращения хлоридов. Экспериментально (на примере получения карбидов титана в электродуговом реакторе) установлено, что максимальные степень переработки хлоридов и содержание карбидов в продукте достигаются при соотношениях подачи плазмы водорода к подаче сырья 27,5...30 и соотношениях длины реактора к его диаметру $L/d = 1,5...2,5$.

Процессы получения карбидов осуществлены с применением электродуговых ВЧ- и СВЧ-плазмотронов. Последние два типа плазмотронов используют, чтобы избежать загрязнения продукта за счет эрозии электродов. Однако практика исследований показывает, что достаточно чистые карбиды могут быть получены любым из этих способов после глубокой очистки хлоридного сырья, исходные газы также должны быть подвергнуты глубокой очистке от следов влаги и кислорода. В табл. 13 приведены некоторые характеристики порошков карбидов.

Таблица 13

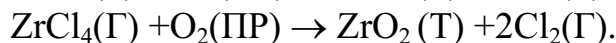
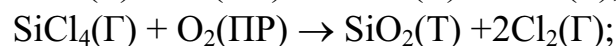
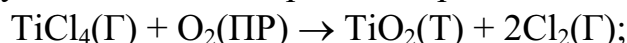
Характеристики карбидов, полученных путем переработки летучих хлоридов в плазме

Вещество	Плазма	Массовая доля вещества в продукте, %					Средний размер частиц, нм
		Основное вещество	$C_{св}$	$Me_{св}$	O_2	Другие примеси	
Карбид бора	ВЧ	97,4	1,8	–	1,38	следы хлора	27...30
– кремния	ВЧ	95,0	–	2,3	2,77	0,01(Fe)	100...150
– титана	ЭД	97,7	0,92	–	0,98	следы хлора	10...150
– ниобия	ЭД	96,1	0,4–2	–	8...14	1...1,5(Cl ₂)	15...26
– тантала	ЭД	94,7	0,4–2	–	8...14	1...1,5(Cl ₂)	22...35

В полученных порошках, в отличие от крупнозернистых, примеси кислорода и хлора находятся на поверхности в адсорбированном слое и после длительного отжига в вакууме при 670...870 К частично удаляются, но большая часть кислорода окисляет порошок. Порошки обладают значительно большей химической активностью, чем крупнозернистые порошки. Температура спекания при их горячем прессовании снижается на 470...570 К, однако примеси кислорода не позволяют достигнуть 100 % плотности керамики, даже при 2 273 К их остаточная пористость составляет 7 %.

Получение оксидов

Оксиды получают на базе хлоридов по реакциям:



Эти реакции обратимы, и при высоких температурах их равновесие смещается вправо. Условия, при которых достигаются максимальные выходы целевых продуктов, определяются с помощью термодинамических расчетов.

На рис. 60 в качестве примера приведены равновесные парциальные давления веществ в системе Si-Cl-O.

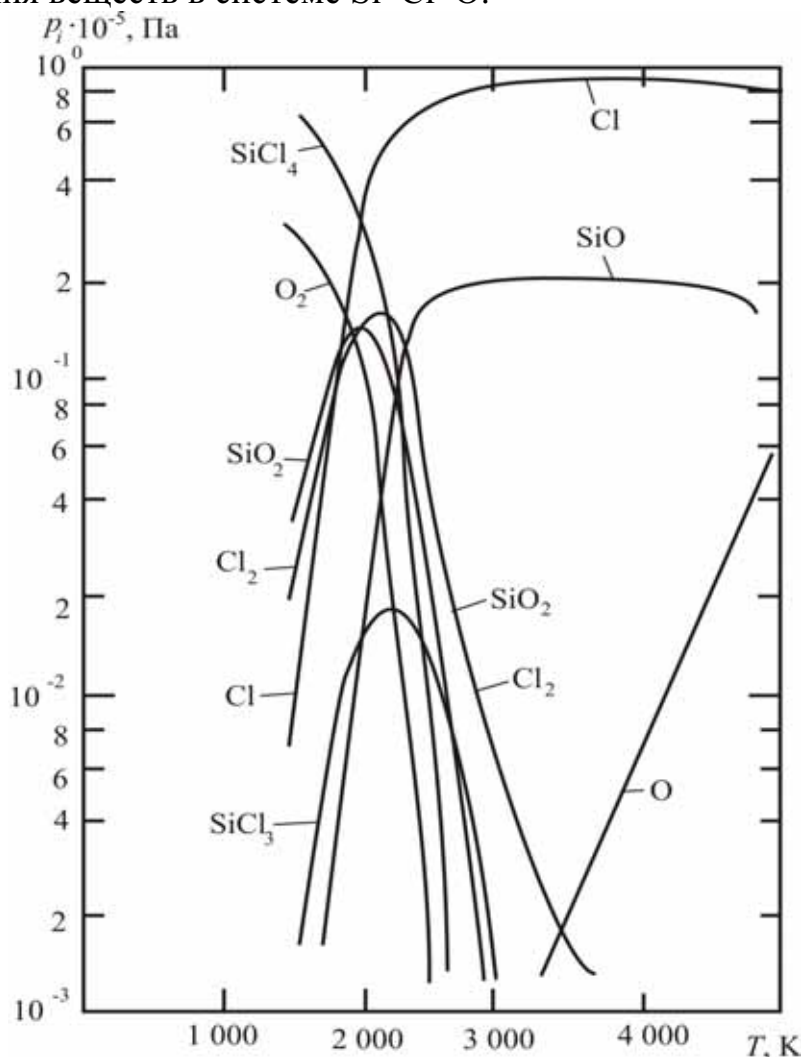


Рис. 60. Равновесные парциальные давления веществ в системе Si-Cl-O при $P = 0,1 \text{ МПа}$

Оксид кремния (IV) в этой системе устойчив в узком диапазоне температур от 1 500 до 2 500 К, а его заметное разложение наблюдается

уже выше 1 700 К, при этом он переходит в оксид кремния (II). Очевидно, что для сохранения целевых продуктов необходима закалка.

Известные схемы организации плазмохимических процессов получения оксидов различаются нагревом окислителя (кислород, воздух), нагревом галогенида либо нагревом смеси продуктов. Наиболее распространены схемы, в которых окислитель переводится в плазменное состояние, а галогенид подается в плазму окислителя.

Одна из схем такого процесса приведена на рис. 61.

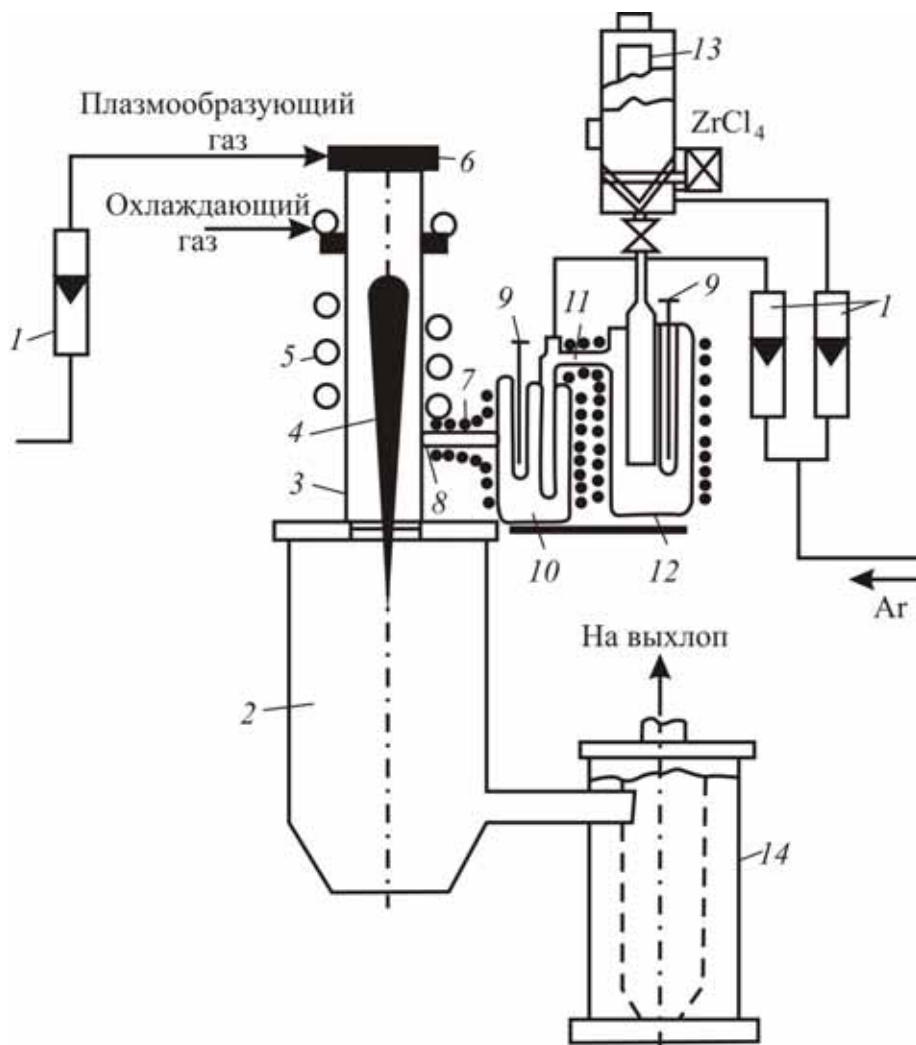


Рис. 61. Схема установки для получения оксида циркония (IV):
 1 – ротаметр; 2 – конденсатор; 3 – реактор; 4 – факел плазмы; 5 – индуктор;
 6 – газораспределительная головка; 7 – транспортирующая трубка; 8 – сопло;
 9 – термопара; 10 – перегреватель; 11 – переходник; 12 – испаритель;
 13 – питатель; 14 – рукавный фильтр

Плазма кислорода генерируется в ВЧ-плазмотроне, что позволяет получать продукты, не загрязненные материалами электродов. Ввиду

высокой агрессивности хлоридов вся вспомогательная аппаратура выполнена из стекла. Для предотвращения осаждения хлоридов на стенках аппаратура снабжена электроподогревом. Снаружи реактор охлаждается сжатым воздухом.

Из испарителя пары исходного реагента в смеси с аргоном по обогреваемому паропроводу вводятся в реактор. Образующийся аэрозоль оксида поступает в полый водоохлаждаемый металлический конденсатор, на стенках которого продукт частично осаждается, и далее в фильтр из стеклоткани, где происходит окончательное улавливание продукта.

Температура в центральной области плазменного факела (в радиусе 15 мм) достигает 5 000...7 000 К. Для получения порошков нужного качества, необходимо поддерживать на постоянном уровне следующие технологические параметры: степень разбавления паров хлоридов газом-носителем, соотношение между скоростями реагирующих потоков, мощность, вкладываемую в плазму. Увеличение расхода газа-носителя способствует повышению дисперсности продукта. Чрезмерное уменьшение степени разбавления паров хлоридов приводит к агрегированию частиц порошков и к уменьшению степени их однородности.

Размеры отверстий для подачи хлоридов, соотношение между подачами реагентов и диаметр зоны реакции оказывают влияние на турбулентную структуру потока в реакционной зоне. При наличии мелко-масштабной турбулентности скорости тепло- и массообмена в зоне горения максимальны. На примере окисления хлорида циркония (IV) установлено, что такой режим в отверстии для подачи хлорида достигается, если критерий $Re = 9,5 \cdot 10^3$, в этом случае время перемешивания реагентов $t_n = 9,2 \cdot 10^{-4}$ с, и наблюдается практически полная переработка исходного хлорида.

Дисперсность порошков также зависит от критерия Рейнольдса и времени перемешивания сырья с плазмой. При $Re = 9 \cdot 10^3$ и $t_n = 2 \cdot 10^{-3}$ с, образуются порошки со средним диаметром частиц $d = 0,09$ мкм; если $Re = 7,3 \cdot 10^3$ и $t_n = 2,2 \cdot 10^{-3}$ с, то $d = 0,08$ мкм, а при $Re = 3,9 \cdot 10^3$, а $t_n = 9 \cdot 10^{-3}$ с, то $d = 0,06$ мкм.

Установлено, что порошки оксида циркония (IV), предназначенные для полирования поверхностей полупроводников, целесообразно получать в оптимальных условиях, отвечающих $Re = 9,5 \cdot 10^3$ и $t_n = 9,2 \cdot 10^{-4}$ с, когда содержание тетрагональной и кубической модификации этого оксида максимально (~ 50 %). Порошки же, производимые в условиях малой турбулентности, содержат всего 40...42 % этих кристаллических структур и отличаются повышенной крупностью.

Длина реакционной зоны должна быть достаточной для получения порошков заданной дисперсности. Экспериментально установлено, что на

расстоянии 15 мм от ввода хлоридов образуются лишь аморфные продукты, а размеры их близки к размерам зародышей ($\sim 10^{-3}$ мкм), на расстоянии 30 мм в порошке наряду с частицами размером 0,04 мкм содержатся сферические гранулы, выросшие до 0,06...0,08 мкм, на расстоянии 50 мм фракция частиц размером 0,01...0,08 мкм составляет 40 %, а на расстоянии 75 мм рост частиц завершается, и размеры их практически полностью совпадают с размерами частиц, полученными на выходе из реактора. Таким образом, протяженность зоны роста частиц оксида циркония (IV) составляет 40...50 мм, для оксида кремния (IV) она больше в 1,2 раза.

Порошки плазменных оксидов циркония (IV) и кремния (IV), а также суспензии на их основе широко применяются в отечественной электронной промышленности. Они с успехом заменяют импортные полировальные материалы, предназначенные для обработки поверхности полупроводников. Плазмохимический оксид титана (IV) – прекрасный краситель и входит в состав титановых белил.

Приведенные выше примеры получения различных групп веществ в плазме позволяют оценить основные преимущества описанного метода их получения:

- химические реакции образования целевого продукта протекают в газовой фазе, что обуславливает их высокую скорость, а следовательно, и высокую производительность реакторов;
- исходное сырье может быть предварительно подвергнуто глубокой очистке, что обеспечивает получение продукта высокой чистоты;
- возможно получение порошков разнообразных соединений нитридов, карбидов, оксидов и др;
- полученные порошки являются ультрадисперсными, изменяя условия процесса, можно влиять на дисперсность продукта. Эти порошки имеют повышенную активность при спекании.

К недостаткам метода следует отнести дороговизну исходного сырья, высокую коррозионную способность большинства летучих хлоридных соединений, что требует применения специальных материалов. Порошки содержат примеси хлора и кислорода, что в ряде случаев недопустимо. Отходящие газы необходимо подвергать очистке и обезвреживанию.

4.2. Переработка жидкого сырья

Переработка растворов солей

Большое количество технологических растворов солей металлов образуются в цветной и черной металлургии, в производстве редких и рассеянных элементов, в многочисленных процессах химической промышленности. Такие растворы образуются в результате обработки кислотами различных минералов и металлов и часто являются нежела-

тельными побочными продуктами. В то же время они могут служить сырьевой базой для получения оксидов металлов путем термического разложения. Например, процесс термолиза раствора нитрата двухвалентного металла протекает по схеме



т. е. в результате термического разложения получают конденсированный оксид и газовую фазу, состоящую из водяного пара, кислорода и оксидов азота. При переработке смеси растворов нескольких элементов могут быть получены смешанные оксиды и их химические соединения, например, шпинели.

Несмотря на простоту рассматриваемого процесса, его редко реализуют в промышленности. Это связано с тем, что удельная энтальпия наиболее удобных газообразных теплоносителей (например, продуктов сгорания) в большинстве случаев недостаточна для осуществления энергоемких процессов испарения растворителя и термического разложения солей в приемлемых пространственно-временных границах. Значительное разбавление системы теплоносителем и быстрое снижение скорости процессов при понижении температуры приводят к значительному увеличению габаритов оборудования.

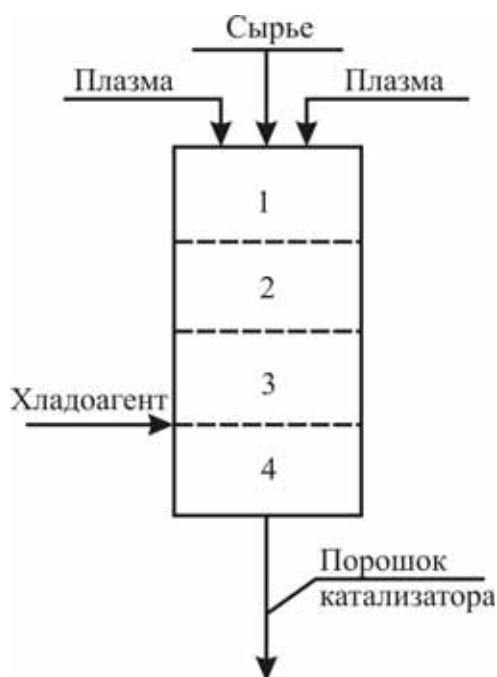


Рис. 62. Схема переработки растворов в плазмохимическом реакторе

Применение в качестве теплоносителя плазмы, обладающей высокой удельной энтальпией, позволяет сделать процесс непрерывным, высокоинтенсивным, совместить отдельные технологические стадии. Характерная продолжительность переработки раствора в конечный продукт не превышает при этом 1 с.

Схема процесса переработки растворов в плазмохимическом реакторе (рис. 62) протекает в три стадии и включает:

- нагрев капель раствора высокоэнтальпийным газом (плазмой) до температуры равновесного испарения;
- испарение растворителя при температуре равновесного испарения;
- нагрев, термическое разложение растворенных веществ и образование целевого продукта.

Такое деление на стадии условно, поскольку часть процессов протекает параллельно. Так, распыленный форсункой раствор подается в зону

смещения (1) реактора, где перемешивается с плазменными струями. В результате межкомпонентного теплообмена в зоне (2) капли раствора нагреваются плазмой до температуры кипения, и происходит удаление растворителя из раствора. Далее в зоне (3) происходит нагревание обезвоженных солей до температуры начала термического разложения, затем идут два параллельно-последовательных процесса: термическое разложение солей до оксидов и кристаллизация оксидов. Температура образующихся частиц близка к температуре газового потока. В этих условиях могут протекать твердофазные реакции синтеза сложных соединений из простых оксидов. Двухфазный поток, содержащий целевые продукты в виде твердых частиц, распределенных в газовой фазе, выводится из реактора и, при необходимости, подвергается закалке в зоне (4). Далее система подается на разделение и очистку.

Большое влияние на скорость процессов теплообмена и химических реакций оказывает начальный размер капель раствора. Известно, что скорость этих процессов пропорциональна площади поверхности раздела фаз, а последняя пропорциональна квадрату диаметра капли.

Таким образом, целевые продукты из мелких капель получаются значительно быстрее, чем из крупных, т. е. процесс можно представить как многоканальный, идущий в разных пространственно-временных координатах для каждой группы капель. Образовавшиеся ранее более мелкие частицы могут претерпевать нежелательные превращения, например, оплавление, фазовые переходы, спекание и другие, в то время как процессы образования целевых продуктов из крупных частиц еще не будут завершены. Это серьезное препятствие для получения продуктов с однородными свойствами.

Для повышения качества целевых продуктов следует принять меры к увеличению времени пребывания в реакторе крупных капель и к уменьшению мелких. Такой эффект возможен, во-первых, при встречной подаче капель раствора и плазменных струй и, во-вторых, при интенсификации процессов тепло- и массообмена крупных капель с газом за счет наложения на поток колебаний соответствующей частоты.

Размер капель можно регулировать изменением геометрических и рабочих параметров распыляющих устройств (форсунок), а также изменением вязкости и поверхностного натяжения раствора.

Если следовать представлениям, что капля раствора с начальным диаметром d_0 превращается в твердую частицу с диаметром d , то последний может быть найден из соотношения

$$d = d_0 \left(\frac{x\rho_0}{100\rho} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где x – концентрация раствора в пересчете на оксиды; ρ_0 – плотность раствора; ρ – плотность частицы, кг/м³.

Опыт показывает, что во многих случаях размер полученных частиц меньше рассчитанного по последнему уравнению. Это свидетельствует о том, что в процессе переработки раствора происходит либо вторичное дробление капель, либо образовавшиеся частицы разрушаются выделяющимися газообразными продуктами реакции или внутренними напряжениями.

Отметим, что качество получаемых продуктов зависит не только от технологических параметров плазмохимического процесса, но и от свойств исходного раствора. Например, предварительное формирование в растворе координационных соединений с необходимым соотношением компонентов и изменение его концентрации и кислотности позволяют регулировать глубину синтеза сложных оксидных соединений, пористость и удельную поверхность получаемых материалов.

В качестве примера на рис. 63 приведены типичные результаты расчета основных параметров процесса разложения нитрида марганца в воздушно-плазменном теплоносителе при диаметре реактора 0,25 м, мощности, вносимой теплоносителем 150 кВт, начальной температуре теплоносителя 4 000 К, диаметре капель раствора 100 мкм, массовом расходе раствора 0,023 кг/с и концентрации раствора по марганцу 0,3 кг/кг.

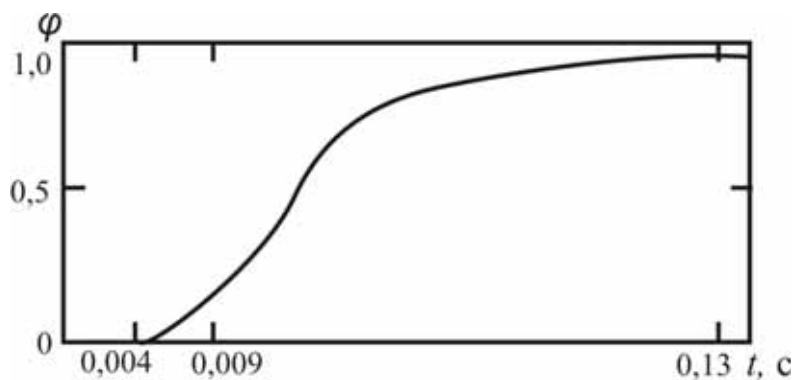


Рис. 63. Временная зависимость степени превращения нитрида марганца в плазме воздуха

Из рис. 63 видно, что полное разложение раствора на оксиды марганца ($\phi = 1$), водяной пар и оксиды азота происходит за 0,13 с.

Переработка суспензий и пульп

Физико-химические основы и технологическое оформление процессов переработки суспензий и пульп мало отличаются от таковых для растворов. В виде суспензий перерабатывают вещества с низкой растворимостью, например, карбонаты, гидроксиды и др. В пульпе содержание растворителя может быть значительно ниже, чем в растворе. Поэтому при переработке пульпы заметно уменьшаются энергозатраты на испарение растворителя, за счет чего повышается эффективность процесса в целом.

Однако при переработке суспензий и пульп ухудшается однородность системы, снижается поверхность контакта отдельных компонентов, что затрудняет получение веществ с регулярной структурой.

Определенные технические трудности возникают также на стадии приготовления, дозирования и диспергирования суспензий и пульп, поскольку под действием гравитационных сил появляется опасность расслоения их и связанного с этим нарушения химического состава, отложения осадка на стенках труб, арматуры и др.

4.3. Переработка твердого сырья

Переработка в потоке плазмы

Вещества в виде дисперсных порошков вводятся в поток низкотемпературной плазмы, являющейся высокоэнтальпийным теплоносителем, а в отдельных случаях и реагентом. В плазме протекают процессы образования новых соединений. Газовый поток охлаждают, твердые частицы отделяют в циклонах и фильтрах, а смесь газов направляют на выброс или, если в ней содержатся полезные газообразные продукты, на последующую переработку. Таким образом осуществляют вскрытие природных руд, восстановление оксидов водородом и углеводородами, азотирование и карбидизацию металлов, а также их оксидов.

В плазмохимическом реакторе протекают следующие основные процессы:

- смешение порошкообразного сырья с потоком плазмы;
- нагрев частиц;
- испарение частиц;
- плазмохимические реакции;
- конденсация продуктов плазмохимических реакций, приводящая к формированию порошков.

Часто для управления процессом формирования порошков используют закалку холодным газом.

Рассмотрим несколько типичных примеров. Переработка фосфатов этим методом изложена в работах В.В. Печковского, А.Л. Моссэ, И.С. Булова и их сотрудников [7].

В настоящее время переработку фосфатов в плазме осуществляют по нескольким направлениям: получение обесфторенных фосфатов и термофосфатных удобрений, восстановление фосфатов газообразными восстановителями, термическая диссоциация фосфатов.

Восстановление фосфатных руд в плазме

В качестве восстановителей могут быть использованы твердые (кокс, сажа, углерод) или газообразные (природный газ, пропан-бутановая смесь, водород) вещества. В зависимости от глубины превращения в качестве продуктов получают оксиды фосфора, элементарный фосфор или фосфин.

Термодинамические расчеты процессов восстановления подтвердили возможность их осуществления и показали, что повышение температуры смещает равновесие в сторону образования продуктов восстановления. При температуре выше 3 500 К исходные фосфаты переходят в газовую фазу, что обуславливает увеличение скорости процесса за счет преобладания гомогенных реакций.

Экспериментальные исследования, выполненные на плазмохимической установке мощностью до 50 кВт, позволили установить, что в полученных в процессе восстановления газах содержится элементарный фосфор в свободном состоянии. Плазмообразующим газом служила смесь метана и водорода в соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 10 : 1$. Степень восстановления фосфата зависела от температуры плазмы, времени контакта фосфата с плазмой и массового соотношения между количествами фосфата и плазмообразующего газа. При среднемассовой температуре плазмы 3 000...4 000 К, времени контакта 10^{-2} ... $5 \cdot 10^{-2}$ с и соотношении фосфат : плазмообразующий газ 1 : 10 степень восстановления составляла 75 %. В состав газообразных продуктов входили (кроме фосфора) ацетилен, предельные и непредельные углеводороды, а также PH_3 , CO и CO_2 . В твердой фазе присутствовали карбид кальция CaC_2 и фосфид кальция CaP_2 , массовая доля каждого из них достигала ~ 20 %.

Схема опытно-промышленной установки для этого способа представлена на рис. 64.

Процесс осуществляется в противоточном реакторе с кипящим слоем. Природный газ, содержащий 96...98 % метана, из сети поступает в теплообменник (12), где предварительно подогревается за счет теплоты отходящих газов и подается на стабилизацию дуги в плазмотроны (3) и (8). Смесительную камеру (7) реактора обслуживают несколько плазмотронов, количество которых определяется суммарной мощностью уста-

новки и условиями организации смешения. Вода на охлаждение плазмотронов подается через коллектор (2) и отводится через коллектор (1).

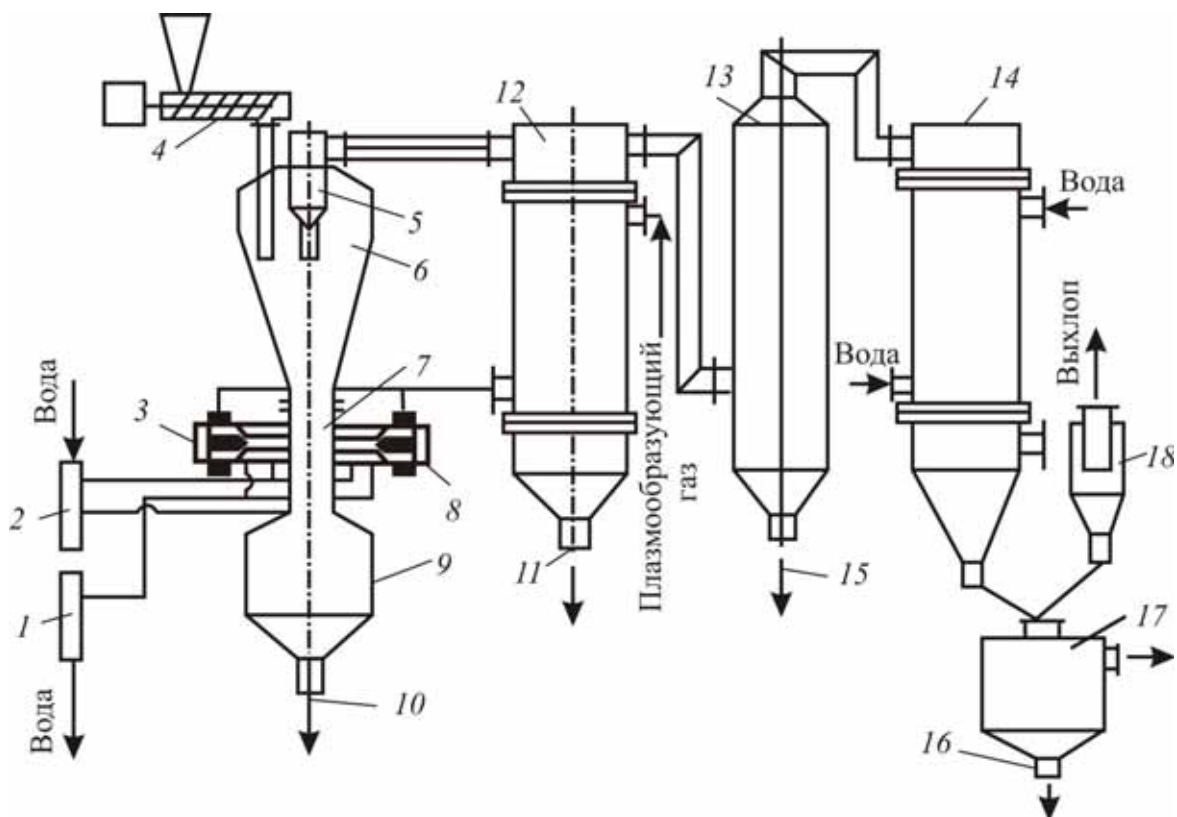


Рис. 64. Схема опытно-промышленной установки для переработки фосфатов в плазме:

- 1, 2 – коллекторы; 3, 8 – плазмотроны; 4 – питатель; 5 – камера разделения; 6 – камера нагрева; 7 – смешительная камера; 9 – камера закалки; 10 – патрубок; 11, 15, 16 – штуцеры; 12 – теплообменник; 13 – электрофильтр; 14 – холодильник-конденсатор; 17 – сепаратор; 18 – мультициклон

Фосфатное сырье питателем (4) подается в камеру предварительного нагрева (6), где создается кипящий слой частиц. В кипящем слое фосфорит подогревается, после чего он перемещается в смешительную камеру (7), где окончательно нагревается до высоких температур и восстанавливается. Оксиды кальция и кремния взаимодействуют между собой, образуя силикаты, которые в расплавленном состоянии стекают в закалочную камеру (9), где гранулируются водой, поступающей через боковой штуцер. Гранулированный шлак удаляется через нижний патрубок (10), а затем отделяется от воды на фильтрах.

Отходящий газ, содержащий элементарный фосфор, оксиды углерода, водяной пар и другие газы, проходит батарею мультициклонов (5), установленную на выходе из камеры предварительного подогрева, и поступает в теплообменник (12). Частицы пыли, осевшие в теплообменнике, периодически удаляются через штуцер (11). Стенки камеры и камеры смешения (7)

защищены изнутри от действия высоких температур слоем застывшего шлака. Снаружи они охлаждаются водой. Газы выходят из реактора с температурой 900...1300 К после теплообменника температура их снижается до 700 К, с этой температурой они поступают на электрофильтр (13), где окончательно отделяются твердые частицы через штуцер (15). Очищенный газ содержит пары фосфора. Конденсация фосфора происходит в трубчатом холодильнике-конденсаторе (14), в верхней части которого разбрызгивается вода. Фосфор охлаждается, образуя капли, которые оседают в нижней части конденсатора, работающей как инерционный брызгоуловитель. Дополнительная очистка газа от капель осуществляется в мультициклоне (18). Фосфор отделяется от воды в сепараторе (17) и выводится через штуцер (16).

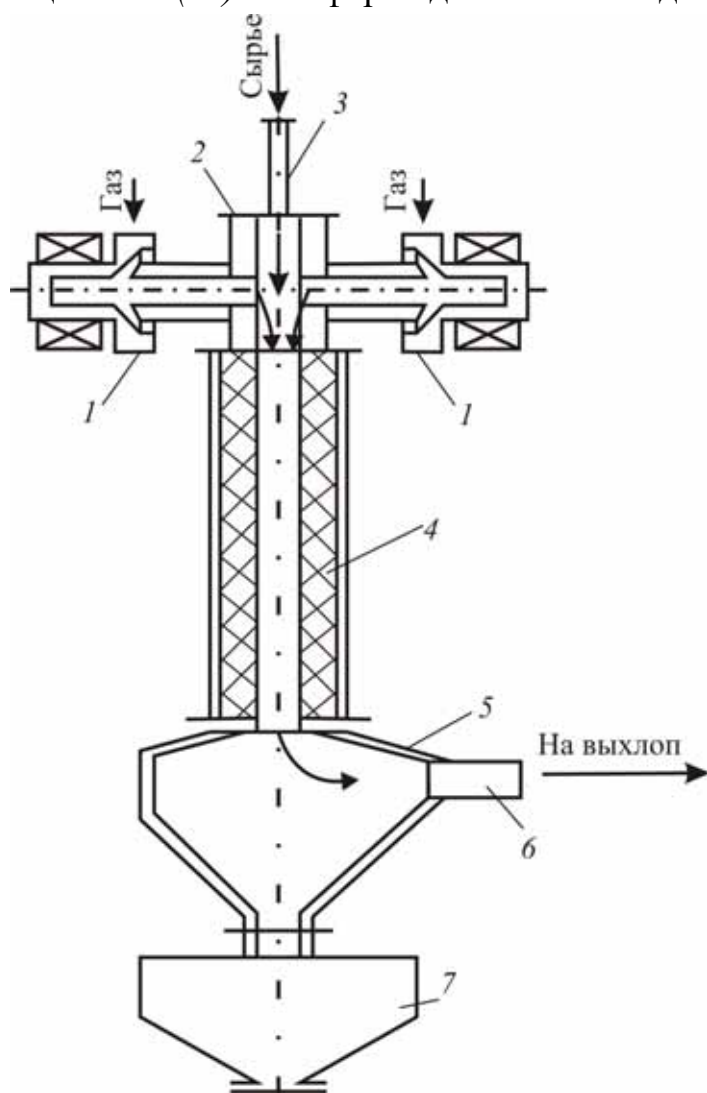


Рис. 65. Схема многоструйного реактора:
 1 – плазмотрон; 2 – камера смешения;
 3, 6 – штуцеры; 4 – реакция камера;
 5 – камера разделения; 7 – бункер

Технико-экономическая оценка такой схемы показала целесообразность получения фосфора по описанной технологии.

Реакторы для переработки фосфатных руд в плазме сконструированы на основе многоструйной камеры смешения с несколькими, чаще всего тремя, плазмотронами (рис. 65).

Камера смешения (2) представляет собой металлический цилиндр, охлаждаемый снаружи водой. Сбоку на камере укреплены три электродуговых плазмотрона (1) с полыми катодами. Снизу присоединяется реакция камера (4), выложенная изнутри огнеупорным материалом, к реакции камере присоединена камера разделения (5), в которой крупные дисперсные частицы за счет расширения отделяются от газового потока. Порошкообразное сырье вводится через штуцер (3). Продукт выво-

дится через штуцер (6). Для сбора шлака и непрореагировавших продуктов служит бункер (7). Закалка в таком реакторе осуществляется принудительно путем ввода закалочного агента через кольцо, устанавливаемое на выходе из реактора, или в режиме автозакалки за счет расширения объема продуктов реакции на выходе в разделительное устройство.

Конструкция проста и удобна в пользовании. Однако следует отметить, что газы, покидающие реакционную зону, нагреты до высоких температур. Ведь для обеспечения термического разложения, происходящего в нижней части реактора, необходимо значительное повышение температуры. Это уменьшает коэффициент использования подводимой к реактору теплоты.

Недостатки устраняются за счет применения других схем плазменных реакторов. Так, по схеме на рис. 66а, сырье и плазма подаются противотоком. Время пребывания дисперсного материала в таком реакторе существенно продлевается за счет увеличения траектории движения частиц и торможения во встречном потоке. Схема реактора, показанная на рис. 66б, позволяет осуществить подогрев частиц в нижней части реактора, где идет их термическое разложение. Протяженность высокотемпературной зоны при этом может быть значительно увеличена. В случае технологической необходимости возможно выведение части продуктов через промежуточный штуцер.

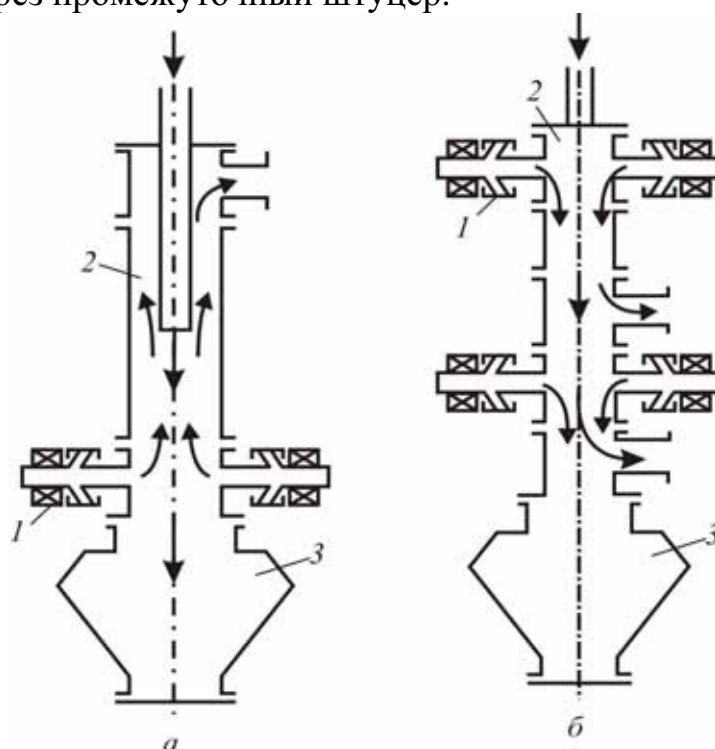


Рис. 66. Варианты конструктивного исполнения многоструйных реакторов при подаче сырья:

а – противотоком; б – прямотоком;

1 – плазматрон; 2 – камера смешения; 3 – камера разделения

Испытания показали, что из всех рассмотренных схем наиболее эффективен реактор, собранный по схеме противотока. В нем, по сравнению с прямоточным, в 1,5...2 раза выше коэффициент использования теплоты. Остальные из рассмотренных вариантов реакторов примерно равноценны.

В мировой практике имеется опыт промышленного применения процессов вскрытия руд в плазме. Так, фирма «ТАФА» (США) уже более 10 лет эксплуатирует установку по термическому вскрытию циркона $ZrSiO_2$. Диссоциация его на оксиды циркония (IV) и кремния (IV) происходит уже при 1960 К. Продукт представляет собой высокодисперсный порошок. Оксид кремния (IV) легко из него выщелачивается, и чистота оксида циркония (IV) составляет 99,9 мас. доли, %. Степень диссоциации циркона 92,3...99,1 %, производительность установки может быть доведена до 270 кг/ч, мощность – до 300 кВт.

Диссоциация при нагреве в потоке плазмы используется для вскрытия ильменита, содержащего титан; родонита, содержащего марганец; содержащих никель пирохлора и серпентина. После разложения в плазме получают оксиды указанных металлов.

Некоторые процессы вскрытия руд осуществляют восстановительным хлорированием. Этим способом получают хлориды циркония и бериллия из их оксидов. Хлориды значительно легче подвергаются глубокой очистке от примесей, чем оксиды, и это создает определенные преимущества при получении из них веществ высокой чистоты. Также этот метод может применяться в процессах получения высокодисперсных порошков тугоплавких металлов восстановлением их оксидов плазмой водорода.

Рассматривая возможность проведения процессов восстановления в потоке плазмы, отметим, что эти процессы можно осуществить двумя путями: гетерогенно и гомогенно. Гетерогенные реакции, протекающие по схеме Г–Т или Г–Ж, идут на поверхности и часто лимитируются диффузией. Поскольку энергия активации таких реакций невелика, то вряд ли следует ожидать значительного (на несколько порядков) увеличения их скорости за счет высокой температуры плазмы. Кроме того, гетерогенные реакции зачастую тормозятся образованием плотного слоя продукта, блокирующего поверхность. Кроме того, после перевода исходного сырья в газовую фазу скорости восстановительных реакций резко возрастают, что, несомненно, может значительно интенсифицировать процесс. Например, для полного протекания гетерогенной реакции восстановления оксида вольфрама (VI) водородом до металла при 2000 К необходимо время порядка 10^2 с.

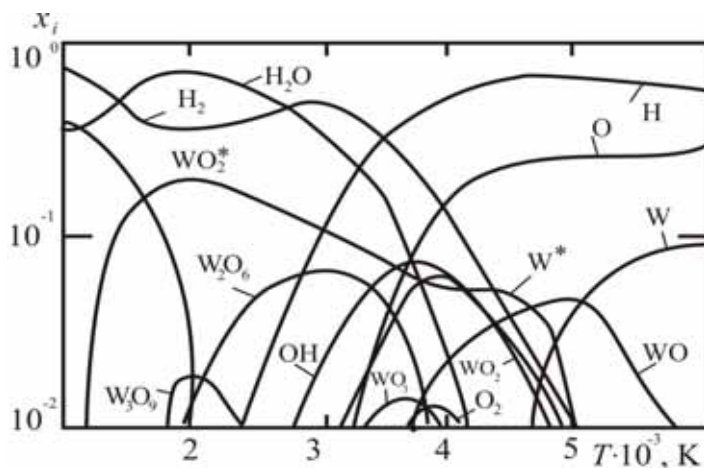


Рис. 67. Равновесный состав системы $W-O-H$; соотношение WO_3 ; H – стехиометрическое (* – соответствует конденсированной фазе)

Опираясь на результаты исследования кинетики восстановления, оказалось возможным высказать обобщающее положение о лимитировании процесса плазменного восстановления степенью перехода оксидов в газовую фазу. Для частиц сырья размером 50...150 мкм время нагрева до температур испарения составляет 0,02...0,1 полного времени пребывания, т. е. можно считать, что процесс в целом определяется скоростью испарения частиц.

Результаты теоретических расчетов времени испарения частиц WO_3 ($T_{ис} = 1630$ К) приведены на рис. 68.

Как видим, длительность процесса испарения зависит от размера частиц, температуры плазмы и вида плазмообразующего газа. В реальных процессах на скорость взаимодействия влияют природа исходного сырья, а также время перемешивания холодного потока с плазмой и траектория движения частиц. Расчетные временные характеристики процесса восстановления WO_3 в водородной плазме приведены на рис. 69.

Очевидно, что конструкция реакторов для осуществления таких процессов должна обеспечивать достаточно большое время пребывания частиц в высокотемпературном потоке. Выше мы уже рассматривали применение в этих целях многоструйных реакторов. Проведенные исследования показали, что хорошие результаты могут быть получены и

После перевода исходного сырья в газовую фазу время реакции не превышает 10^{-4} с. Результаты термодинамического расчета этого процесса, приведенные на рис. 67, показывают, что при высоких температурах обеспечивается полная переработка оксида в газовой фазе. Таким образом, одно из важнейших требований – чистота продукта – в этом случае учтено.

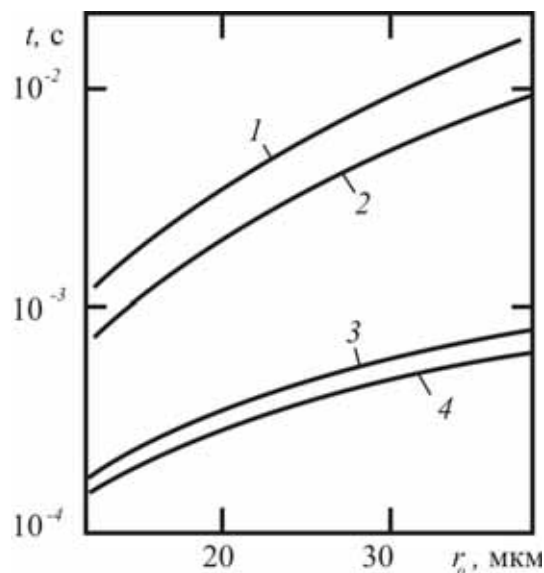


Рис. 68. Время испарения частиц WO_2 (1, 3) при 3 000 К (1, 3) и 3 500 К (2, 4) в струе аргона (1, 2) и водорода (3, 4)

при боковом вводе сырья в реактор с одним плазмотроном. Схема такой установки, предназначенной для получения вольфрама путем восстановления оксидов в водородной плазме, приведена на рис. 70.

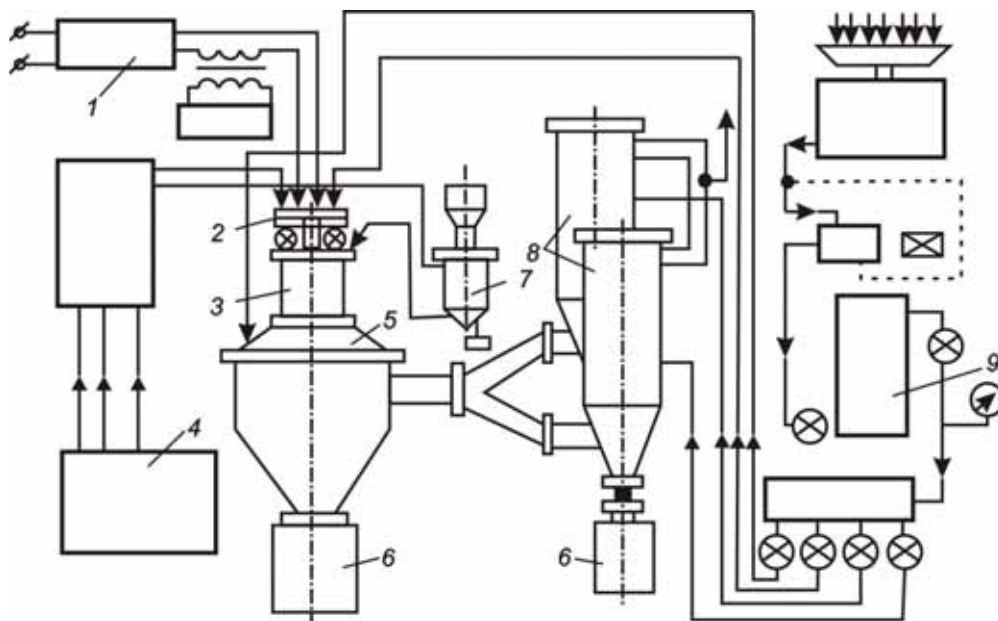


Рис. 69. Зависимость скорости (1), температуры (2), концентрации (3), и среднекубического радиуса (4), от конденсированных частиц вольфрама в рабочем объеме плазменной струи водорода (исходный размер частиц – 40 мкм)

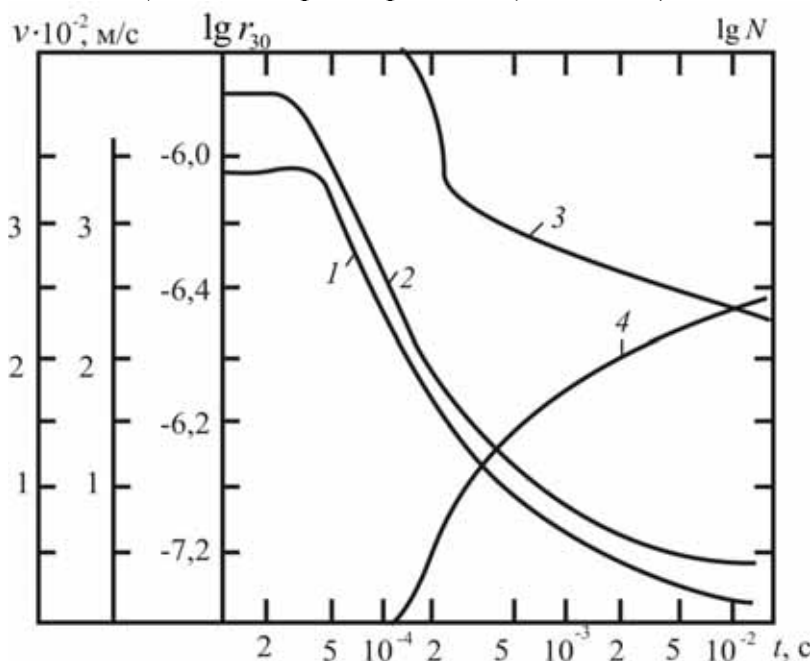


Рис 70. Схема плазменно-дуговой установки мощностью 120 кВт для восстановления WO_3 :

- 1 – источник питания; 2 – плазмотрон; 3 – реактор; 4 – система газообеспечения;
 5 – осадительная камера; 6 – приемный бункер; 7 – дозатор сырья;
 8 – фильтры; 9 – система водоснабжения

Порошкообразные оксиды вводили под срез сопла диаметром 30 мм под углом 15...20° к оси струи через один или два канала диаметром 4 мм. Расход плазмообразующего газа составлял 0,5...0,7 г/с, транспортирующего – 0,05...0,1 г/с, расход оксидов меняли в пределах 1,3...7,0 г/с. Размер частиц сырья 2...60 мкм (в основном 25...35 мкм). Продукт накапливали в бункере и на выносных фильтрах из металлоткани. На этих фильтрах производили также отжиг порошка до извлечения его из установки. Время пребывания частиц на участке струи с температурами 2 500...3 300 К составляло около 0,005 с и было достаточно для переработки порошков крупностью до 50 мкм.

Полученный продукт представляет собой порошок вольфрама, размеры частиц которого не превышают 0,1 мкм. Площадь удельной поверхности извлеченного из фильтров порошка зависит от температуры плазмы и от расхода сырья и составляет от 6 до 10 м²/г. Массовая доля кислорода в нем составляет 0,6...2,0 %. В бункере под реактором продукт имеет площадь удельной поверхности 2...5 м²/г и содержит после выгрузки 1...8 % кислорода. Повышенное содержание кислорода в порошке обусловлено тем, что, обладая высокой удельной поверхностью, при выгрузке порошок адсорбирует кислород и водяной пар из воздуха. Кратковременный отжиг порошка в среде водорода при 973...1 073 К в печах сопротивления значительно снижает содержание в нем кислорода.

Прямые энергозатраты на получение порошков вольфрама, содержащих до 3 % кислорода и имеющих площадь удельной поверхности 4...8 м²/г, составляют 22...30 МДж/кг. Высокая дисперсность, характерная для этих порошков, может значительно улучшить структурно-чувствительные свойства получаемых из них изделий. Эффект от улучшения этих свойств может намного превысить несколько повышенные затраты при их получении.

Если в зону реакции вводят восстановительный газ, содержащий углерод, например, природный газ или пропан-бутановую смесь, то продуктами реакции являются карбиды металлов. Этим способом получены карбиды кремния, титана, вольфрама, тантала и других элементов. Трудность получения заключается в том, что далеко не во всех случаях удается создать условия для достаточно длительной высокотемпературной обработки оксидного сырья восстановительным газом. Неполная переработка исходного сырья снижает качество продукции.

Так, при получении карбида кремния в продукте содержалось всего 60...70 % основного вещества, в карбидах тантала и вольфрама – на уровне 50 %, в карбиде титана – до 90 %. Кроме того, в карбидах, полученных этим методом, содержится большое количество свободных уг-

лерода и кислорода, что значительно снижает потребительскую ценность этих порошков.

Высокодисперсные порошки тугоплавких нитридов, содержащие относительно небольшое количество примесей, получают подачей в поток плазмы порошков металлов или металлоидов. Частицы порошков нагреваются до высокой температуры и взаимодействуют с плазмой азота. Химические реакции при этом могут быть как гомо-, так и гетерогенными. В случае гомогенной химической реакции исходные вещества испаряются, реагируют с плазмой, образуя газообразные конденсирующиеся продукты реакции, в результате конденсации получают необходимые порошки.

В случае гетерогенной химической реакции процессы нагрева и испарения могут быть описаны с помощью подходов, аналогичных подходам, применяемым для расчетов восстановительных реакций, природа же химических превращений еще достаточно не выяснена. Термодинамические расчеты показывают, что многие тугоплавкие нитриды и карбиды при высоких температурах неустойчивы, разлагаются на элементы, и содержание этих веществ в газовой фазе не превышает 10^{-4} моль/кг. Возможно, что этого количества продукта достаточно для образования центров конденсации, вокруг которых затем начинают формироваться частицы порошка.

Чтобы обосновать это предположение, необходимо выяснить, возможно ли образование в этих условиях целевых веществ и достаточно ли время их пребывания в потоке плазмы для полного превращения. Термодинамические расчеты показывают, что в конденсированной фазе тугоплавкие соединения могут быть получены из металлов. Выход при этом составляет 100 %. Достаточно ли времени пребывания в потоке плазмы для протекания гетерогенных реакций? Обычно это время не превышает 10^{-2} с. Мы уже рассмотрели основные уравнения, описывающие кинетику гетерогенных реакций. Наиболее быстропротекающие из них описываются уравнением Ерофеева–Аврами и уравнением «сжимающейся сферы». Первое из них описывает даже процессы взрыва. Если учесть, что время превращения прямо пропорционально размерам и массе реагирующих частиц, то для частиц размером 50 мкм и менее $10^{-2} \dots 10^{-3}$ с может оказаться достаточным для полного превращения в продукты реакции.

Приведенные рассуждения показывают, что возможность гетерогенного взаимодействия следует учитывать при рассмотрении процессов переработки в плазме твердых частичек. Это также позволяет объяснить некоторые особенности структуры и свойств порошков. Например, то, что каждая из частиц представляет собой монокристалл, граница которого соответствует данному химическому соединению. Этим же

объясняется и легкость создания порошковых композиций, состоящих из более тугоплавкой основы, покрытой слоем менее тугоплавких веществ. Формирование частиц в этом случае происходит за счет конденсационных процессов.

В условиях высокопересыщенных паров, имеющих место в плазменном реакторе, конденсация протекает с большой скоростью, поэтому образующиеся частицы имеют повышенное значение поверхностной энергии и, как следствие, высокую химическую активность и адсорбционную способность. Схема плазмохимической установки для переработки тугоплавких порошков металлов и металлоидов приведена на рис. 71.

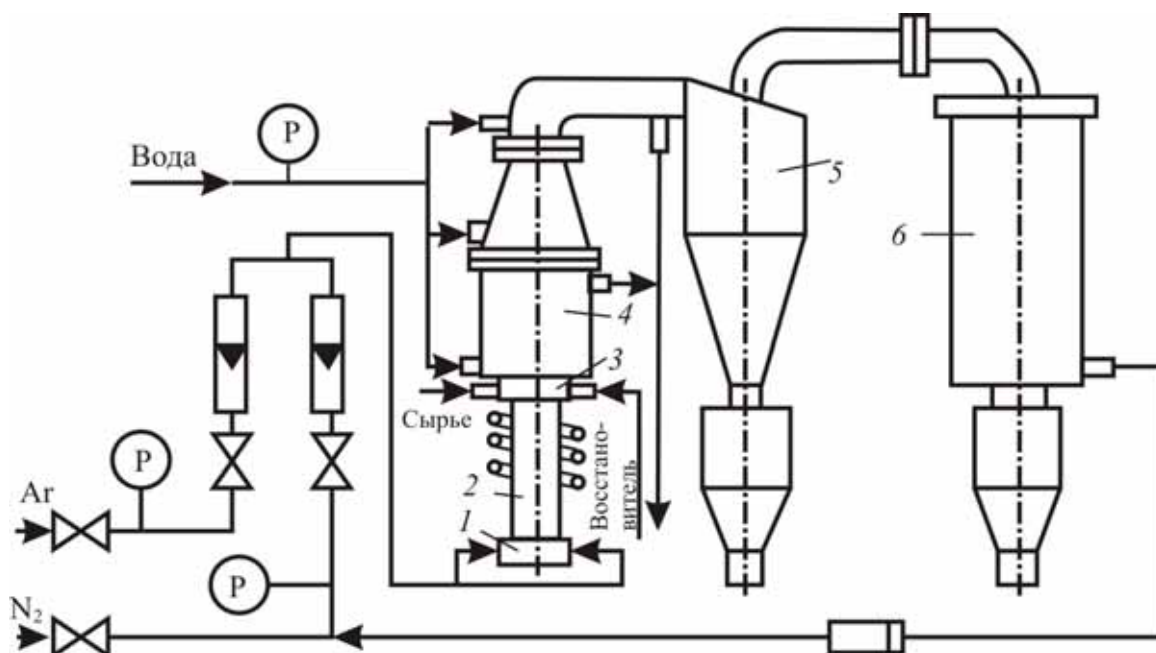


Рис. 71. Плазмохимическая установка для переработки порошков тугоплавких металлов и металлоидов:

- 1 – узел подачи плазмообразующего газа; 2 – ВЧ-плазмотрон;
3 – узел подачи исходного сырья; 4 – плазмохимический реактор;
5 – циклон; 6 – фильтр

С помощью специального дозатора исходный порошок подается в поток транспортирующего газа и во взвешенном состоянии вводится в плазму. В плазме идут процессы нагрева, плавления и испарения частиц исходного порошка, а также образование продукта. Вторым реагентом служит азотная плазма либо углеводородные газы, подаваемые в реакционную зону вместе с исходным порошком. На выходе из реакционной камеры в газовый поток подают закалочные газы (азот или аммиак), что обуславливает более глубокую переработку сырья и повышение дисперсности частиц продукта. Газовый поток охлаждается в теплообменнике, твердые частицы осаждаются в циклонах и на фильтрах и собираются в специальных бункерах.

Плазма генерируется в ВЧ-плазмотроне, что имеет определенные положительные стороны. Прежде всего, скорость истечения потока плазмы из такого устройства невысока, т. е. увеличивается длительность пребывания в нем частиц. Затем следует учитывать то, что ВЧ-плазма не засоряется продуктами эрозии электродов и полученные в ней порошки отличаются малым содержанием посторонних примесей (табл. 14).

Таблица 14

Характеристики порошков, полученных в ВЧ-плазме

Химическая формула	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, нм	Массовая доля примесей, %	
			Cu, Mg, Si, C	O ₂
AlN	30	30...70	0,1	до 6
Si ₃ N ₄	42...50	50...800	0,1	до 5
TiN	10,3	до 1 000	0,8	до 1
ZrN	14,1	–	–	8,6
β...Nb ₂ N	9	80	–	до 5
δ...NbN	16...28	–	–	до 5

Продукт, собранный в циклоне, наряду с мелкими (менее 1 мкм) содержит крупные частицы (8...14 мкм), продукт, собранный на фильтре, состоит только из мелкодисперсных частиц. Величиной удельной поверхности порошков можно управлять, изменяя количество аммиака, подаваемого на закалку.

Метод открывает возможности к созданию композитов. Так, подавая в азотную плазму совместно порошки титана и алюминия, получают порошки нитридного титан-алюминиевого композита. В потоке азота конденсированная фаза нитрида титана появляется при 3 000...3 300 К, а нитрида алюминия – при 2 500...2 700 К. Образовавшиеся при высоких температурах частицы нитрида титана служат центрами конденсации нитрида алюминия. Электронно-микроскопические исследования показывают, что полученные при этом частицы порошка состоят из ядер нитрида титана в форме кубов и тетраэдров, заключенных в оболочку из нитрида алюминия. Аналогичные результаты получены при совместной подаче порошков алюминия, циркония и других металлов. Подавая в плазму аргона углеводороды, получают порошки карбидов. Если аргон заменить азотом, то можно получить карбонитриды.

Описанный метод имеет следующие достоинства:

- высокая производительность оборудования;
- широкая область применения (разложение сложных веществ, восстановление, синтез нитридов);

- доступность и недефицитность сырья;
- высокая дисперсность порошков;
- простота оборудования и технологических схем;
- нетоксичность отходящих газов.

К недостаткам следует отнести высокую степень переработки сырья, низкий коэффициент использования теплоты, высокую стоимость металлических порошков, используемых в качестве сырья.

Переработка частиц в стационарном или движущемся слое

Смесь исходных веществ, находящихся в твердом состоянии, обрабатывают потоком низкотемпературной плазмы. Взаимодействуя друг с другом и с плазмой, реагенты образуют твердые продукты (рис. 72).

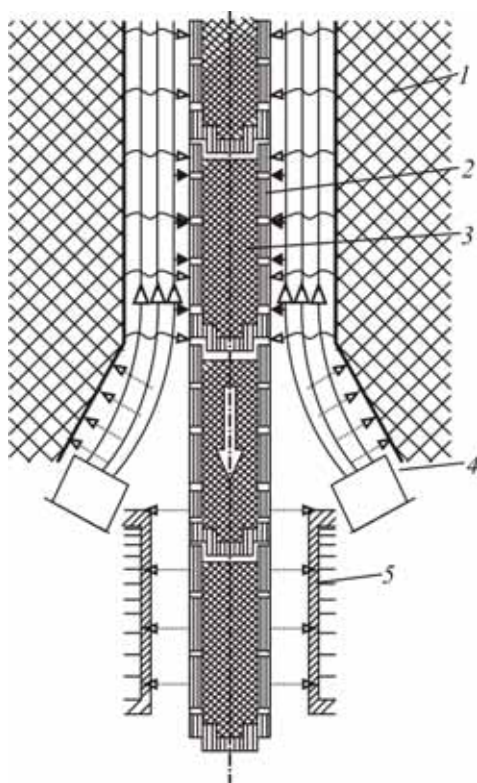


Рис. 72. Схема устройства непрерывного действия для переработки медленно движущегося слоя реагентов:

- 1 – шахта; 2 – контейнер;
3 – шихта; 4 – плазмотрон;
5 – теплообменник

Устройство для переработки включает шахту (1), образованную футеровкой из тугоплавкого материала, внутри шахты имеются контейнеры (2) с отверстиями для прохода газа. В нижней части шахты расположены плазмотроны (4). К устройству присоединяется теплообменник (5).

Исходная шихта (3) загружается в контейнеры и, перемещаясь сверху вниз вдоль реактора, обрабатывается потоком плазмы, генерируемым плазмотронами. Плазма при этом является одновременно и теплоносителем, и реагентом. Вещества, образовавшиеся в результате взаимодействия, охлаждаются в теплообменнике (5) и вместе с контейнером выгружаются из реактора. Продукты представляют собой слегка спеченные конгломераты, при измельчении которых получают нужные вещества в виде порошков микронных размеров. Температура в зоне реакции не должна превышать температуру плавления продуктов, поэтому этим методом целесообразно получать тугоплавкие порошки.

Возможности метода достаточно широки. На его базе можно реализовать многочисленные восстановительные процессы, проведение которых требует высоких температур. В качестве восстановителей используют углерод, бор, алюминий, титан и кремний.

Весьма эффективны синтезы тугоплавких соединений этих элементов, а также процессы разложения сложных веществ, приводящие к образованию более простых тугоплавких соединений.

Рассмотрим особенности метода на примере получения гексагонального нитрида бора. На рис. 73 приведен равновесный состав системы В–N–C–O. Эта система соответствует процессу карботермического восстановления борного ангидрида в азотной плазме.

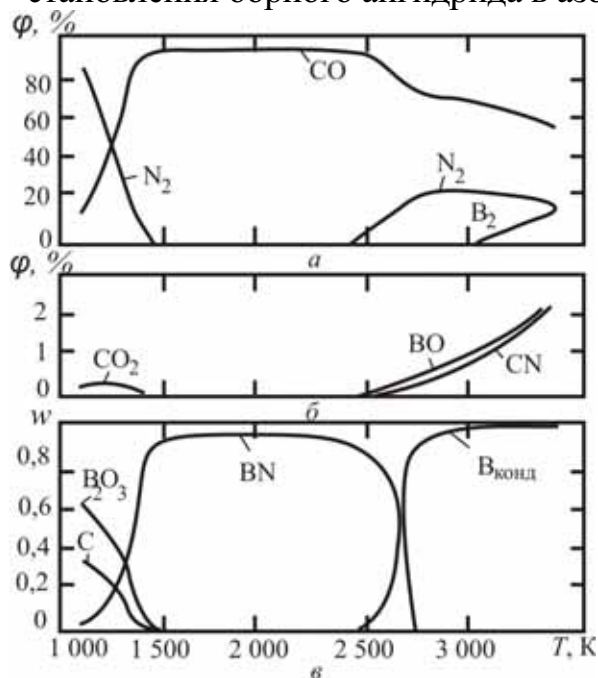


Рис. 73. Равновесный состав системы В–N–C–O, при $P = 10^5$ Па и соотношении $N : B = 1 : 1$, $C : B = 1 : 1,5$:
а, б – газовые фазы;
в – конденсированная фаза

Учтено, что в ней возможно существование следующих компонентов: В(Т), В(Ж), В(Г), B_2O_3 (Ж), B_2O_3 (Г), B_2O_2 , O, O_2 , C(Т), C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , В(Т), BN(Ж), BN(Г), B_4C (Т), B_4C (Ж), BC, BO, BO_2 , CO, CO_2 , C_2N , NO. Однако, как видно из рис. 73, концентрации лишь некоторых из них достигают заметного значения, мольные доли остальных веществ не превышают 10^{-4} %. Газовая фаза при высоких температурах состоит в основном из оксида углерода (II) и молекулярного азота, примеси CO_2 , CN и BO не превышают 0,25 % (по объему). Циан и газообразный бор появляются лишь при температурах, превышающих 2 500 К, за счет разложения продуктов реакции, следы BC наблюдаются выше 3 500 К.

Нитрид бора в газовой фазе не образуется, он накапливается лишь в конденсированной фазе при температурах свыше 1 200 К. В диапазоне 1 550...2 450 К нитрид бора вполне устойчив, твердая фаза состоит из чистого нитрида, и только выше 2 450 К начинается его разложение на конденсированные бор и азот.

Таким образом, анализ равновесного состава показывает, что целевой продукт образуется только в конденсированной фазе. Значения оптимальных отношений к затратам сырья и энергии параметров для шести систем получения нитрида бора при высоких температурах найдены расчетным путем (табл. 15).

Таблица 15

Результаты термодинамических расчетов по определению оптимальных параметров процесса получения нитрида бора в плазме

№ системы	Система	Режимные параметры			Показатель			
		Соотношение компонентов сырья			Температура, К	Выход нитрида, г/кг смеси	Степень конверсии, %	Э, кДж/кг
		N : B	H : B	C : B				
1	B–N	3	–	–	2 000	469,75	100	–508
2	B–N–H	5	3	–	2 000	299,5	100	–3 410
3	B–N–H–Cl	1	5	–	2 000	140,5	100	–13 000
4	B–N–H–O	5	30	–	1 800	17,59	13,1	110 500
5	B–N–C–O	1	–	1,5	1 900	340,25	99,79	–5 516
6	B–N–C–O–H	1	6	1,5	2 000	338,7	99,42	–4 384

Эти данные позволяют выбрать для промышленной реализации наиболее приемлемый с теоретической точки зрения процесс. Как видим, наибольший выход и максимальная степень конверсии сырья отвечают синтезу из элементов (система 1), однако элементарный бор – дорогостоящее сырье и его использование приведет к повышению стоимости продукции.

Аналогичные рассуждения применимы и к системе 2, где в качестве сырья используются гидриды бора. В системе 3, где сырьем служит газообразный хлорид, выход продукта значительно ниже, чем в первых двух, а исходное сырье также отличается высокой стоимостью. Например, система 4 реализуется в случае использования в качестве сырья борного ангидрида, а в качестве восстановителя и азотирующего агента аммиака и водорода. В ней применяется доступное и относительно недорогое сырье, но выход нитрида и степень конверсии сырья малы. И только системы 5 и 6, где сырьем являются борный ангидрид или борная кислота, в качестве восстановителя – углерод или углеводороды, а в качестве азотирующего агента – азот, обладают суммой положительных показателей, подтверждающих целесообразность их промышленного использования.

На опытной установке осуществлен процесс получения нитрида бора путем карботермического восстановления его оксида в потоке плазмы. Ниже приведены результаты исследований (табл. 16).

*Химические составы товарного и плазмохимического
гексагональных нитридов бора*

Продукт	Содержание основного вещества, мас. доля, %	Содержание примесей, мас. доля, %						
		$V_{\text{своб}}$	$V_{\text{прим}}$	CaO	MgO	Al ₂ O ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Товарный	94,37	0,55	4,21	0,1	0,12	0,11	0,2	0,34
Плазмохимический	97,06	0,32	1,31	0,25	0,43	0,09	0,12	0,28

Одно из важнейших требований, предъявляемых к нитриду бора, – количество посторонних примесей (борного ангидрида, углерода, бора, карбида бора) должно быть минимальным, а соотношение между азотом и бором в продукте должно быть близко к стехиометрическому. Это означает, что в нитриде должно содержаться не менее 55...56 % мас. азота.

На рис. 74 показано влияние температуры и длительности обработки плазмой на содержание связанного азота ω_N .

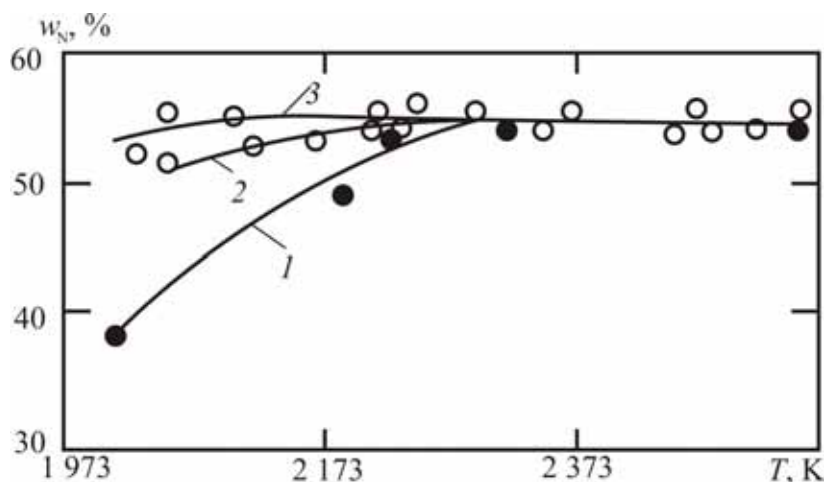


Рис. 74. Зависимость содержания связанного азота в нитриде бора от температуры и времени взаимодействия, мин:
1 – 45; 2 – 70; 3 – 90

Количество продукта зависит от обоих режимных параметров. Если процесс длится 90 мин, то желаемый результат достигается уже при 2 070 К, если 45 мин, то необходимое качество нитрида достигается только при 2 270 К. Из табл. 16 видно, что плазмохимический нитрид наравне с товарным пригоден к промышленному использованию.

Другая особенность этого процесса состоит в том, что кристаллическая структура гексагонального нитрида бора может иметь различную

степень упорядоченности, характеризуемую «индексом графитизации» G (последний определяется на основании рентгенографических исследований). Если величина G близка к 1,2, то кристаллическая решетка нитрида имеет высокую степень упорядоченности, если она превышает 3,5, то структура кристаллической решетки разупорядоченная.

На рис. 75 показано влияние температуры и длительности процесса на этот показатель. Изменяя температуру, можно управлять степенью упорядоченности кристаллической решетки.

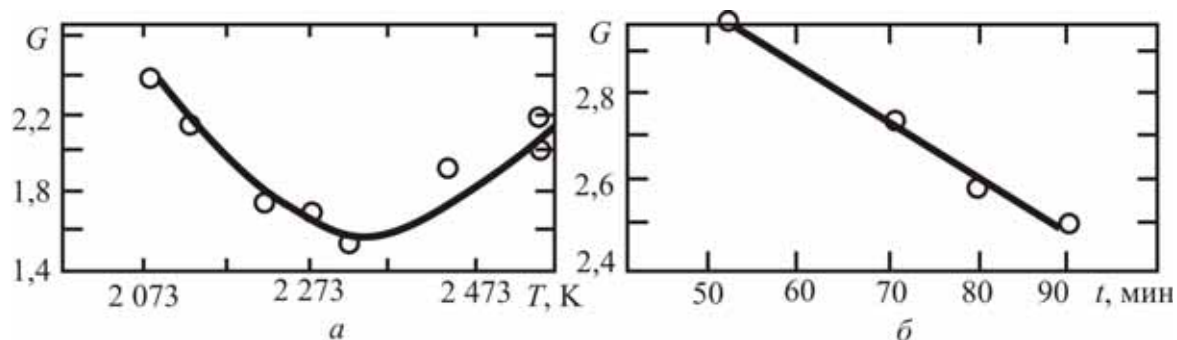


Рис. 75. Зависимость «индекса графитизации» G нитрида бора от температуры (а) и длительности (б) процесса

Технологические параметры влияют и на дисперсность порошков. На рис. 76 приведены графики распределения частиц нитрида бора по размерам в зависимости от времени и температуры процесса.

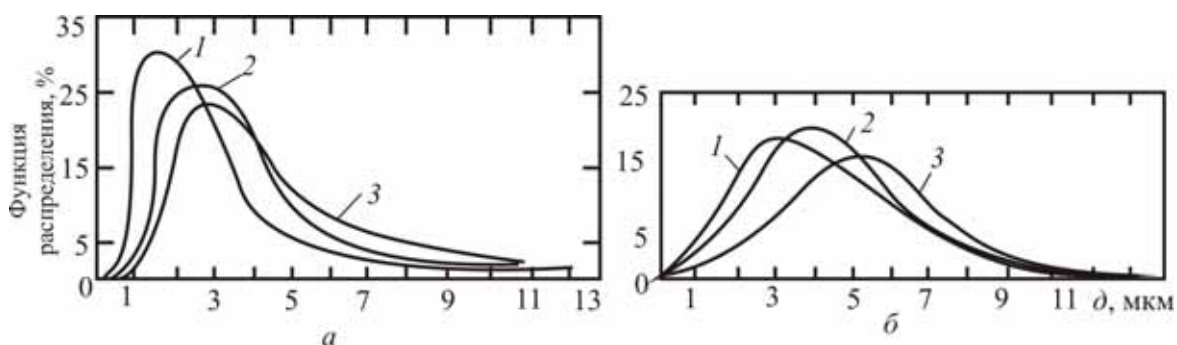


Рис. 76. Зависимость распределения частиц порошка нитрида бора по размерам от длительности и температуры процесса:
 а – длительность процесса; мин (1 – 45; 2 – 70; 3 – 90);
 б – температура процесса, К (1 – 2 133; 2 – 2 273; 3 – 2 373)

Прямая зависимость технологических параметров от свойств продукционных порошков наблюдается для карбида, нитрида и карбонитрида титана, карбонитридов ниобия и других продуктов, полученных этим методом. Технологическая схема универсальной установки для получения тугоплавких соединений приведена на рис. 77.

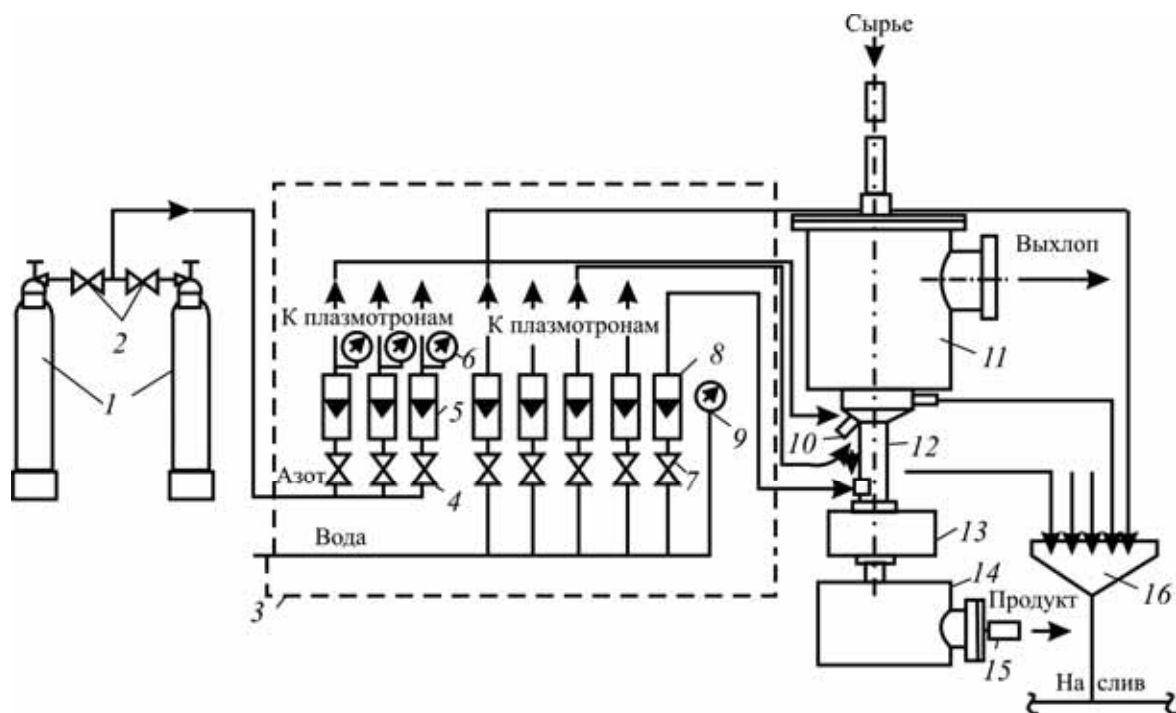


Рис. 77. Схема установки для получения тугоплавких соединений путем обработки конденсированных веществ в движущемся слое частиц:
 1 – баллоны с сжатым газом; 2 – реактор; 3 – щит управления; 4 – вентиль;
 5, 8 – ротаметры; 6, 9 – манометры; 10 – плазмотроны; 11 – реактор;
 12 – холодильник; 13 – смеситель; 14 – накопитель продукта;
 15 – контейнер; 16 – воронка

Установка состоит из баллонов для сжатого газа (1), системы вентиля и редукторов для подачи газа в реактор (2), Щита управления (3), в состав которого входят вентили регулирования подачи газа (4) и воды (7), ротаметры для измерения их количества (5), (8), манометры для измерения давления (6) и (9). Процессы осуществляются в плазменном реакторе (11). Это вертикальный аппарат шахтного типа, в нижней части которого установлены электродуговые плазмотроны (10). К реактору присоединены устройства для охлаждения продукта (12) и его перемещения (13), а также накопитель продукта (14). Контейнеры из тугоплавкого материала (15) предназначены для транспортировки сырья и продукта через реактор. Детали реактора, подверженные действию высоких температур, охлаждаются обратной водой, которая сливается в воронку (16). Реактор функционирует в непрерывном режиме. Конструкция плазмотронов и источников их питания электроэнергией обеспечивает длительную круглосуточную работу установки. Ресурс работы катодов 50...70 ч, катодные вставки заменяют без остановки процесса.

Температура в зоне реакции регулируется изменением подведенной к плазмотронам мощности. На рис. 78 приведена взаимосвязь между этими двумя параметрами для установки малой мощности.

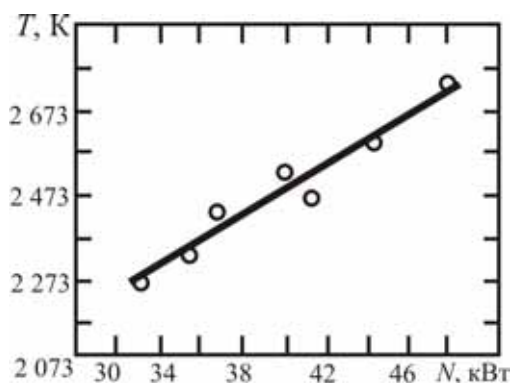


Рис. 78. Зависимость температуры в плазменном реакторе от подведенной к нему электрической мощности

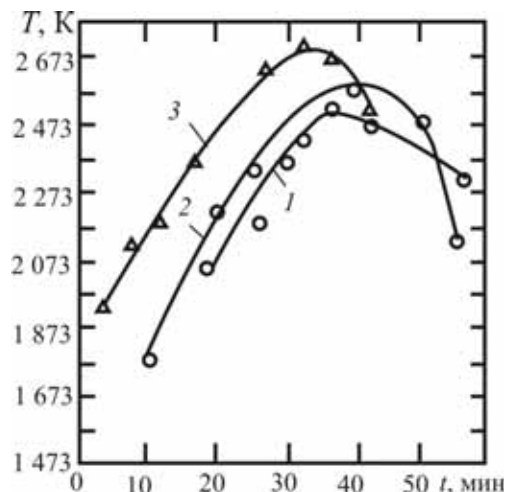


Рис. 79. Изменение температуры шихты во времени в зависимости от мощности N (кВт), подведенной к плазматронам, и скорости перемещения контейнеров v (м/ч):
 1 – $N = 39,5$, $v = 0,49$; 2 – $N = 44,1$, $v = 0,69$;
 3 – $N = 47,9$, $v = 1,36$

Другой параметр управления процессом – скорость перемещения транспортных контейнеров. На рис. 79 приведено изменение температуры шихты по длине зоны реакции при различных значениях скорости перемещения контейнеров.

Гибкое управление этими параметрами позволяет получать порошки с заранее заданными свойствами (табл. 17).

Таблица 17

Характеристики некоторых порошков, полученных путем переработки в стационарном слое

Продукт	Содержание основного вещества, мас. доля, % (не менее)	Средний размер частиц, мкм
Гексагональный нитрид бора с высокоупорядоченной кристаллической структурой	97,3	1...3
Гексагональный нитрид бора с разупорядоченной кристаллической структурой	99,0	0,2...0,6
Нитрид титана	96,0	0,100...5
Карбид титана	98,0	1...10
Карбонитрид титана	99,0	0,910

Метод переработки частиц в стационарном или движущемся слое позволяет проводить в плазме химические процессы, требующие длительного времени пребывания в зоне высоких температур, например, карботермическое получение нитридов и карбидов. Частицы порошков имеют размеры микрометров, а их дисперсностью и степенью упорядоченности кристаллической структуры можно управлять. Этот процесс целесообразен, когда предъявляются повышенные требования к чистоте, химическому составу, дисперсности и кристаллической структуре порошков.

Вопросы и задания

1. Каковы особенности переработки газообразного сырья в потоке плазмы? Каковы достоинства и недостатки этого способа?
2. Приведите примеры промышленного получения NO и назовите их преимущества и недостатки. Сравните их показатели с показателями процессов фиксации азота, осуществляемых в плазме.
3. Как влияют температура, давление и соотношение между атмосферным азотом и кислородом в азотно-кислородной плазме на концентрацию NO в продуктах плазмохимического процесса?
4. Запишите цепной неразветвленный механизм взаимодействия азота с кислородом в азотно-кислородной плазме и выведите уравнение для расчета скорости процесса.
5. В чем состоят особенности процесса получения NO в азотно-кислородной плазме и как они учитываются при создании технологии его получения?
6. Каковы особенности переработки диспергированного жидкого сырья в потоке плазмы? Каковы его достоинства и недостатки?
7. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения оксидов металлов из диспергированных водносолевых растворов в потоке плазмы. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции получения оксидов металлов из этого сырья.
8. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения оксидов металлов из диспергированных водносолевых суспензий и пульпы в потоке плазмы. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции получения оксидов металлов из этого сырья.
9. Каковы особенности переработки легколетучих соединений металлов в потоке плазмы? Назовите легколетучие соединения, пригодные для использования в качестве сырья?
10. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения нитридов металлов из хлоридов в потоке плазмы. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции получения нитридов из хлоридов металлов.

11. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения карбидов металлов из хлоридов в плазме. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции получения карбидов из хлоридов металлов.
12. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения оксидов металлов из хлоридов в потоке плазмы. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции получения оксидов из хлоридов металлов.
13. Приведите технологические схемы и показатели процессов вскрытия рудных концентратов в потоке плазмы. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции вскрытия циркона и ильменита.
14. Приведите технологические схемы и показатели процессов восстановления металлов из дисперсного твердого сырья в потоке восстановительной плазмы. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции восстановления металлов из этого сырья.
15. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения нитридов металлов из дисперсного твердого сырья в потоке плазмы. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
16. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения карбидов металлов из дисперсного твердого сырья в потоке плазмы. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции получения карбидов металлов из этого сырья.
17. Приведите технологические схемы и показатели плазмохимических процессов получения нитридов металлов из дисперсного твердого сырья в стационарном или медленно движущемся слое частиц. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции получения нитридов металлов этим методом.
18. Приведите технологические схемы и показатели плазмохимических процессов получения карбидов металлов из дисперсного твердого сырья в стационарном или медленно движущемся слое частиц. Каковы их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции получения карбидов металлов этим методом.
19. Сопоставьте методы переработки дисперсного твердого сырья в потоке плазмы и в стационарном или медленно движущемся слое частиц. Каковы достоинства и недостатки каждого из них?
20. Что дают термодинамические расчеты равновесных составов продуктов плазмохимических процессов?
21. Как с помощью термодинамического расчета равновесных составов продуктов плазмохимических процессов обосновать целесообразность получения нитридов и карбидов металлов в стационарном или медленно движущемся слое частиц?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пархоменко В.Д., Цыбулев П.Н., Краснокутский Ю.И. Технология плазмохимических производств. – Киев: Выща школа, 1991. – 253 с.
2. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. – Л.: Химия, 1981. – 248 с.
3. Туманов Ю.Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. – М.: Физматлит, 2003. – 759 с.
4. Сабуров В.П., Черепанов А.И., Жуков М.Ф. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 12. – 339 с.
5. Давыдов В.И., Гамрекели М.Н., Добрыгин Л.Г. Термические процессы и аппараты для получения окислов редких и радиоактивных металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 270 с.
6. Рыкалин Н.Н. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов – М.: Наука, 1973. – 243 с.
7. Красовская Л.И., Моссэ А.Л. Плазмохимические процессы в трехструйных электродуговых реакторах. – Минск: АНК «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси, 2000. – 196 с.
8. Артамонов А.Г., Володин В.М., Авдеев В.Г. Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов. – М.: Химия, 1989. – 224 с.
9. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1980. – 310 с.
10. Иванов А.А., Соболева Т.К. Неравновесная плазмохимия. – М.: Атомиздат, 1978. – 204 с.
11. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. – М.: Наука, 1975. – 303 с.

Учебное издание

Каренгин Александр Григорьевич

ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Часть 1

Учебное пособие

Редактор

Т.Б. Фрик

Верстка

В.П. Аршинова

Дизайн обложки

О.Ю. Аршинова

О.А. Дмитриев

Подписано к печати 25.07.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать RISO. Усл. печ. л. 8,2. Уч.-изд. л. 7,42.

Заказ 718. Тираж 500 экз.




Томский политехнический университет

Система менеджмента качества

Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.