

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

А.Г. Каренгин

**ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ВЕЩЕСТВ**

Часть I

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 66.088(075.8)

ББК 35.114я73

К22

Каренгин А.Г.

К22 Плазменные технологии переработки веществ. Часть I: учебное пособие / А.Г. Каренгин. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 107 с.
ISBN 5-98298-301-2

В учебном пособии приведены основные типы промышленных генераторов низкотемпературной плазмы, их достоинства и недостатки. Рассмотрены характерные стадии плазмохимических процессов, включая выбор и подготовку плазмообразующего газа и сырья, основные способы сохранения (закалки), разделения и обезвреживания продуктов этих процессов. Изложены типовые плазмохимические процессы переработки твердого, жидкого и газообразного сырья, их аппаратное оформление. На конкретном примере представлена технология промышленной утилизации нефтяных отходов (шламов) в условиях неравновесной плазмы высокочастотного факельного разряда.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Атомная энергетика, ядерный топливный цикл, безопасное обращение с радиоактивными отходами и отработанным ядерным топливом, обеспечение безопасности и противодействие терроризму» и предназначено для магистрантов, обучающихся по направлению «Физика кинетических явлений».

УДК 66.088(075.8)

ББК 35.114я73

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор кафедры
химических технологий редких элементов ТПУ

Т.И. Гузеева

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры прикладной аэромеханики ТГУ

В.Г. Бутов

ISBN 5-98298-301-2

© Каренгин А.Г., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ГЕНЕРАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ	6
1.1. Электродуговые плазмотроны.....	6
1.2. Высокочастотные плазмотроны.....	11
1.3. Сверхвысокочастотные плазмотроны	19
1.4. Методы измерения параметров плазменных струй	22
2. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.....	31
2.1. Классификация плазмохимических процессов	31
2.2. Физические процессы в плазмохимическом реакторе.....	37
2.2.1. Подготовка и взаимодействие сырья с плазмой.....	37
2.2.2. Конденсация и кристаллизация.....	44
2.3. Сохранение целевых продуктов.....	47
2.3.1. Закалка твердой фазой	48
2.3.2. Закалка жидкой фазой	50
2.3.3. Закалка газовой фазой.....	53
2.3.4. Газодинамическая закалка	55
2.4. Разделение и обезвреживание продуктов плазмохимических процессов	57
2.4.1. Разделение системы «газ–твердое вещество»	58
2.4.2. Разделение системы «газ–газ».....	66
3. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	71
3.1. Переработка газообразного сырья	71
3.2. Переработка жидкого сырья	80
3.3. Переработка твердого сырья	81
4. ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВЕЩЕСТВ	88
4.1. Плазмокаталитическая утилизация нефтяных отходов.....	88
4.1.1. Технологическая схема процесса.....	88
4.1.2. Высокочастотный генератор плазмы	90
4.1.2. Диспергирование нефтяных отходов	95
4.1.3. Плазмокаталитический реактор для утилизации отходов....	100
Библиографический список	106

ВВЕДЕНИЕ

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. Можно, например, генерировать неравновесную плазму, 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, у которых:

- равновесие смещено в сторону высоких температур;
- скорости резко возрастают с повышением температуры;
- высокий выход целевых продуктов достигается в неравновесных условиях;
- высокие требования к чистоте получаемых продуктов.

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. Технологические устройства, в которых получают низкотемпературную плазму, называются генераторами низкотемпературной плазмы или плазмотронами. Промышленное применение нашли электродуговые, высокочастотные и сверхвысокочастотные плазмотроны.

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. Широкие перспективы открываются перед плазмохимической технологией при получении новых материалов для машиностроения, ракетной и космической техники, позволяющих работать в экстремальных условиях. Плазменная обработка значительно повышает прочность, твердость, износостойкость, чистоту поверхности различных материалов, улучшает их адгезионные и другие свойства.

Повышенный интерес проявляют предприятия нефтегазового комплекса к использованию плазмохимических технологий для переработки и утилизации отходов добычи и переработки нефти (нефтяные и буровые шламы, нефтезагрязненные грунты, водноорганические стоки), с получением безвредных твердых и газообразных продуктов. Существенное повышение качества литья дает применение в литейном производстве противопригарных покрытий на основе нанодисперсных порошков простых и сложных оксидов металлов, полученных плазмохимическим способом.

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. ГЕНЕРАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Генератор низкотемпературной плазмы (плазмотрон), используемый в технологическом процессе, должен отвечать следующим требованиям [1]:

- температура плазмы на выходе из генератора должна быть порядка тысяч градусов (от 2500 до 20000 К);
- плазменное образование должно быть достаточно чистым;
- параметры низкотемпературной плазмы должны обеспечивать оптимальные условия процесса и быть управляемыми;
- генерация плазмы должна обеспечиваться в течение длительного промежутка времени (до сотен часов);
- коэффициент полезного действия процесса преобразования первичной энергии в энергию плазмы должен быть достаточно высок.

Для реализации промышленных плазмохимических процессов применяют, в основном, электродуговые и высокочастотные плазмотроны, поскольку именно они удовлетворяют перечисленным выше требованиям. Способы получения низкотемпературной плазмы с помощью взрывающихся проволочек, посредством импульсных и искровых электрических разрядов, с помощью ударных труб или оптических квантовых генераторов, позволяют получить плазму лишь в течение короткого промежутка времени – от 10^{-5} до 10^{-1} с. При таких малых временах можно изучать физические и химические процессы, протекающие в низкотемпературной плазме, но нельзя организовать промышленные технологические процессы [6].

1.1. Электродуговые плазмотроны

К настоящему времени разработано большое число конструкций электродуговых нагревателей газа.

Широкое применение нашли плазмотроны с вихревой стабилизацией дугового разряда. Вихревой поток газа в канале плазмотронов (так называемая закрутка) создается с помощью одной или нескольких вихревых камер. В однокамерном плазмотроне данного типа (рис. 1, а) вихревая камера расположена между стержневым электродом и выходным трубчатым металлическим электродом.

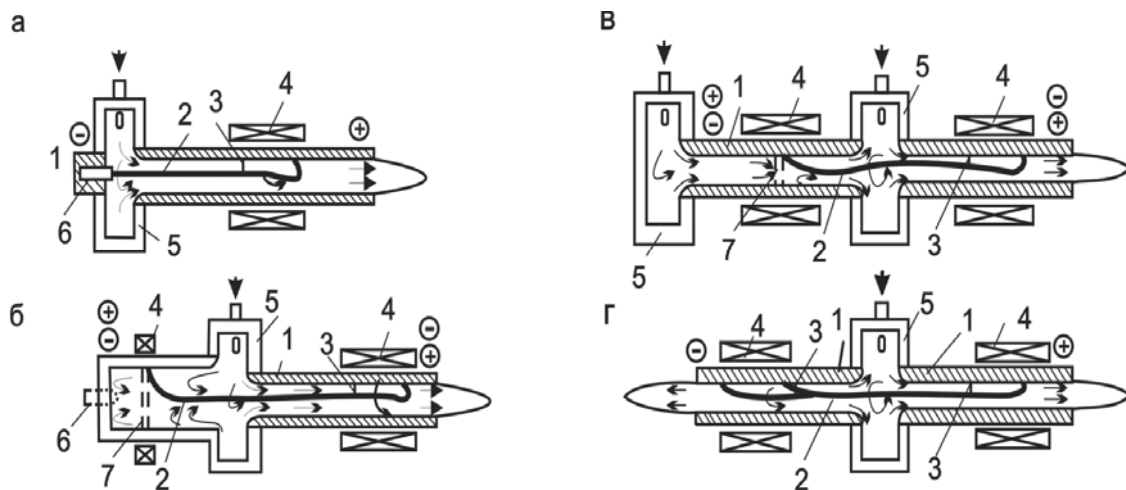


Рис. 1. Схемы плазмотронов с дугой, стабилизированной вихревым потоком рабочего тела, и самоустанавливающейся дугой:

- а – однокамерный; б – однокамерный с полым электродом; в – двухкамерный; г – однокамерный с двухсторонним истечением газа; 1 – электроды; 2 – столб дуги; 3 – канал шунтирующего пробоя; 4 – катушки электромагнитов; 5 – вихревая камера; б – термокатод; 7 – зона перемещения пятна дуги по электроду

Из вихревой камеры газ втекает в межэлектродный зазор, подхватывает дугу, зажженную в межэлектродном промежутке, и вытягивает ее в направлении выхода. Основная часть дуги стабилизируется на оси выходного электрода; относительно короткий участок дуги замыкает осевую часть дуги на электрод. Удлинение дуги, увеличивающее разность потенциалов между осевой частью столба дуги и электродом, приводит к пробое промежутка «дуга–стенка электрода» в некотором сечении канала и образованию нового, укороченного участка дуги. Укороченная дуга вновь растягивается газовым потоком до момента возникновения нового пробоя. Этот процесс, получивший название «шунтирование», ограничивает длину дуги и падение напряжения на ней. Дуга такого типа называется дугой с самоустанавливающейся длиной.

Описанные процессы вызывают рассредоточение эрозийного действия опорного пятна на большую поверхность и тем самым увеличивают ресурс работы электрода. Опорное пятно совершает сложное движение: осевое движение по электроду за счет шунтирования и вращательное движение, связанное с закруткой газа. В целом быстрое движение пятна по электроду приводит к снижению удельной эрозии. При этом торцевой стержневой электрод работает в режиме термокатада с неподвижным пятном. Катод изготавливают из таких тугоплавких материалов, как вольфрам, цирконий, гафний, графит. Плазмотроны данной схемы используют в основном в небольших плазменных горелках, предназначенных для плавки, резки металлов, нанесения жаростойких покрытий и сфероидизации порошков [1, 2].

Применение вместо торцевого электрода полого цилиндрического электрода расширяет область применения такого плазмотрона (рис. 1, б).

Для устранения замыкания дуги на торец электрода иногда устанавливают короткую электромагнитную катушку. Магнитопроводы катушки усиливают радиальную составляющую напряженности магнитного поля по ее концам. В данном случае радиальный участок дуги располагается в средней части катушки. Именно по этой схеме работает самый мощный из известных в настоящее время плазмотронов мощностью 52 МВт, используемый для нагрева воздуха в аэродинамической трубе [2].

Для электрокрекинга метана с целью получения ацетилена используют двухкамерные плазмотроны, схема которых показана на рис. 1, в. Мощность плазмотрона 1,5–7 МВт и он имеет две вихревые камеры: центральную (основную) и торцевую (дополнительную). Через обе камеры в одном и том же направлении подают газ. Напряжения и мощность дуги в двухкамерном плазмотроне регулируют путем изменения соотношения расходов газа через вихревые камеры. Представляет интерес плазмотрон с двухсторонним истечением газа (рис. 1, г). Объемы газа, истекающие через отверстия катода и анода, могут меняться в широком диапазоне. Высказывается предположение, что такой плазмотрон менее удобен, чем плазмотроны с односторонним истечением, поскольку изменения условий истечения на одном из его выходов должны сильно сказываться на режиме работы технологической схемы, использующей второй выход. Однако высокая стабильность положения дуги на оси электродов позволяет выполнять плазмотроны с изогнутыми электродами. Именно это обстоятельство приводит к созданию нагревателя, у которого обе струи истекают в единую рабочую камеру [1]. Плазмотроны с вихревой стабилизацией дуги характеризуются повышенным ресурсом электродов. Эрозия электродов может быть существенно уменьшена за счет наложения на область вращения радиальных участков дуги осевого магнитного поля, создаваемого электромагнитными катушками. Существенный недостаток плазмотронов с самоустанавливающейся длиной дуги наличие падающей вольт-амперной кривой. Такой характер последней предъявляет жесткие требования к источнику питания плазмотрона [1]. Отмеченного недостатка лишены плазмотроны с фиксированной длиной дуги (рис. 2).

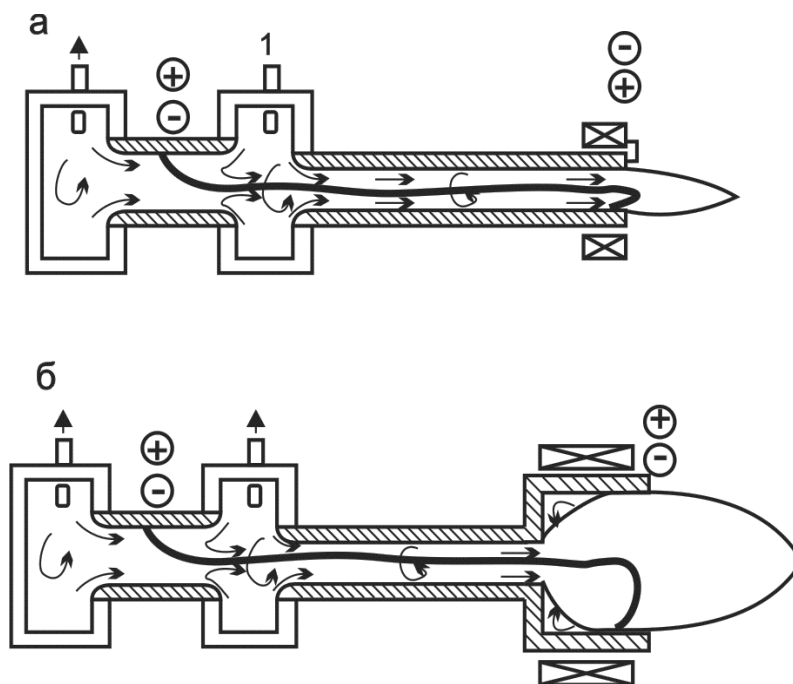


Рис. 2. Схемы плазмотронов с фиксированной длиной дуги:
а – с секционированной межэлектродной вставкой; *б* – с газодинамической фиксацией

Наличие у таких плазмотронов восходящей вольт-амперной характеристики обеспечивает устойчивое горение дуги без балластного сопротивления и позволяет получить максимально возможный электрический КПД. Для реализации этой возможности необходимо в режиме возрастающей вольт-амперной характеристики предотвратить процесс шунтирования дуги. Этого можно достичь постановкой изолирующих коротких металлических охлаждаемых секций (рис. 2, *а*). Длина межэлектродной вставки должна быть больше длины самоустанавливающейся дуги при данной силе тока. Для уменьшения тепловых потерь иногда используют вдув холодного газа между секциями. На рис. 2, *б* показан газодинамический метод фиксации дуги (плазмотрон с уступом).

Особенность работы электродуговых плазмотронов состоит в том, что плазменная струя на выходе из плазмотрона в большей или меньшей мере загрязнена продуктами эрозии электродов: массовое содержание этих продуктов колеблется от 0,1 до 0,001 %, но для некоторых спектроскопических исследований такая плазменная струя непригодна. В плазмотроне, позволяющем получать практически чистую плазменную струю (рис. 3), центральная часть столба дуги отделена от приэлектродных участков шайбами 3 с отверстиями малого диаметра.

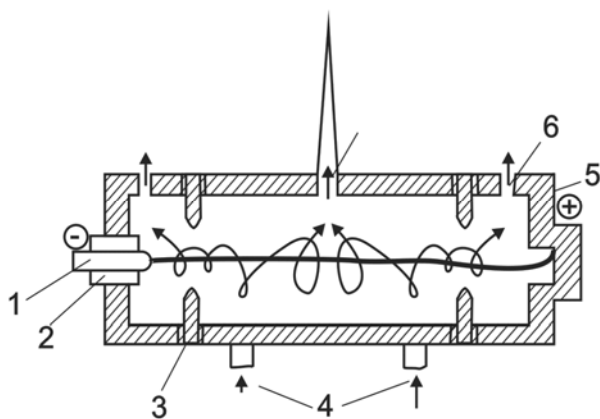


Рис. 3. Схема плазмотрона с незагрязненной плазмой:
 1 – катод; 2 – изоляторы; 3 – шайба;
 4 – ввод газа; 5 – анодный узел;
 6 – вспомогательное сопло;
 7 – основное сопло

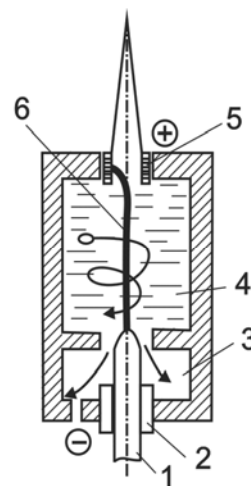


Рис. 4. Схема плазмотрона со стабилизацией дуги жидкостным вихрем:
 1 – катод; 2 – изолятор;
 3 – сливная камера; 4 – жидкость;
 5 – анод; 6 – столб дуги

Большая часть нагретого газа истекает через основное сопло 7, остаточный газ проходит через отверстия шайб и истекает через симметрично расположенные сопла 6. При такой кинематической схеме движения газа попадание продуктов эрозии в исследуемую струю практически исключается. Тангенциальный ввод газа в центральную камеру обеспечивает стабилизацию дуги по оси камеры [1, 2].

В настоящее время разрабатывается целый ряд технологических плазмохимических процессов, в которых в качестве исходного рабочего тела предлагается использовать воду или другие жидкости. Схема на рис. 4 иллюстрирует принцип работы плазмотрона с жидкостной вихревой стабилизацией. Тангенциальный ввод жидкости и слив ее вблизи оси создают условия для образования устойчивой вихревой воронки в жидкости. Именно в этой воронке в парах жидкости и горит дуга [1].

Электродуговые плазмотроны позволяют получить следующие диапазоны параметров плазменных струй:

- скорость нагретого газа на выходе из дуговых плазмотронов от 10 м/с до нескольких километров в 1 с (в зависимости от расхода плазмообразующего газа, диаметра сопла плазмотрона, мощности в дуге);
- максимальная температура на оси струи – от 10^4 до $5 \cdot 10^4$ К; средне-массовая температура нагретого газа $\sim 10^4$ К при работе на одноатомных газах и $(4-5) \cdot 10^3$ К при работе на двухатомных газах (азот, водород).

1.2. Высокочастотные плазмотроны

Для получения чистых и сверхчистых веществ и материалов применяют так называемые безэлектродные плазмотроны, к которым относятся высокочастотные ВЧ-плазмотроны и сверхвысокочастотные СВЧ-плазмотроны [1]. Условно к первым относят разряды, которые горят на частотах от нескольких сотен килогерц до десятков мегагерц, а ко вторым – зажигаемые на больших частотах – вплоть до миллиметрового диапазона волн (сотни гигагерц).

Особенность работы безэлектродных генераторов низкотемпературной плазмы заключается в том, что плазмообразующий газ во время работы плазмотрона не соприкасается с электродами, а поэтому природа газа не имеет существенного значения. В настоящее время получили распространение плазмотроны:

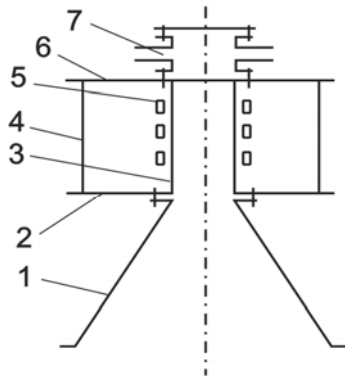
- высокочастотные индукционные (ВЧИ), в которых используется высокочастотный безэлектродный разряд Н-типа;
- высокочастотные емкостные (ВЧЕ), в которых возбуждается высокочастотный разряд Е-типа с внешними электродами;
- высокочастотные факельные (ВЧФ), использующие высокочастотный моноэлектродный разряд;
- сверхвысокочастотные (СВЧ), в которых разряд возбуждается в полых волноводах.

Высокочастотные индукционные плазмотроны. Высокочастотные ВЧИ-плазмотроны обычно работают при атмосферном давлении в диапазоне частот 200 кГц–40 МГц при мощности разряда 0,2–650 кВт и расходе плазмообразующего газа от нуля до 0,3 м³/с.

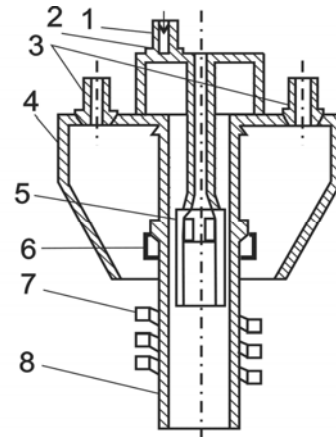
При разработке ВЧ-плазмотрона должны быть решены следующие задачи [1, 2]:

- ввод электромагнитной энергии в разряд с максимальным КПД;
- вывод нагретого газа из ВЧ-плазмотрона с минимальными потерями мощности при обеспечении требуемой надежности конструкции;
- соблюдение инструкций Радиоинспекции, техники безопасности, промышленной санитарии.

ВЧИ-плазмотрон (рис. 5) состоит из разрядной камеры 3, помещенной в индуктор 5.



*Рис. 5. Схема ВЧИ-плазмотрона:
1 – реактор;
2, 6 – торцевые крышки;
3 – разрядная камера;
4 – корпус; 5 – индуктор;
7 – завихритель*



*Рис. 6. Схема ВЧИ-генератора низкотемпературной плазмы с прямоструйной газовой защитой разрядной камеры:
1 – ввод теплозащитного потока; 2 – кожух для формирования внутреннего теплозащитного потока; 3 – штуцер; 4 – кожух для формирования внешнего обдува генератора; 5, 8 – кварцевые трубки; 6 – цанговый зажим; 7 – индуктор*

Эта зона плазмотрона должна быть окружена экранирующим корпусом 4. Разрядная камера 3 крепится в торцевых крышках 2 и 6 корпуса 4. К одной крышке крепится завихритель 7 для ввода плазмообразующего газа в разрядную камеру 3, ко второй крышке – реактор 1. Если учесть, что глубина проникновения электромагнитного поля в металл на частотах 440 кГц и выше составляет доли миллиметра, то толщина стенки и экранирующего корпуса 3 определяется лишь механической прочностью конструкции.

Плазменные струи, генерируемые с помощью ВЧИ-плазмотронов, используют в технологических схемах сравнительно редко. Чаще всего целевой процесс протекает непосредственно в зоне ВЧ-разряда. Рассмотрим различные схемы ВЧИ-генераторов низкотемпературной плазмы.

ВЧИ-плазмотрон с газовой теплозащитой стенок разрядной трубки (рис. 6) представляет собой трубку 8 из прозрачного кварца или другого тугоплавкого огнеупорного диэлектрического материала, один конец которой свободен и помещен в индуктор 7. Другой конец трубки закреплен в специальном держателе, служащем одновременно и газораспределительным устройством. Для теплозащиты трубки по ее внутренней полости создается газовая струя, высокая скорость которой препятствует проникновению термодиффузионных потоков от плазмы к стенке.

Струя создает как бы газовую завесу между плазменным образованием и стенкой. Внутри внешней трубки, несколько выше зоны разряда,

вставляется вторая кварцевая трубка 5. Зазор между этими трубками позволяет сформировать теплозащитную струю и направить ее вдоль внутренней поверхности внешней трубки. Внутренняя трубка делит полный газовый поток на два: теплозащитный и плазмообразующий.

Из всех типов газовой теплозащиты стенок камеры наибольшее распространение получила так называемая вихревая стабилизация плазмы. В этом случае газ подается в цилиндрический кварцевый баллон тангенциально, так что внутри плазмотрона он движется вдоль стенок по спирали. В основе работы такого плазмотрона лежит принцип центрифуги: холодный – тяжелый – газ отбрасывается к стенкам, а более легкий – нагретый – остается в центральной зоне, образуя сгусток плазмы. В зоне индуктора локализуется ярко светящийся шар, температура газа в котором может составлять 10 000–20 000 К при высокой степени ионизации. Ниже этой области находится значительно менее светящаяся зона факела плазмы. При многочасовой работе кварцевая камера такого плазмотрона нагревается не выше 70–100 °С.

В настоящее время широкое распространение получил высокочастотный плазмотрон с водяным охлаждением стенок разрядной камеры. Преимущество применения безэлектродного высокочастотного разряда с кварцевой разрядной камерой состоит в том, что появляется возможность визуального наблюдения за работой плазмотрона. Разрядная кварцевая камера ВЧИ-плазменной установки используется, в частности, при получении пигментной двуокиси титана индукционно-атомарным способом [1]. При мощности 125–195 кВт диаметр кварцевой трубы составляет 0,1–0,4 м. Разрядная камера 1 ВЧИ-плазмотрона (рис. 7) через горелочное устройство 2 соединена с реактором 3 [2].

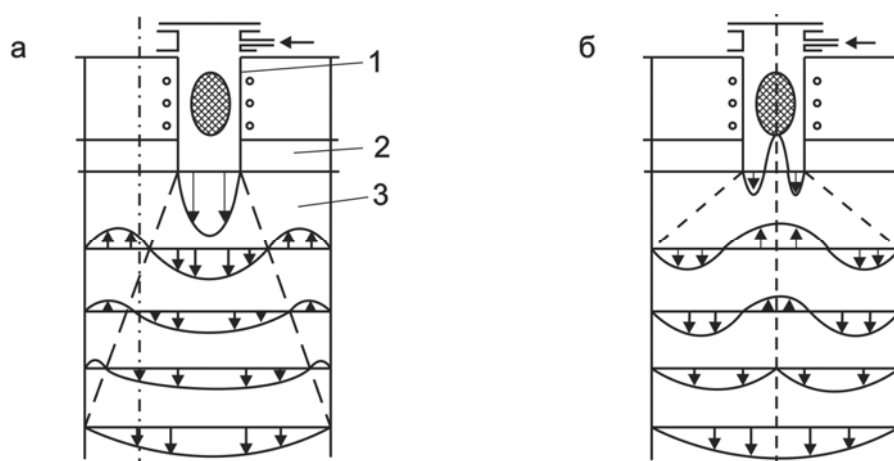


Рис. 7. Схема истечения плазменной струи кислорода из ВЧИ-плазмотрона в реактор без встречного вихревого потока (а) и с ним (б): 1 – разрядная камера; 2 – горелочное устройство; 3 – реактор

Диаметр реактора в 3–4 раза превышает диаметр выходного сопла разрядной камеры.

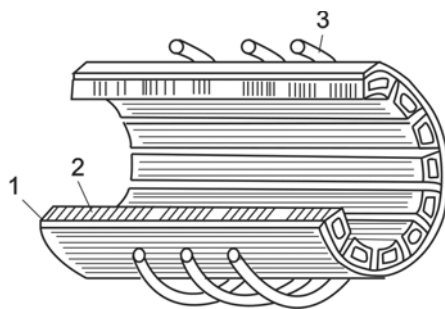
Различают режимы истечения плазменной струи без встречного потока и с ним [1]. Экспериментально установлено, что встречный вихревой поток возникает в закрученной плазменной струе, если тангенциальная составляющая скорости потока в 5 раз превышает его осевую составляющую.

Режим истечения существенно влияет на характер радиального распределения температуры в реакторе и на качество целевого продукта – пигментной двуокиси титана. Установлено, что при осевом истечении плазменной струи (рис. 7, *a*), т. е. без встречного вихревого потока, температура в реакторе распределяется неравномерно. Значительную часть объема реактора занимает зона с температурой 600–800 °С. Именно здесь получается пигментная двуокись титана низкого качества.

При истечении плазменной струи со встречным вихревым потоком (рис. 7, *б*) температурный профиль в реакторе выравнивается: температура превышает 1100 °С; по всему реактору образуется пигментная двуокись титана высокого качества.

Следует отметить, что кварцевые разрядные камеры обеспечивают высокий КПД ВЧИ-плазмотронов. Суммарные потери мощности в разрядной камере могут составлять 4–5 % мощности ВЧИ-разряда при среднемассовой температуре воздушной плазменной струи на выходе плазмотрона 6 000 К.

Находят применение водоохлаждаемые металлические трубки или секции. Если поместить в индуктор полый металлический цилиндр, толщина стенки которого заведомо больше глубины проникновения электромагнитного поля в металл, то цилиндр будет поглощать всю электрическую энергию и внутри него поля практически не будет. Однако если в этом цилиндре сделать хотя бы один продольный сквозной разрез, то электромагнитная энергия свободно проникает внутрь. Поле возбуждает внутри цилиндра индукционный разряд. Интенсивное водяное охлаждение стенок цилиндра обеспечивает надежную стабильную работу таких устройств с разрядами мощностью в несколько десятков и сотен киловатт. Металлические камеры представляют собой набор круглых или профилированных трубок, охлаждаемых водой и расположенных по образующей цилиндра, ось которого совпадает с осью индуктора (рис. 8).



*Рис. 8. Схема ВЧИ-генератора низкотемпературной плазмы с металлической разрядной водоохлаждаемой камерой:
1 – кварцевая трубка; 2 – медные водоохлаждаемые трубки; 3 – индуктор*

Кварц можно исключить вообще, если продольные щели металлической разрядной камеры герметизировать тугоплавкими диэлектрическими прокладками, препятствующими замыканию токов между отдельными секциями цилиндра камеры плазмотрона. На омический нагрев стенок камеры индукционным током расходуется 5–7 % мощности ВЧИ-разряда. Общие потери в разрядной камере составляют от 30 до 50 % мощности ВЧИ-разряда [1, 2].

Помимо обычной конструкции ВЧИ-плазмотрона (рис. 9), перспективной может оказаться схема с последовательно горящими ВЧИ-разрядами в одной удлиненной разрядной камере (рис. 9, а).

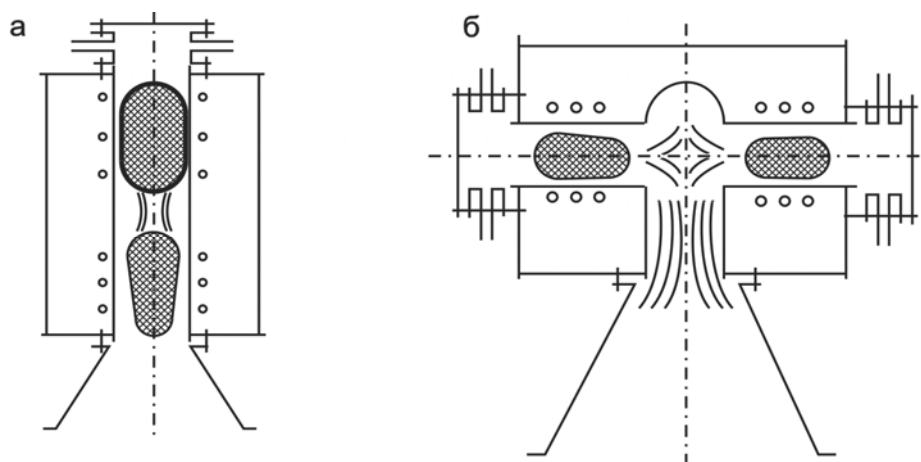


Рис. 9. Схемы ВЧИ-плазмотронов с последовательными разрядами (а) и со встречными плазменными струями (б)

Напряжение на индукторы может подаваться как от одного, так и от нескольких ВЧ-генераторов. В последнем случае возможна работа ВЧИ-плазмотрона при разных рабочих частотах ВЧ-генераторов.

С целью улучшения условий теплообмена в ВЧИ-плазмотроне могут быть использованы ВЧИ-разряды со встречно-направленными плазменными струями (рис. 9, б).

Преимущество высокочастотных плазмотронов по сравнению с электродуговыми заключается в чистоте плазменного образования, высокой стабильности параметров разряда, практически неограниченной длительности непрерывной работы, возможности использования реакционноспособных газов в качестве плазмообразующих.

Высокочастотные емкостные (ВЧЕ) плазмотроны

ВЧЕ-плазмотроны, использующие разряд Е-типа, характеризуются следующими свойствами, представляющими интерес для плазмохимической технологии [1]:

- высокая напряженность электрического поля в зоне разряда;
- низкий уровень интегрального излучения;
- небольшая минимальная мощность, необходимая для поддержания разряда.

Емкостной разряд возбуждается в сосредоточенной емкости, которая включена в высокочастотный контур генератора. Токи, протекающие через плазменный объем, замыкаются на стенки разрядной камеры в виде токов смещения. Наиболее простым емкостным высокочастотным плазмотроном с продольным продувом плазмообразующего газа является конструкция с тремя внешними электродами (рис. 10).

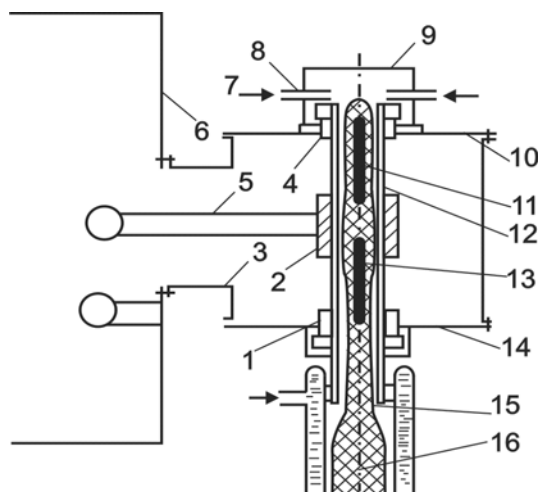


Рис. 10. Схема ВЧЕ-плазмотрона с тремя внешними электродами:

- 1 – заземленные электроды; 2 – центральный электрод; 3 – экранирующий корпус;
 5 – шина; 6 – корпус ВЧ-генератора; 7 – ввод плазмообразующего газа; 8 – штуцер;
 9 – завихритель; 10, 14 – торцевые крышки; 11, 13 – высокочастотные дуги;
 12 – разрядная камера; 15 – выходное отверстие; 16 – плазменная струя

Центральный электрод 2, находящийся под высоким напряжением, располагается в экранирующем корпусе 3. Электроды 1 и 4 заземлены и конструктивно выполнены совместно с торцевыми крышками 10 и 14 корпуса 3. Расстояние между центральным электродом и заземленными электродами составляет 0,0735 м. Внутренний диаметр всех электродов $7 \cdot 10^{-2}$ м. Корпус 3 соединен фидером с корпусом 6 ВЧ-генератора.

Электрод 2 шиной 5 соединен с высоковольтным элементом колебательного контура ВЧ-генератора. Разрядная камера 12 изготовлена из кварцевой трубы. Плазмообразующий газ 7 вводится в разрядную камеру через штуцеры 8, расположенные тангенциально в завихрителе 9.

Плазменная струя 16 истекает из выходного отверстия 15 разрядной камеры. Внутри разрядной камеры одновременно существует две высокочастотные дуги 11 и 13. Возбуждение ВЧЕ-разряда в воздухе и кислороде производится заземленным металлическим стержнем, вводимым в зону высоковольтного электрода 2 разрядной камеры 12. В атмосфере гелия происходит самовозбуждение ВЧЕ-разряда при ВЧ-напряжении, равном 3 кВ. Условия передачи энергии в разряд непрерывно улучшаются при повышении частоты и увеличении площади электродов. Установлено, что мощность ВЧЕ-плазмотрона может быть повышена за счет увеличения диаметра разрядной камеры, расстояния между электродами и напряжения на электродах. Мощность ВЧЕ-плазмотрона можно наращивать за счет увеличения длины ВЧЕ-дуго при неизменном напряжении на электродах. Для этого в одной разрядной камере зажигается несколько последовательно горящих ВЧЕ-разрядов. Расчеты подтверждают возможность создания ВЧЕ-плазмотронов мощностью 100 и 1000 кВт [1].

В зависимости от режима ВЧ-генератора и конструкции ВЧЕ-плазмотрона КПД плазмотронов может изменяться в пределах от 30 до 60 %.

Высокочастотные факельные плазмотроны. Существует еще один тип высокочастотного электрического разряда – высокочастотный факельный разряд [7, 8]. Если для существования высокочастотного емкостного разряда (рис. 22) необходимо не менее двух электродов, то для горения высокочастотного факельного разряда достаточно одного электрода для подвода высокочастотной энергии от источника питания. С использованием высокочастотного факельного разряда разработан целый ряд высокочастотных факельных плазмотронов различного назначения.

На рис. 11 представлен высокочастотный факельный плазмотрон с плазмохимическим реактором для проведения плазмохимических процессов во взвешенном слое, например, вскрытия рудных концентратов.

Плазмохимический процесс вскрытия циркона ($ZrSiO_4$) протекает в плазмохимическом реакторе в воздушной плазме высокочастотного факельного разряда с получением продуктов как в газообразной, так и в конденсированной фазе по следующей схеме:



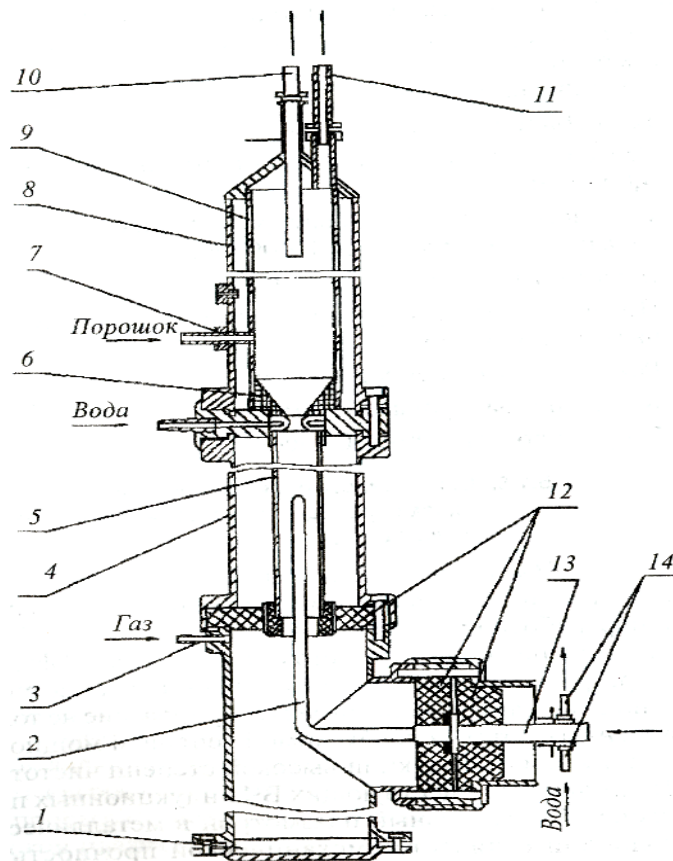


Рис. 11. Плазмохимический реактор на базе высокочастотного факельного плазмотрона для проведения плазмохимических процессов во взвешенном слое:

- 1 – сборник твердых отходов; 2 – водоохлаждаемый медный электрод;
 3 – ввод плазмообразующего газа; 4 – корпус плазмотрона;
 5 – кварцевая разрядная камера; 6 – сопло; 7 – ввод исходного сырья;
 8 – водоохлаждаемый корпус реактора с теплозащитной кварцевой трубой 9;
 10 – питатель; 11 – отвод газов из реактора; 12 – электроизолирующие фторпластовые уплотнители; 13 – токоподводящий фидер

Высокочастотный факельный плазмотрон генерирует плазменный поток, который создает взвешенный слой сыпучего материала в реакционной зоне и обеспечивает эффективный нагрев твердых частиц.

Высокочастотный разряд формируется в кварцевой трубе 5 с водоохлаждаемого электрода 2. Охлаждение электрода осуществляется через штуцеры 14. С целью обеспечения механической прочности корпус 4 плазмотрона изготавливается из металла. Кварцевая труба 5 играет роль тугоплавкой изолирующей насадки для формирования плазменного потока газового теплоносителя, который вводится в разрядное пространство через штуцер 3. Электрод изолирован от заземляемого корпуса тefлоновыми пластинами 12, которые выполняют и роль уплотнений. Передача энергии от ВЧ-генератора осуществляется по фидеру 13. При формировании взвешенного слоя в реакторе часть сыпучего материала попадает в плазмотрон.

Для приема твердых отходов служит сборник 1. Плазмохимические процессы переработки сыпучих материалов протекают энергии от ВЧ-генератора осуществляется по фидеру 13. При формировании взвешенного слоя в реакторе часть сыпучего материала попадает в плазмотрон. Для приема твердых отходов служит сборник 1. Плазмохимические процессы переработки сыпучих материалов протекают в реакционной зоне в условиях взвешенного слоя, сформированного плазменным потоком. Корпус реактора 8 защищен от перегрева кварцевой трубой 9. Подача и разгрузка твердой фазы в реакторе производится через питатель 10 или 7, отвод газов от реактора осуществляется через штуцер 11. Сменная графитовая насадка 6 позволяет изменять угол раскрытия конуса реактора и отношение диаметров его цилиндрической части и входного отверстия. Преимущества высокочастотного факельного плазмотрона для проведения плазмохимических процессов во взвешенном слое состоят в том, что формирование взвешенного слоя сыпучего материала в нем производится плазменной струей, являющейся одновременно высокоинтенсивным источником тепла.

Технические данные

- Потребляемая мощность – 10–15 кВт;
- Расход газа (инертного, реагента или их смеси) – $0,24 \div 4,0 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- Среднемассовая температура плазменной струи – $1500 \div 4000 \text{ К}$;
- Высота взвешенного слоя – $0,2 \div 0,3 \text{ м}$;
- Режим работы – непрерывный;
- КПД плазмотрона – $55 \div 70 \%$;
- Источник питания ($P_{\text{кол}} = 25 \text{ кВт}$, $f_{\text{раб}} = 13,56 \text{ МГц}$) – ВЧГЗ-25/13.

1.3. Сверхвысокочастотные плазмотроны

Наложение внешнего переменного поля существенно меняет характер движения заряженных частиц. Последние совершают колебания, накладывающиеся на беспорядочное тепловое движение. Амплитуда колебаний уменьшается с ростом частоты поля. Диапазон СВЧ-частот характеризуется тем, что амплитуда колебаний самых легких заряженных частиц – электронов – много меньше размеров разрядного объема. При этом основная масса электронов не достигает стенок. Смещение ионов и энергия, которую они получают в электромагнитном поле, значительно меньше соответствующих величин для электронов. Малая амплитуда смещения электронов приводит к тому, что процессы на электродах и стенках практической роли не играют и не влияют на режим разряда.

Физика безэлектродного СВЧ-разряда близка к физике ВЧ-разряда. Однако переход на более высокие частоты приводит к резкому увеличению потерь электромагнитной энергии в плазме, что позволяет эффективно передавать энергию в плазму уже при температуре газа $3500\text{--}4000 \text{ К}$ [1, 2].

СВЧ-плазмотрон представляет собой волноводно-резонаторное устройство в виде полой металлической камеры, геометрические размеры которой определяются электродинамическими условиями. Распространение СВЧ-электромагнитных колебаний по металлическим волноводам позволяет сформировать плазменное образование, которое изолируется от стенок либо с помощью газовой стабилизации, либо с помощью создания определенного распределения электрического поля по объему.

Техника СВЧ-диапазона позволяет создавать разрядные устройства, обеспечивающие независимость мощности и частоты генерируемых источником колебаний от параметров плазмы. Выбирая определенный тип электромагнитной волны, характеризуемой определенным распределением полей по объему, можно создать плазмотрон, КПД которого мало зависит от изменения температуры и объема плазмы.

Важно, что при использовании больших импульсных СВЧ-мощностей можно получить **неравновесную** плазму.

Температура плазмы может меняться в широких пределах и зависит от диаметра шнура, расхода газа, мощности и конструкции плазмотрона. Возможность регулировки температуры газа позволяет выбирать оптимальную для данного технологического процесса температуру и избежать лишних энергозатрат. СВЧ-плазмотрон может быть условно разделен на четыре узла:

- металлическую разрядную камеру, обеспечивающую ввод энергии в плазму;
- устройство возбуждения электромагнитной волны;
- устройство формирования газового потока;
- технологическую часть.

Конструкцию СВЧ-плазмотрона выбирают из условия хорошего согласования его с генератором, причем согласование должно быть обеспечено как до, так и после зажигания разряда. Это условие совместно с условием получения высокой удельной мощности в плазме определяет тип возбужденной волны [1].

Если разрядная камера представляет собой цилиндрический волновод, то указанным условиям удовлетворяют волны типа H_{11} , E_{01} , H_{01} (символы H и E указывают на наличие в волне магнитной или электрической продольной составляющей, индексы при них характеризуют периодичность поперечных составляющих поля по азимутальному углу и радиусу).

На рис. 12 представлена типичная схема коаксиального плазмотрона, в котором разряд возбуждается на волне, близкой к ТЕМ (ТЕМ – поперечная электромагнитная волна).

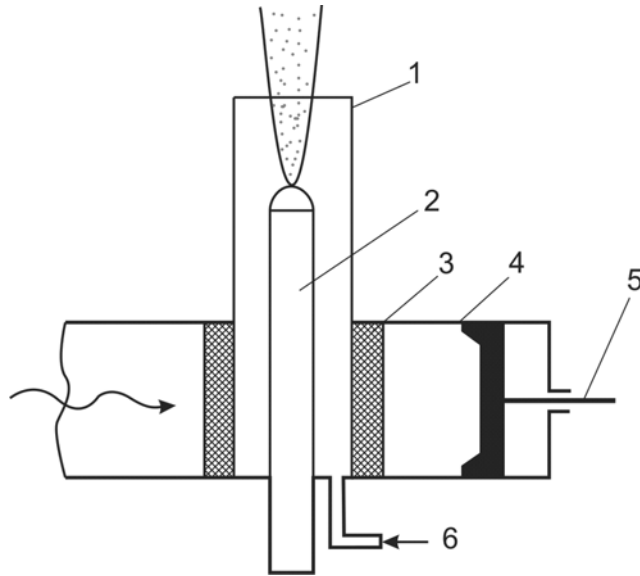


Рис. 12. Схема коаксиального СВЧ-плазмоторна:
 1 – наружный проводник коаксиальной передающей линии;
 2 – центральный проводник; 3 – диэлектрическое окно ввода энергии;
 4 – прямоугольный волновод; 5 – поршень; 6 – отверстие для ввода газа

Плазмоторн состоит из прямоугольного волновода 4, по которому подводится энергия, охлаждаемого центрального 2 и наружного 1 проводников коаксиальной передающей линии, диэлектрического окна ввода энергии 3 и элемента подстройки – поршня 5. Газ вводится через отверстия 6 и образует поток, параллельный оси. Описанный плазмоторн может быть использован для спектральных исследований и для проведения технологических процессов, требующих высокой чистоты.

Простейшая схема СВЧ-плазмоторна волноводной конструкции представлена на рис. 13, а.

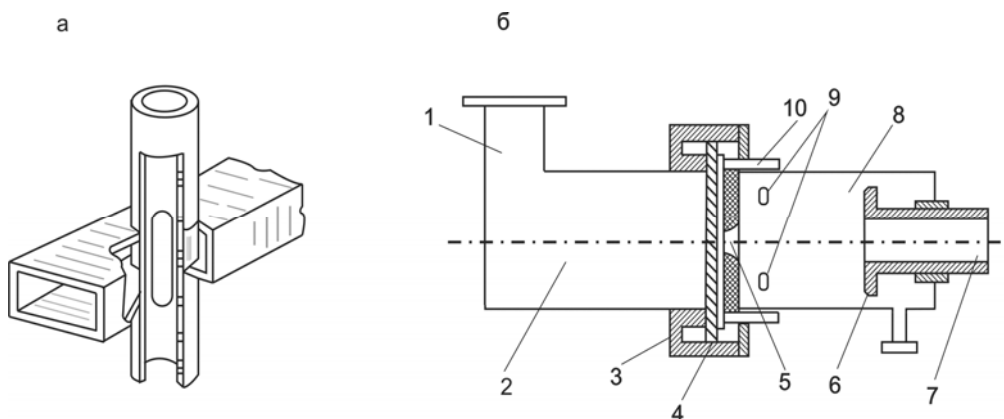


Рис. 13. Схемы СВЧ-плазмоторнов на волнах типа H_{10} (а) и E_{10} (б):
 1 – волновод прямоугольного сечения; 2 – круглый волновод; 3 – дроссельный фланец;
 4 – тefлоновое окно; 5 – отверстие; 6 – поршень; 7 – сопло; 8 – разрядная камера;
 9 – патрубок для ввода рабочего газа; 10 – патрубок для поддува

Разряд возбуждается внутри диэлектрической (кварцевой) трубки, расположенной в центре сечения волновода вдоль силовых линий электрического поля волны H_{10} . Такая конструкция СВЧ-плазмотрона нашла наибольшее распространение. Например, при вихревой стабилизации минимальная мощность, необходимая для поддержания разряда на воздухе, составляет 400 Вт. Энергия подводится по волноводу сечением 72×34 мм, при этом диаметр плазменного стержня равен ~ 15 мм и слабо зависит от изменения мощности в пределах от 400 Вт до 5 кВт, КПД плазмотрона близок к 95 %.

Следует отметить, что изменение мощности в плазме в 2 раза приводит к изменению температуры газа на ~ 4 %, так как последняя зависит только от диаметра плазменного образования. СВЧ-плазмотрон на волне H_{10} не может быть использован для нагрева газа выше 5000–6000 К. Для получения более высоких температур газа может быть использована конструкция СВЧ-плазмотрона, работающего на волне E_{01} .

Принципиальная схема разрядного устройства на волне типа E_{10} показана на рис. 13, б. Конструкция удобна для работы и при высоком, и при низком давлении газа. Расчеты показывают, что при возбуждении плазмотрона волной E_{01} удельная вкладываемая мощность быстро падает с ростом температуры. Высокий коэффициент передачи энергии сохраняется до очень высоких температур [2].

Данная конструкция обеспечивает получение безэлектродного разряда в металлической трубке без диэлектрической трубки. Через стандартный волновод прямоугольного сечения 1, сочлененный с круглым волноводом 2 так, что широкая стенка перпендикулярна оси круглого волновода, в трубе 2 возбуждается волна E_{01} . Разрядная камера 8 соединяется с трубой 2 при помощи дроссельного фланца 3. Тефлоновое или керамическое окно 4 отделяет трубу 2 от разрядной камеры 8. Коротко замыкающий поршень 6 служит для регулировки положения зоны разряда. Рабочий газ вводится в разрядную камеру через патрубки 9, обеспечивающие тангенциальный ввод газа. Для изоляции плазменного образования от тефлонового окна его конструкция обеспечивает осевой поддув через отверстие 5 в тефлоне, к которому газ подводится через патрубки 10. Нагретый газ выходит через сопло 7. Сопло охлаждается водой. При вкладывании в разряд СВЧ-мощности 10 кВт получена температура газа 8000 К.

1.4. Методы измерения параметров плазменных струй

Из существующих немногочисленных методов измерения температуры газа наиболее распространен и хорошо разработан метод, основанный на измерении доплеровского уширения линий [6]. Однако его трудно применять при высокой плотности и температуре плазмы из-за сложности полу-

чения достаточного разрешения, так как на доплеровское уширение накладывается уширение, обусловленное эффектом Штарка, а при низких температурах – из-за малости эффекта. Другие методы определения температуры тяжелых частиц имеют ограниченное применение. Так, метод, основанный на измерении скорости звука, применим только при очень малой степени ионизации и обладает недостаточным разрешением, а метод, использующий рассеяние монохроматического излучения лазера, требует больших размеров плазмы и результаты зависят от температуры электронов.

Измерение температуры плазмы по ее энтальпии. Наиболее удобен и оперативен метод определения температуры газа по его энтальпии, отличающийся от других простотой и возможностью проводить локальные измерения. Впервые для плазмы этот метод был применен Греем [6]. Определение энтальпии основано на измерении теплового потока, воспринимаемого датчиком при отборе ионизованного газа через внутренний капилляр (рис. 14, а).

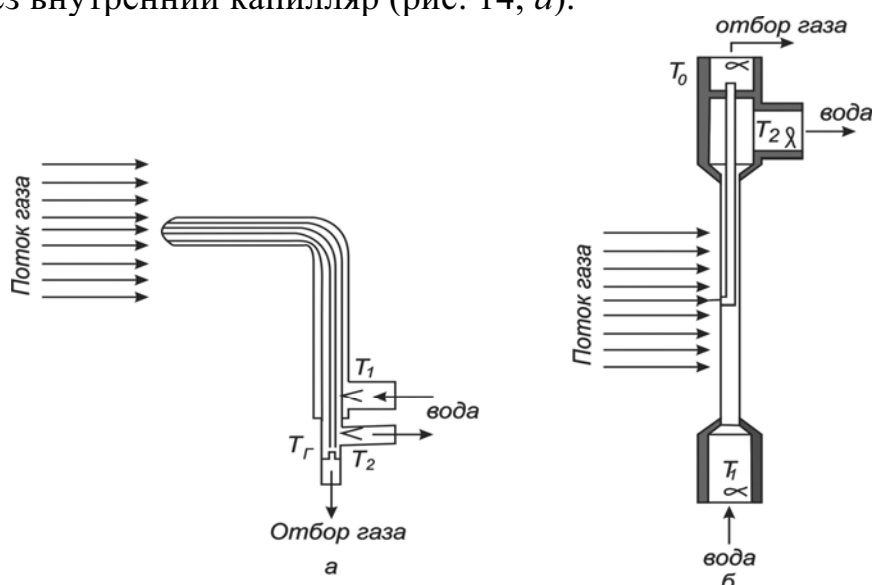


Рис. 14. Схема энтальпийных датчиков:
а – по данным Грея; б – с повышенной чувствительностью

Зная расход газа через капилляр G_r и температуру газа на выходе из датчика T_{0r} , можно определить энтальпию плазмы

$$H = (Q / G_r) + H_0,$$

где Q – тепловой поток, полученный датчиком при отборе газа; H_0 – энтальпия газа, соответствующая температуре T_0 .

Конструкция датчика (рис. 14, а) состоит из коаксиальных тонкостенных трубок, позволяющих охлаждать датчик и отбирать газ в передней критической точке продольно обтекаемого цилиндра.

Энтальпийный датчик устанавливался перпендикулярно потоку так, чтобы отверстие датчика, через которое отбирается газ, было направлено навстречу движению газа и находилось на передней критической линии цилиндра (рис. 15).

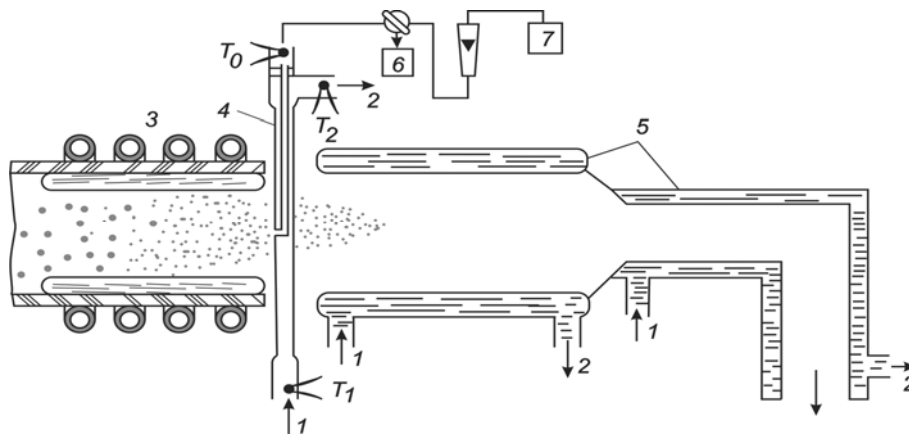


Рис. 15. Схема измерения энтальпии плазмы:

1 и 2 – вход и выход охлаждающей воды в калориметре, соответственно;
 3 – высокочастотная горелка; 4 – энтальпийный датчик; 5 – калориметр;
 6 – датчик; 7 – откачивающая система

Датчик центрировался относительно оси струи по темному пространству вблизи отверстия, образуемому при пропускании через внутренний капилляр холодного воздуха. Газ отбирается через датчик форвакуумным насосом, который соединялся с регистрирующим ротаметром через предварительно откачиваемую колбу. Данный датчик позволяет определять и **динамический** напор струи плазмы.

При измерении температуры газа в плазме с помощью энтальпийного датчика очень важна его чувствительность. В соответствии с методом измерения энтальпии за чувствительность датчика – принимается отношение теплового потока, полученного за счет протекания горячего газа через капилляр, к полному тепловому потоку, полученному датчиком в плазменном потоке: $\sigma = (\Delta T_f - \Delta T_n) / \Delta T_f$, где ΔT_f и ΔT_n – увеличение температуры охлаждающей воды с отбором и без отбора газа соответственно. При рассмотрении чувствительности, исходя из условий теплоотдачи между плазмой и стенкой датчика, Грей [6] предположил наличие ламинарного течения снаружи датчика и внутри капилляра. Так как параметры плазмы вдоль датчика изменяются, уравнения, описывающие теплообмен, нелинейны. Грей, вводя эффективную температуру и усредняя параметры плазмы по длине датчика, получил среднее значение чувствительности, которое затем сравнивал с экспериментальными значениями. Хорошего совпадения не наблюдалось.

Однако точное значение чувствительности не всегда требуется, более важна максимальная чувствительность, которая позволяет определить пределы применимости энтальпийного датчика. Максимальная чувствительность достигается, когда отбираемый газ полностью отдает свое тепло, охлаждаясь в капилляре до температуры стенки. Массовая скорость газа, проходящего через датчик, не должна превышать массовой

скорости течения плазмы, иначе структура потока будет нарушена. Формулу для вычисления максимальной чувствительности энтальпийного датчика можно представить в виде

$$\sigma_{\max} = H\rho v S_K / Q_f,$$

где ρv – массовый расход отбираемого газа (ρ – плотность газа; v – скорость его в трубке); S_K – площадь поперечного сечения входного отверстия для отбора газа; Q_f – полный тепловой поток, получаемый датчиком.

На рис. 16 представлены расчетные зависимости максимальной чувствительности датчика от температуры при разных фиксированных скоростях течения аргонной плазмы.

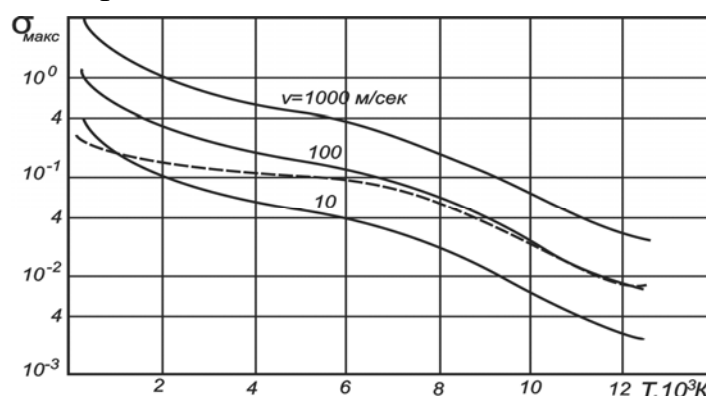


Рис. 16. Зависимость максимальной чувствительности энтальпийного датчика от температуры плазмы аргона ($d = 5$ мм, $l = 10$ мм):
 ----- $v = v_0 T/T_a$ (при $\Gamma_0 = 10^3$ K, $v = 10$ м/сек)

Полный тепловой поток Q_f вычислялся из условий теплообмена датчика с потоком плазмы по критериальной зависимости

$$Q_f = Q_n + H\rho v S_k,$$

где

$$Q_n = 0,5 \frac{\lambda}{d} \text{Re}^{0,5} \text{Pr}^{0,4} \left[\frac{(\rho\mu)_{nz}}{(\rho\mu)_{cm}} \right]^{0,2} \cdot \left\{ 1 + \text{Le}_{\text{амб}}^{0,52} \frac{H_i}{H} \right\} \frac{\Delta H}{c_p} \pi dl$$

тепловой поток на датчик без отсоса газа; λ – коэффициент теплопроводности; ρ – плотность; μ – вязкость; c_p – теплоемкость; H_i – энтальпия ионизации; ΔH – энтальпийный напор; $\text{Le}_{\text{амб}}$ – критерий Льюиса–Семенова, учитывающий только амбиполярную диффузию.

Индексы «пл» и «ст» относят свойства газа к температуре плазмы и стенки соответственно: d и l – диаметр и длина поверхности датчика, находящейся в плазме. Расчет производился на единицу длины $l = 1,0$ см для $d = 0,5$ см. Диаметр капилляра считался равным 1,0 мм. В соответствии с рис. 16 чувствительность датчика с увеличением температуры падает, а с увеличением скорости течения плазмы растет. Пунктирная кривая вычислена для условий, когда скорость течения прямо пропорциональна температуре плазмы. Измерения более точны в области низких температур и высо-

ких скоростей плазмы. В соответствии с работой [6] при переходе к молекулярному газу, например к кислороду, чувствительность датчика возрастает. Учитывая рассмотренную чувствительность энтальпийного датчика и погрешности определения теплового потока при отборе газа через капилляр $\pm 5\%$, градуировки расходомера $\pm 3\%$, расчета энтальпии в зависимости от температуры $\pm 2\%$, можно считать, что погрешность определения температуры составляет $\pm 10\%$. При отсутствии в плазме термодинамического равновесия точность определения температуры уменьшается, но погрешность при этом не превышает $\pm 20\%$. Измерение температуры тяжелых частиц плазмы по теплоотдаче к поперечно обтекаемому цилиндру.

В последнее время развивается метод, основанный на измерении теплоотдачи от плазмы к вносимым телам [6]. Критериальная зависимость позволяет установить связь между плотностью теплового потока q , скоростью течения плазмы или динамическим напором и температурой. Обычно тепловой поток измеряют с помощью цилиндрического калориметрического датчика, а скорость течения плазмы – по измерениям динамического напора. Критериальная зависимость используется в следующем виде:

$$\frac{q}{\sqrt[4]{p}} = 0,6 \text{Pr}^{0,4} \frac{\lambda \rho^{0,25}}{\sqrt{d\mu}} \left[\frac{(\rho\mu)_{nl}}{(\rho\mu)_{cm}} \right]^{0,2} \left[1 + (Le^{0,52} - 1) \frac{H_d}{H} \right] \frac{\Delta H}{c_p},$$

где p – динамический напор, H_d – энтальпия диссоциации.

В правой части все параметры зависят только от температуры и, следовательно, величину $q/\sqrt[4]{p}$ можно вычислить и сопоставить с экспериментальными значениями. Из этого сопоставления и определяется температура плазмы. Точность определения температуры плазмы зависит от правильности выбора критериальной зависимости, точности определения условий теплообмена, погрешности определения теплофизических характеристик плазмы и погрешности измерения теплового потока и скоростного напора плазменной струи. Приведенная критериальная зависимость подтверждена экспериментально с погрешностью $\pm 25\%$. Погрешность вычисления температуры по тепловому потоку и скорости течения плазмы составляет $\pm 10\%$ в области температур, где имеет место ионизация или диссоциация газа.

Измерение тепловых потоков. Существующие методы измерения тепловых потоков плазмы по способам регистрации делятся на стационарные и нестационарные [5, 6].

Стационарные методы основаны на измерении разности температуры охлаждающей воды, протекающей через исследуемую модель, помещенную в поток плазмы; нестационарные – на измерении зависимости температуры датчика во времени.

Нестационарные методы. Из нестационарных методов наиболее распространен метод измерения теплового потока с помощью датчика, представляющего собой металлическую пластину, покрытую с одной сто-

роны слоем теплоизоляции бесконечной толщины. Нестационарные методы определения тепловых потоков классифицируются по толщине металлической пластины и способу измерения ее температуры во времени.

Стационарные методы измерения тепловых потоков (методы охлаждаемого калориметра). Имеется три стационарных метода измерения тепловых потоков, различающихся типами охлаждаемых калориметров: метод точечного калориметра, измеряющего локальные значения теплового потока, усредненные по площади датчика; метод линейного (цилиндрического) калориметра, измеряющего тепловой поток на линии, перпендикулярной оси потока, и метод поверхностного калориметра, измеряющего тепловой поток к плоскости.

Метод линейного цилиндрического калориметра. Исследование радиального распределения плотности теплового потока $q(r)$ можно производить с помощью цилиндрического калориметрического датчика путем перемещения его в плоскости, расположенной нормально к потоку. В работе [6] для измерений использован медный охлаждаемый водой капилляр диаметром 1,35 мм. Измеренное распределение теплового потока $q(x)$, где x – координата, перпендикулярная оси потока, преобразовывается в радиальное распределение $q(r)$ точно таким же образом, как и радиальное распределение интенсивности излучения по Абелю [6]. При этом вводилась нормировка $N = (n/r)(1/2\pi R)$, где n – число зон, используемых в пересчете; r – радиус струи плазмы; R – радиус датчика.

Измерения скорости течения плазмы. Измерение скорости течения газов с очень высокой температурой – сложная и трудоемкая задача. Методов измерения мало и многие из них не обладают достаточной точностью и разрешением, например методы, основанные на измерении реакции струи плазмы или скорости движения ионизационной метки [5, 6].

Метод измерения скорости течения плазмы трубкой полного напора. Этот метод наиболее распространен при измерении скорости течения газов при низких температурах [6]. В последнее время его используют для измерения скорости течения плазмы в открытых струях и каналовых дугах. Применяют водоохлаждаемые трубки полного напора, стационарно вносимые в определенную область плазменной струи и неохлаждаемые трубки, быстро проносимые сквозь плазменный сгусток. Давление в передней критической точке тела, внесенного в поток, определяют соотношением

$$p = p_0 + (\rho v^2 / 2), \quad (36)$$

где p и p_0 – полное и статическое давление, соответственно; ρ – плотность плазмы; v – скорость ее течения.

Если плотность плазмы известна, то из измерений скоростного напора можно вычислить скорость течения плазмы. Насадки, используемые для измерений при нестационарном методе регистрации, приведены на рис. 17.

Для измерения полного напора применяют насадки двух конструкций: по типу трубки Пито (рис. 17, а) и цилиндрическая насадка с измерительным отверстием на боковой поверхности цилиндра (рис. 17, б). По точности измерений данные насадки идентичны, но вторая конструкция насадки позволяет измерять давление через узкую щель каналовой дуги.

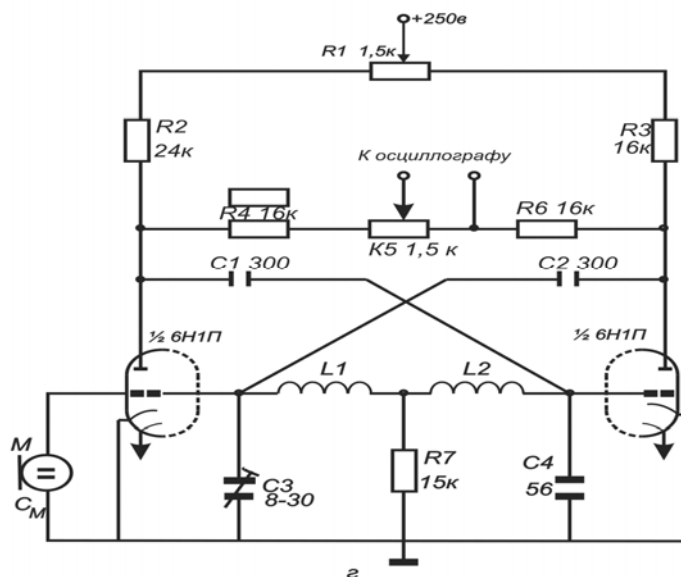
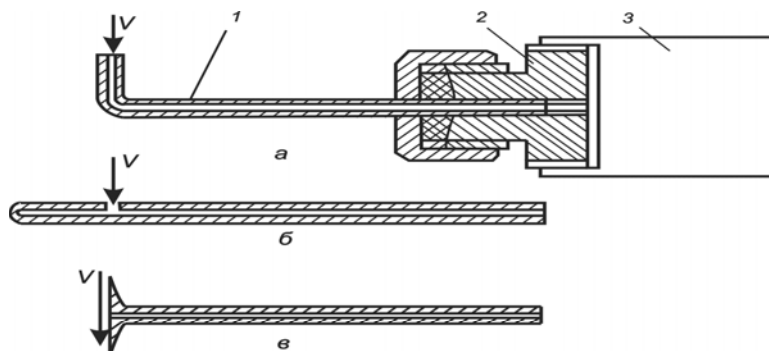
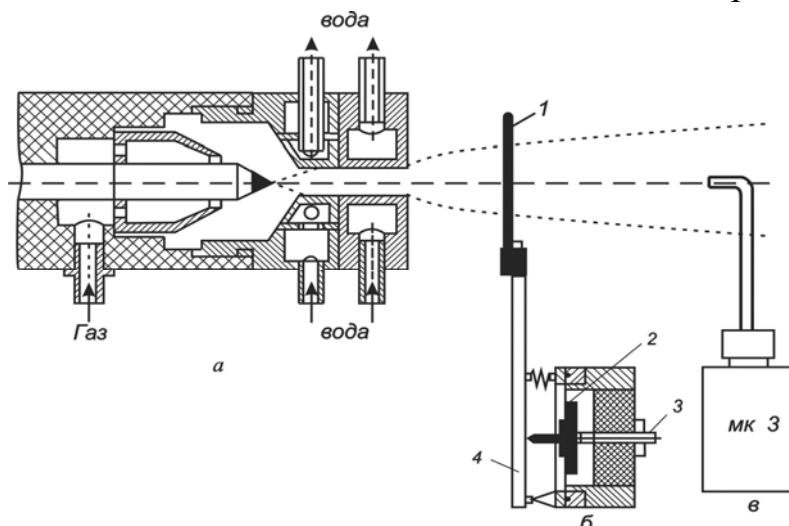


Рис. 17. Измерительные насадки полного (а, б) и статического (в) давлений и схема двухтактного генератора (г):
1 – насадка; 2 – переходная втулка; 3 – микрофон

Для измерения статического давления использовалась дисковая насадка (шайба Сера, рис. 17, в), которая устанавливалась в потоке так, чтобы плоскость диска была параллельна направлению скорости.

Для регистрации давления в нестационарном случае использовался конденсаторный микрофон МК-5, включенный в плечо моста (рис. 17, г), собранного по схеме двухтактного генератора. Колебательный контур генератора, состоящий из последовательно соединенных индуктивностей L_1 , L_2 и емкостей микрофона C_M , C_3 и C_4 , включен между сетками триодов. Внутренние сопротивления триодов и сопротивление $R1$ в анодной цепи образуют мост, в диагональ которого включен осциллограф. При отсутствии сигнала давления оба контура настроены на одну частоту (настройка производится емкостью C_3).

Измерение скорости течения плазмы по реакции поперечно обтекаемого цилиндра. Этот метод аналогичен методу измерения скорости с использованием плохо обтекаемого тела (диска). Суть метода заключается в следующем: тугоплавкий цилиндр помещают перпендикулярно к потоку плазмы и по реакции, которую испытывает цилиндр, определяют силу или давление, действующее на него. Зная давление p , можно вычислить скорость течения плазмы из выражения $p = C_d (\rho v^2 / 2)$. Коэффициент C_d зависит от условий обтекания цилиндра. Непосредственные измерения C_d в высокотемпературных потоках отсутствуют. В связи с этим была предпринята попытка провести такие измерения. Для измерений использовался дуговой плазмотрон с внутренним диаметром сопла 7 мм. Для регистрации отклонения цилиндра под действием плазменной струи использовался конденсаторный микрофон, аналогичный по конструкции микрофону МК-5 (рис. 18). Диаметр цилиндра составлял 0,6 мм (вольфрам) или 0,82 мм (кварц). Для придания жесткости и улучшения частотной характеристики цилиндр с микрофоном соединялся с помощью легкого титанового стержня.



*Рис. 18. Схема измерения скорости течения плазмы по реакции поперечно обтекаемого цилиндра:
 а — плазмотрон; б — датчик с цилиндром; в — трубка полного напора;
 1 — поперечно обтекаемый цилиндр; 2 — мембрана;
 3 — неподвижный электрод; 4 — титановый стержень*

Чувствительность датчика меняли изменением расстояния между мембраной и неподвижным электродом. Изменение емкости микрофона регистрировалось с помощью схемы, приведенной на рис. 17, и осциллографа. Датчик тарируется на известном потоке воздуха и путем подвешивания образцовых гирь к цилиндру. Для измерения давления, действующего на поперечно обтекаемый цилиндр, датчик «простреливается» через плазменную струю с помощью маятникового устройства. Полученное поперечное распределение давления пересчитывалось в радиальное по методу Пирса [6]. Скоростной напор плазменной струи измерялся трубкой полного напора.

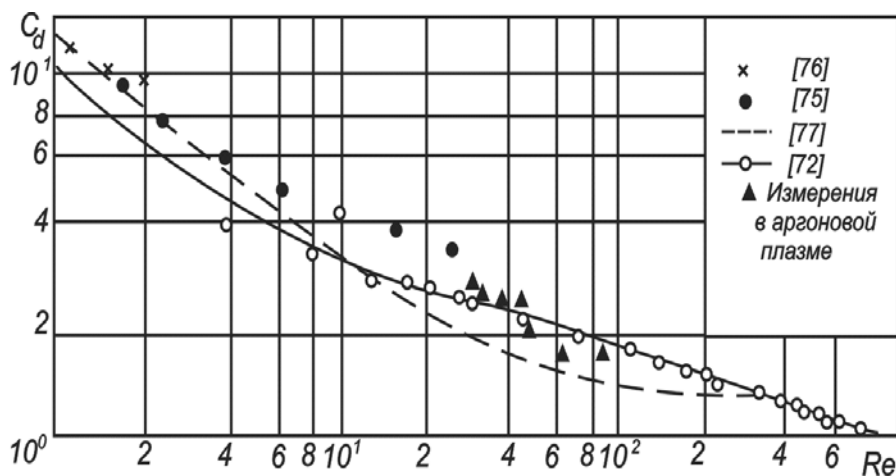


Рис. 19. Зависимость коэффициента лобового сопротивления поперечно обтекаемого цилиндра от числа Re

Сравнивая давление, измеренное обтекаемым цилиндром, и скоростной напор, вычисляли коэффициент лобового сопротивления C_d . При этом следует отметить, что числа Re вычисляли по диаметру цилиндра (рис. 19), а за определяющую температуру, по которой выбирали теплофизические свойства аргона, принимали температуру потока.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое плазма?
2. Назовите основные характеристики плазменной среды?
3. Что такое плазма?
4. Назовите основные характеристики плазменной среды?
5. Требования к промышленно применяемым плазмотронам?
6. Области промышленного применения однокамерных ЭДГ-плазмотронов с вихревой стабилизацией электрической дуги? Их достоинства и недостатки.
7. Области промышленного применения двухкамерных ЭДГ-плазмотронов с вихревой стабилизацией электрической дуги? Их достоинства и недостатки.
8. Способы снижения эрозии электродов у ЭДГ-плазмотронов с вихревой стабилизацией электрической дуги?
9. Области промышленного применения ЭДГ-плазмотронов с фиксированной длиной электрической дуги? Их достоинства и недостатки.
10. Области промышленного применения ВЧИ-плазмотронов? Их достоинства и недостатки.
11. Области промышленного применения ВЧЕ-плазмотронов? Их достоинства и недостатки.
12. Области промышленного применения СВЧ-плазмотронов? Их достоинства и недостатки.

2. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

2.1. Классификация плазмохимических процессов

Все плазмохимические процессы можно разделить [1, 2] на два класса (рис. 20):

- квазиравновесные процессы;
- неравновесные процессы.

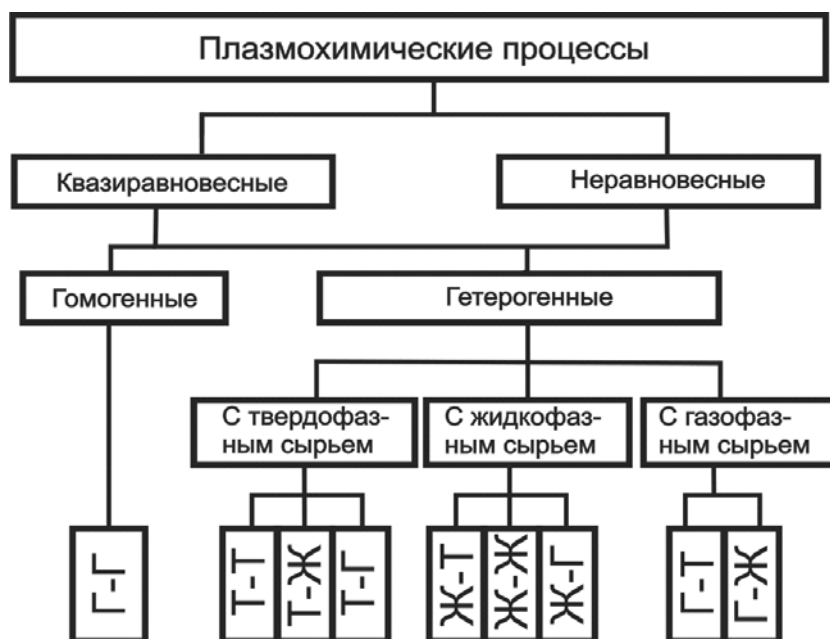


Рис. 20. Классификация плазмохимических процессов

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

- на гомогенные процессы;
- 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 (пар) состоя-

нии, то этот процесс относится к гомогенным, если же он контактирует с плазмой в жидком состоянии, то процесс рассматривается как гетерогенный. Принципиально возможны 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, исходя из которого гетерогенные процессы подразделяют на три группы, основанные на переработке:

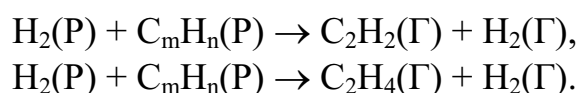
- газообразного (Г) сырья с получением жидких (Ж) или твердых (Т) продуктов;
- жидкого (Ж) сырья с получением жидких (Ж), твердых (Т) или газообразных (Г) продуктов;
- твердого (Т) сырья с получением продуктов в твердом (Т), жидком (Ж) или газообразном (Г) состояниях.

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

Гомогенные процессы. В соответствии с принятой классификацией 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.

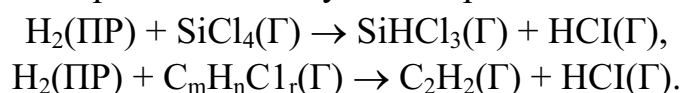
В этом случае плазмотрон и плазмохимический реактор конструктивно совмещены и процесс протекает непосредственно в электроразрядной зоне, например конверсия углеводородов в ацетилен и этилен в водородной плазме:



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

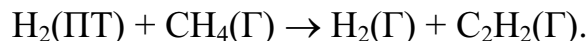
2. Плазмообразующий газ является **реагентом (ПР)**.

По этой схеме протекают следующие процессы:



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

3. Плазмообразующий газ только **теплоноситель** (ПТ).

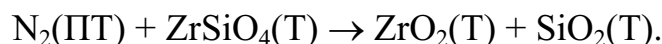


При этом реагенты не проходят через электроразрядную зону, а перемешиваются с плазмообразующим газом непосредственно в плазмохимическом реакторе. К процессу перемешивания предъявляются жесткие требования, так как разность между температурами теплоносителя и реагентов составляет несколько тысяч градусов. Хотя плазмообразующий газ и не является реагентом, однако его присутствие может сдвигать равновесие реакции в ту или иную сторону.

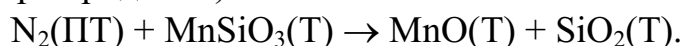
Гетерогенные процессы. В результате переработки твердого сырья могут быть получены твердые (Т–Т), жидкие (Т–Ж) или газообразные (Т–Г) продукты.

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

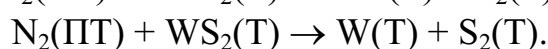
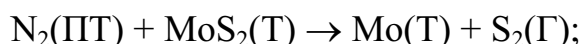
К реакциям разложения, осуществляемым в **азотной** плазме, следует отнести, в первую очередь, получение оксидов из различных минералов и солей [1–4]. Значительный промышленный интерес представляет получение оксида циркония (IV) термическим разложением минерала циркона в плазменном теплоносителе:



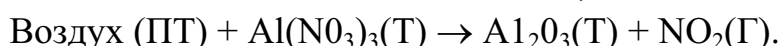
Подобным образом получают оксид марганца (IV) из силиката марганца (минерал родонит):



При разложении сульфидов металлов образуются молибден и вольфрам:

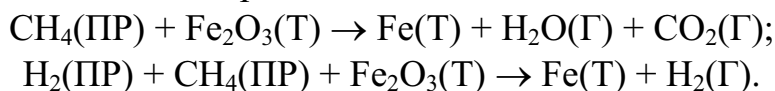


Многие простые и сложные оксиды металлов получают разложением солей или гидроксидов соответствующих элементов в **воздушной** плазме [1, 4]. Плазмотермической обработке подвергают сульфаты и нитраты металлов как отдельных компонентов, так и их смеси:



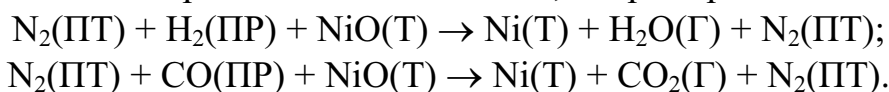
При плазмотермической обработке смеси солей одновременно с реакциями разложения протекают процессы синтеза сложных оксидных соединений типа шпинелей [3, 4]. Этим способом синтезируют такие технически важные материалы, как магнитоносители, катализаторы, электрорадиокерамику и др.

Процессы восстановления оксидов чистых металлов. К ним относится, прежде всего, прямое восстановление железа из его оксидов в метановой или метановодородной плазме:

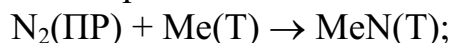


Этот процесс имеет чрезвычайно важное прикладное значение, так как обеспечивает организацию одностадийного непрерывного процесса получения стали минуя стадию доменного производства [6].

Также получают металлы никель, хром, вольфрам, молибден. Плазмообразующим газом служат H_2 , CO , CH_4 или смесь восстановительных газов с инертным теплоносителем, например **азотом**.



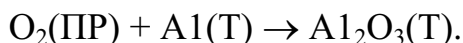
При синтезе твердофазных продуктов из твердофазного сырья плазмообразующий газ может быть как теплоносителем, так и реагентом, например получение нитридов металлов:



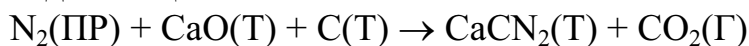
получение карбидов металлов:



получение оксидов окислением металлов:



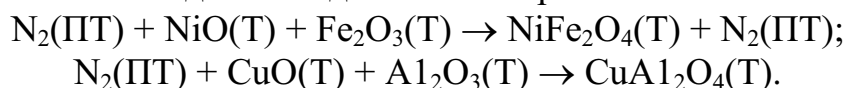
Возможны и более сложные синтезы, например, получение в **азотной** плазме цианамиды кальция:



или карбонитрида титана:



синтез сложных оксидных соединений из простых:



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 теплообмена и химических реакций.

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

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

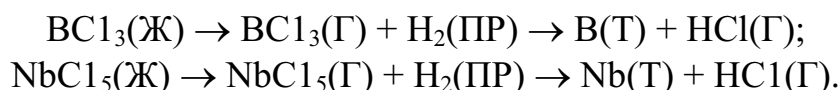
В результате плазмохимической переработки жидкостей могут быть получены твердые (Ж–Т), жидкие (Ж–Ж) или газообразные (Ж–Г) продукты. Плазменные процессы этой группы реализуют двумя способами:

- по первому способу 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.
- по второму способу 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.

Первоначальное фазовое состояние сырья оказывает решающее влияние на технологическое и аппаратное оформление процесса, что позволяет выделить эти процессы в отдельную группу при их классификации.

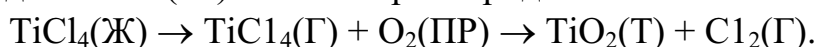
К подгруппе по схеме Ж–Т относятся процессы переработки жидкостей, в результате которых образуются твердые продукты: оксиды, карбиды, металлы, углерод и другие твердые вещества.

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

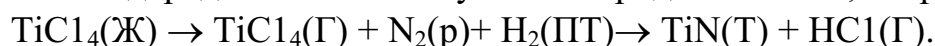


Восстановлением галогенидов в **водородной** плазме получают уран, вольфрам, молибден, тантал, бериллий, титан, алюминий, хром, кремний.

Окислением галогенидов в **кислородсодержащей** плазме получают индивидуальные и смешанные оксидные соединения, например, получение оксида титана (IV) из его тетрахлорида:



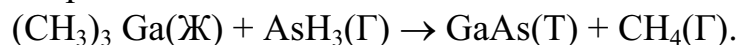
По этой схеме получают индивидуальные оксиды хрома, алюминия, а также смешанные оксиды $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$. Конверсией галогенидов в азотно-водородной плазме получают нитриды металлов, например:



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 получают оксиды, металлы или полимерные материалы. Так, при разложении тетраэтилсилана $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ 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 [9]. Термическим разложением смеси металлоорганических соединений с гидридами синтезируют полупроводниковые материалы:



Переработкой водносолевых растворов металлов осуществляют синтез индивидуальных и смешанных оксидных соединений с однородным распределением компонентов, поскольку уже на стадии приготовления смеси растворов происходит их перемешивание на молекулярном уровне. Обычно сырьем служат водные растворы нитратов, сульфатов, карбонатов и других солей, которые форсунками диспергируют в поток плазмообразующего газа. При переработке карбонатов процесс экологически чист, поскольку выделяющийся CO_2 не токсичен.

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. 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.

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.

Нанесение пленок. При термическом разложении металлоорганических соединений в неравновесной плазме получают тонкие металлические пленки из олова, свинца, молибдена и вольфрама. Большой интерес представляет получение эпитаксиальных пленок из металлоорганических соединений плазмохимическим методом. Полупроводниковые материалы типа A^3B^5 , где A – элемент третьей, а B – элемент пятой группы периодической системы, широко применяются в оптоэлектронике, лазерной и вычислительной технике и др. Главное преимущество плазмохимического полу-

чения 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.

2.2. Физические процессы в плазмохимическом реакторе

Все технологические процессы переработки сырья в целевые продукты осуществляются по схеме [1, 2], представленной на рис. 21.

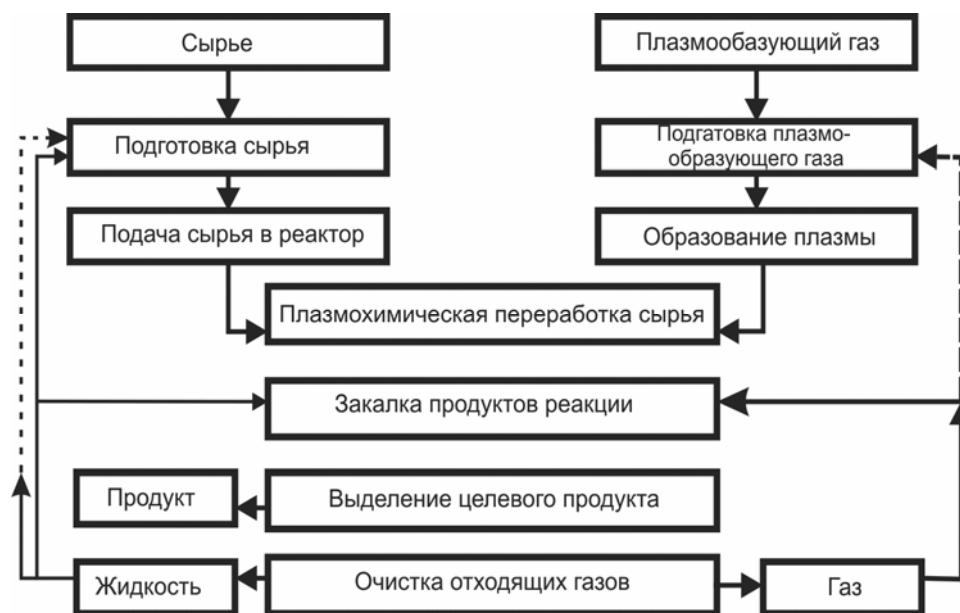


Рис. 21. Принципиальная схема плазмохимического процесса

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

2.2.1. Подготовка и взаимодействие сырья с плазмой

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;
- 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. При переработке твердого сырья в кипящем слое размер зерен равен 10^{-3} – 10^{-2} м, а при переработке порошка в плазменной струе 10^{-6} – 10^{-4} м.

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. 22 показан барабанный питатель, пригодный для подачи порошковых, зернистых и мелкокусковых материалов.

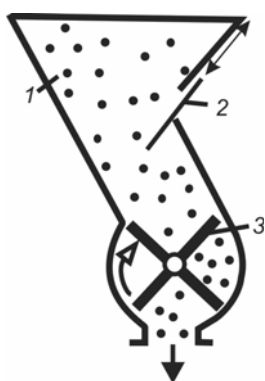


Рис. 22. Барабанный питатель:
1 – бункер, 2 – задвижка,
3 – барабан

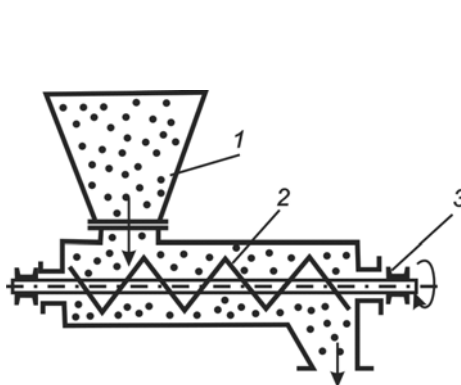


Рис. 23. Винтовой дозатор:
1 – бункер, 2 – винт,
3 – привод

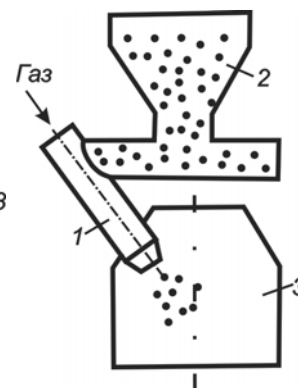


Рис. 24. Пневматический питатель-дозатор:
1 – патрубков, 2 – бункер,
3 – реактор

Производительность барабанного питателя (в кг/с) рассчитывают по формуле

$$Q = V i n \varphi \rho,$$

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. 23 показан винтовой дозатор для зернистых или влажных порошковых материалов. Для подачи сухих порошковых материалов в плазменную струю удобен пневматический питатель-дозатор (рис. 24). От точности дозирования во многом зависит качество получаемых целевых продуктов. 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. 25.

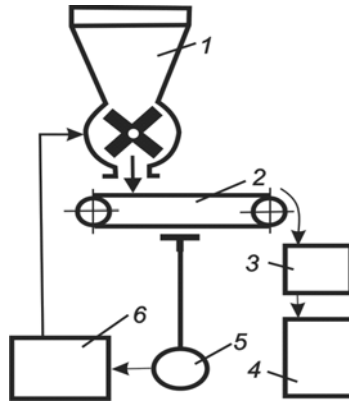


Рис. 25. Схема автоматического дозатора непрерывного действия

Питатель 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. 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. 26 показана схема подготовки и подачи в реактор жидкого сырья.

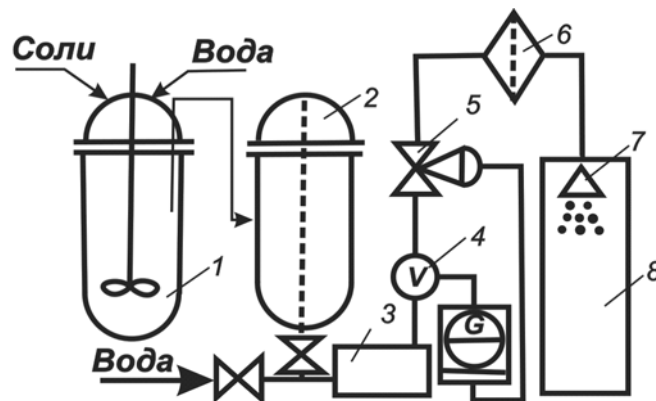


Рис. 26. Схема подачи в реактор жидкого сырья

В большинстве случаев жидкое сырье получают растворением солей в воде. 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 срав-

нительно небольших количеств жидкости удобны дозировочные насосы, производительность которых можно регулировать изменением числа ходов поршня (штока) или длины хода поршня. Высокую точность дозирования жидкого сырья 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.

Газообразное сырье. Газообразное сырье подают в плазмохимический реактор в виде струй через одно или несколько отверстий. В ряде случаев возможно предварительное смешивание 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 будем понимать 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.

Скорости плазмохимических реакций столь высоки, что характерная продолжительность химических превращений становится сравнимой с характерной продолжительностью процессов переноса. 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.

В общем случае интенсивность перемешивания струй зависит от следующих факторов:

- характерного линейного размера и формы устья струй;
- угла атаки струй;
- характеристики турбулентности струй;
- относительного шага между струями;
- отношения скоростных напоров струй;
- отношения диаметров устьев струй и др.

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 или под углом друг к другу. Частным случаем второго варианта является встречная подача струй.

Схема перемешивания плазменного теплоносителя со спутным потоком холодных реагентов показана на рис. 27.

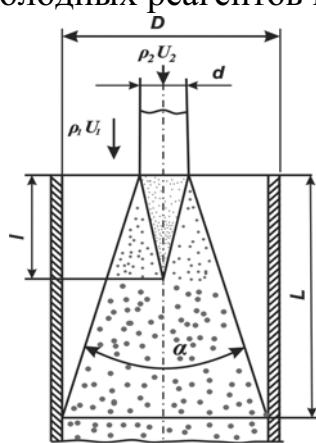


Рис. 27. Схема перемешивания плазменного теплоносителя со спутным потоком

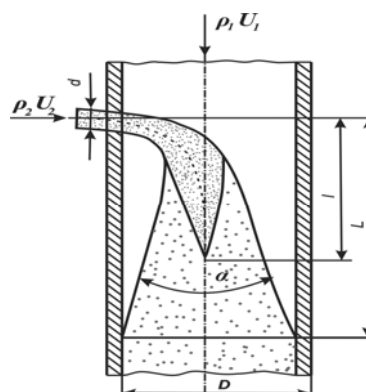


Рис. 28. Схема перемешивания при поперечном вводе теплоносителя в поток сырья

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. 28) дальность 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.

Соотношение справедливо для $U_1 = 10 \dots 50$ м/с; $U_2 = 400 \dots 700$ м/с; $T = (3 \dots 4) \cdot 10^3$ К. Длина зоны смешения L при введении плазменной 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 $D = (2,5 \dots 3,5) d$.

При радиальной подаче нескольких струй в реактор (рис. 29) возможны два варианта:

- струи достигают оси смесителя и разворачиваются по потоку;
- струи соударяются на оси смесителя.

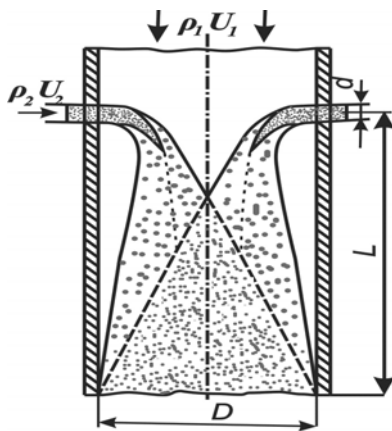


Рис. 29. Схема перемешивания при радиальной подаче струи

Во втором варианте перемешивание является более интенсивным вследствие дополнительного дробления сталкивающихся струй. При перемешивании с соударяющимися струями рекомендуется соотношение

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

Перемешивание будет эффективным при $q > 100$. Если $q > 200 \dots 300$, 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.

Экспериментально установлено, что смешение плазменных струй с холодным сносящим потоком сырья наиболее интенсивно при соблюдении условия

$$\varphi = \frac{F_{\text{и}} \rho_2 U_2^2}{F_{\text{я}} \rho_1 U_1^2},$$

где $F_{\text{и}}$ – площадь сечения канала истечения сносящего потока; $F_{\text{я}}$ – площадь сечения ядра, образовавшегося при соударении плазменных струй.

С достаточной степенью точности можно принять

$$F_{\text{я}} = 0,785d^2,$$

где d – диаметр сопла плазмотрона.

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, но нужно 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

нагрева жидкие или твердые частицы, подаваемые в плазмохимический реактор, должны быть достаточно малы. 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;
- $Bi > 1$ – основной фактор повышения эффективности теплообмена – увеличение времени нагрева;
- $Bi = 1$ – внешнее и внутреннее термические сопротивления равны.

Внутренним термическим сопротивлением частицы можно пренебречь, если $Bi \leq 0,2$. При коэффициенте теплоотдачи от плазмы к частице $\alpha = 100 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ и коэффициенте теплопроводности материала частицы $K = 0,1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ получим

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

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. Гомогенное восстановление вольфрама из оксидов в газовой фазе происходит неизмеримо быстрее твердофазного восстановления.

2.2.2. 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 газовой фазе 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. 30) можно выделить две метастабильные области, в которых спонтанная кристаллизация невозможна.

В области малого пересыщения ($C < C_1$) трехмерные зародыши не возникают в силу большой работы их образования. В этой области возможен лишь рост имеющихся зародышей. Высокой степени пересыщения соответствует высокая вязкость системы.

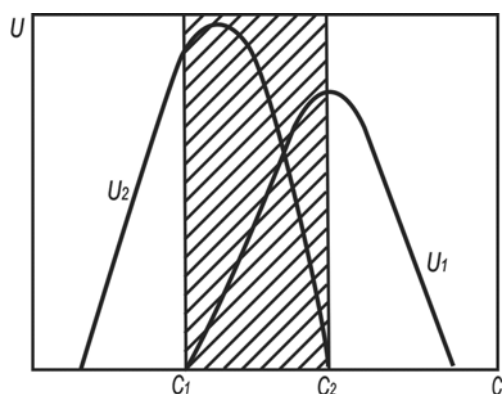


Рис. 30. Зависимость скорости образования зародышей v_2 и роста частиц дисперсной фазы v_1 от степени пересыщения

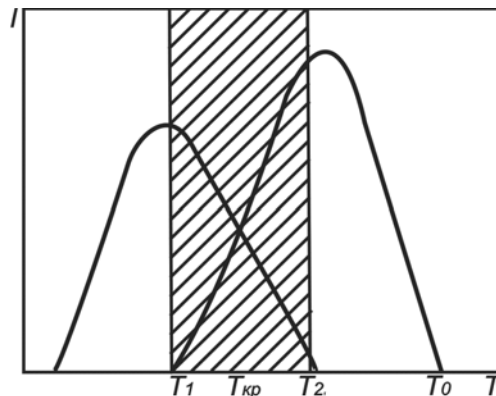


Рис. 31. Вероятность образования стабильной и метастабильной структур вещества как функций температуры

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 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 разных температурных интервалах (рис. 31).

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.

Выбор и подготовка 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. С технологической стороны у плазмообразующего газа оценивают и учитывают следующие параметры: является газ реагентом или только теплоносителем; переносные свойства; удельная энтальпия; максимальная температура нагревания; 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.

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). Сжатие газов осуществляют поршневыми или центробежными компрессорами.

Очистка газов. 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. Для предварительной очистки больших объемов 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.

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. 32.

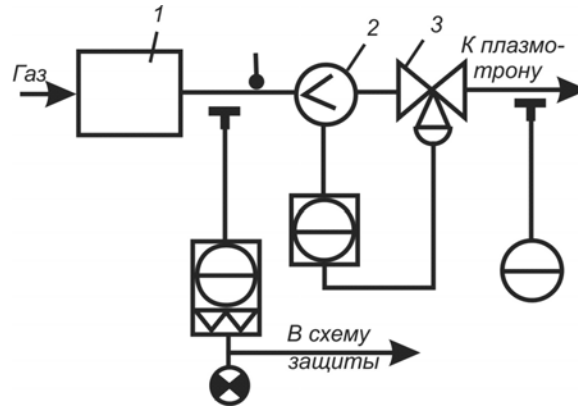


Рис. 32. Схема дозирования плазмообразующего газа:
 1 - компрессор, 2 - измеритель расхода, 3 - дроссельное устройство

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 , так как 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.

2.3. Сохранение целевых продуктов

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 [9, 10]. 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;

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

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

Характерная продолжительность плазмохимических реакций составляет 0,02–0,05 с, поэтому скорость охлаждения (заковки) должна быть очень высокой (10^5 – 10^8 К/с).

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

2.3.1. Заковка твердой фазой

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

Заковка в поверхностном теплообменнике. Этот вид заковки 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 заковки расход воды определяют из теплового баланса:

$$G_{\Gamma}(H_{\text{H}} - H_{\text{K}}) = G_{\text{В}}C_{\text{В}}(T_{\text{R}} - T_{\text{H}}),$$

где G_{Γ} , $G_{\text{В}}$ – расходы газа и воды, соответственно; H_{H} , H_{K} – энтальпии газа до и после заковки, соответственно; $C_{\text{В}}$ – теплоемкость воды, вычисленная при средней температуре; T_{K} , T_{H} – задаваемая из условий эксплуатации конечная и начальная температуры воды, соответственно.

Скорость заковки прямо пропорциональна коэффициенту теплопередачи от газа к воде

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\Gamma}} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_{\text{В}}}},$$

где α_{Γ} , $\alpha_{\text{В}}$ – 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.

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

$$\left(\frac{dT}{dt}\right) = 0,117 \frac{v}{d} \cdot \frac{1}{\text{Re}^{\frac{m}{1-n}}} \cdot \frac{T_{\Gamma_1} - T_{\Gamma_2}}{\left(\frac{T_{\Gamma_1} - T_{\Gamma_2}}{T_{\Gamma_1} - T_{\text{CT}}}\right)^{\frac{n}{1-n}}},$$

где v – скорость газового потока; d – диаметр канала; T_{Γ_1} , T_{Γ_2} – температуры газового потока до и после закалки, соответственно; T_{CT} – 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.

Скорость закалки можно повысить, заменив продольное обтекание поверхности газом поперечным.

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

$$G_{\Gamma} C_{\Gamma} (T_{\text{Н}} - T_{\text{К}})_{\Gamma} = G_{\text{T}} C_{\text{T}} (T_{\text{К}} - T_{\text{Н}})_{\text{T}},$$

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

Для определения скорости закалки необходимо решить совместно систему уравнений теплопередачи и газовой динамики. Течение двухфазного потока описывается системой дифференциальных и алгебраических уравнений [10].

На рис. 33 изображены рассчитанные зависимости температуры газа от времени при различных значениях диаметра частиц $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ для процесса закалки продуктов пиролиза метана в азотной плазме при получении циановодорода и ацетилена.

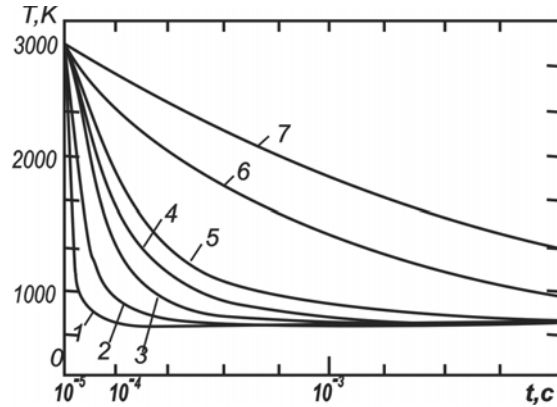


Рис. 33. Изменение температуры газа во времени при диаметре частиц, мкм: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 100; 7 – 150

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 3000–1000 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 не превышает 450 К. Из расчетов следует также, что на скорость закалки существенно влияет массовая концентрация твердого компонента.

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 допускалось, что температура поверхности частицы равна ее среднemasсовой температуре. Такое допущение справедливо при $Bi < 0,2$.

2.3.2. 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

$$G_{\Gamma}(I_{\text{н}} - I_{\text{к}}) = G_{\text{ж}}(I_{\text{п}} - I_{\text{ж}}),$$

где G – массовый расход; I – энтальпия; индексы: Γ – газ, ж – жидкость, п – пар, н – начальная, к – конечная.

Энтальпию пара определяют при конечной температуре закалки; энтальпию жидкости – при ее начальной температуре.

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 применять сырье, то 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, так как поверхность сферы пропорциональна квадрату радиуса, а объем – его кубу. Поэтому 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. Для расчета скорости закалки можно использовать теорию одномерного течения двухфазной смеси с фазовыми переходами [10].

На рис. 34 приведены результаты расчетов процесса закалки продуктов пиролиза метана в азотной плазме распыленной водой.

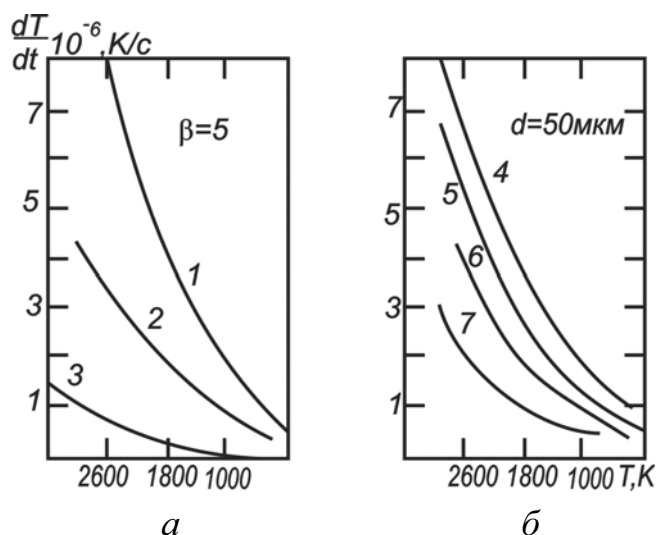


Рис. 34. Зависимость скорости закалки от температуры для разных значений d (а) и β (б):

1) $d = 30$ мкм; 2) $d = 50$ мкм; 3) $d = 100$ мкм; 4) $\beta = 9$; 5) $\beta = 7$; 6) $\beta = 5$; 7) $\beta = 3$

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

Из рис. 34 следует, что скорость закалки распыленной водой достигает 10^5 – 10^7 К/с, причем в начале процесса скорость закалки может быть на порядок выше, чем в конце.

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.

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.** 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.
- **Динамический.** Повышение расхода газа приводит к увеличению как размеров пузырьков, так и частоты их образования. В динамической области частота образования пузырьков с увеличением скорости газового потока асимптотически приближается к постоянному значению. Причем начинается попарное взаимодействие пузырьков в слое жидкости. 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.
- **С постоянной частотой.** Скорость всплытия больших пузырьков (с диаметром более $5 \cdot 10^{-3}$ м) постоянна и находится в пределах 0,3 м/с.

В случае барботажа дымовых газов с температурой 873–2073 К через слой жидкости предложено уравнение для определения коэффициента теплоотдачи со стороны газа:

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

где λ – коэффициент теплопроводности газа; w_m – скорость невозмущенного потока жидкости, равная скорости всплытия пузырька; ν – кинетический коэффициент вязкости газа; x – координата в направлении движения.

Основное снижение среднemasсовой 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 – 10^6 К/с.

Закалочное устройство барботажного типа показано на рис. 35.

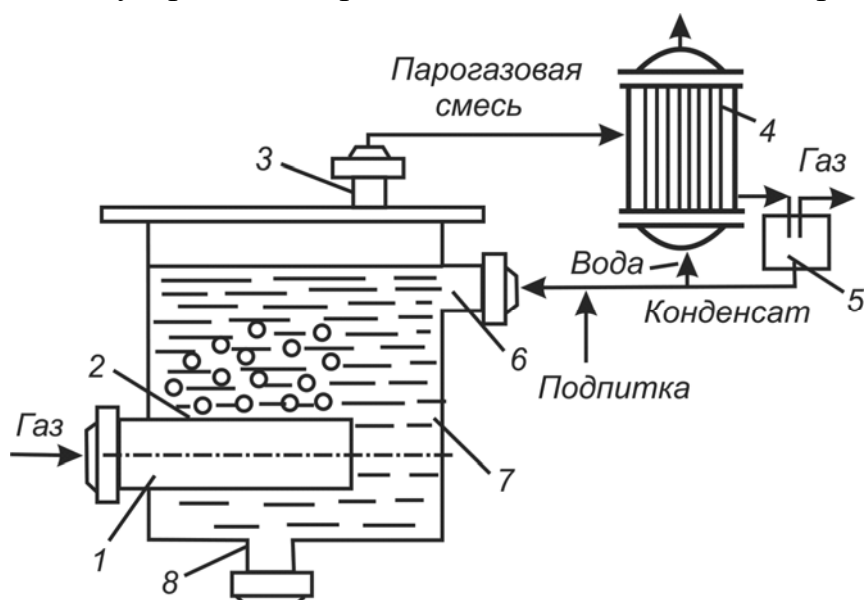


Рис. 35. Закалочное устройство барботажного типа

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. Закалка продуктов происходит за счет расходования их энергии на испарение жидкости. Однако практическое использование этой энергии затруднено из-за относительно низкой температуры конденсации.

2.3.3. 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:

$$G_1(I_{1н} - I_{1к}) = G_2(I_{2к} - I_{2н}),$$

где G_1 , G_2 – массовые расходы горячего и холодного газа соответственно; I – энтальпия газа; индексы: н – начальная; к – 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. 36).

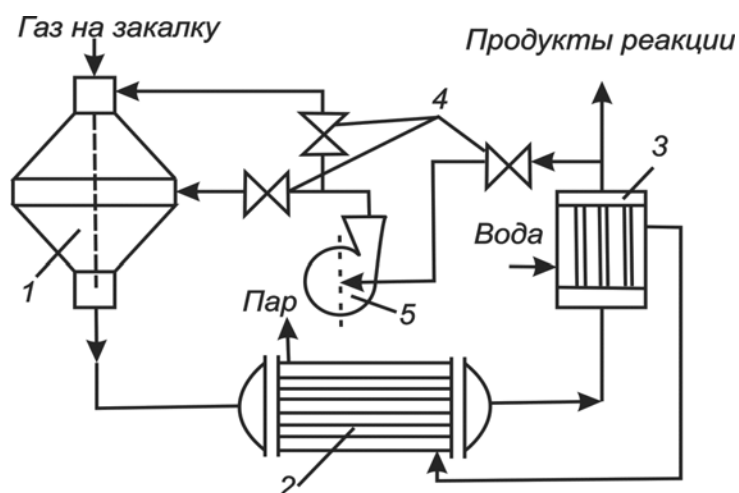


Рис. 36. Схема закалки газом:

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; i – продолжительность смешения.

$$t = L/W,$$

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

$$W = 4V/(\pi D^2),$$

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 $L \leq 3,2D$.

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.

2.3.4. 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

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

где $I_{\text{п}}$ – 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 – 10^8 К/с газовый поток необходимо разгонять до сверхзвуковых скоростей. В самом узком сечении сверхзвукового сопла (критическом сечении) скорость потока равна звуковой.

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

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

где $T_{\text{кр}}$ – температура в критическом сечении сопла, T – температура в произвольном сечении сопла, k – показатель адиабаты, $M = W/a$ – число Маха (отношение скорости потока к скорости звука).

Для получения заданного числа Маха необходимо иметь достаточный запас давления в камере перед соплом.

Для определения скорости закалки в сверхзвуковом сопле предложено уравнение

$$\frac{dT}{dt} > \frac{(T_{Г1} - T_{Г2}) \sqrt{\frac{2k}{k+1} gRT_{Г1}}}{d_k \left[\sqrt[4]{\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{2}{k+1}} \left(\frac{k-1}{k+1}\right) \frac{(T_{Г1}/T_{Г2})^{\frac{2}{k-1}}}{1 - T_{Г2}/T_{Г1}}} \right]} 2tg\alpha,$$

где $T_{Г1}$, $T_{Г2}$ – 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 – 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, 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. 37.

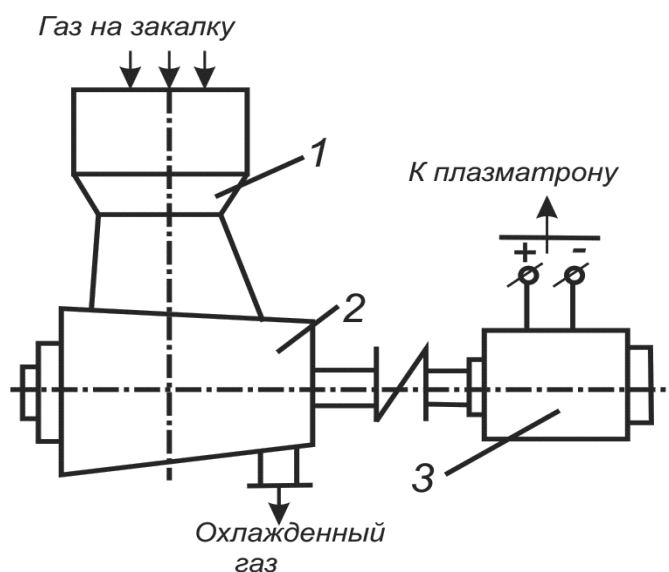


Рис. 37. Устройство для газодинамической закалки

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 плазмотронах.

Сравнительная характеристика и выбор способа закалки. Для того, чтобы наилучшим способом 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?

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

Способ закалки	К/с
В поверхностном теплообменнике	10^5-10^7
Твердыми частицами	10^6-10^7
Распыленной жидкостью	10^5-10^7
Затоплением в жидкую фазу	10^4-10^5
Смешением газов	10^5-10^6
Газодинамический	10^6-10^8

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.

2.4. Разделение и обезвреживание продуктов плазмохимических процессов

Сравнительно редко все входящие в плазмохимический реактор вещества без остатка превращаются в целевые продукты. Часто на выходе из реактора имеют смесь, состоящую из целевых продуктов (твердых, жидких или газообразных), побочных продуктов, непрореагировавшего сырья и плазмообразующего газа. На стадии разделения идет выделение целевых и побочных продуктов, выделение и возвращение в цикл непрореагировавшего сырья и плазмообразующего газа. При выборе системы разделения необходимо учитывать фазовое состояние целевого продукта и специфику продуктов плазмохимического синтеза: высокую дисперсность частиц, их большую концентрацию в газе и др.

2.4.1. Разделение системы «газ–твердое вещество»

При переработке сырья в плазменных струях целевой продукт часто получают в виде частиц размером менее 10^{-6} м. 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 «газ–твердое вещество» представлены в таблице 1.

Таблица 1

Сравнительные характеристики способов разделения системы «газ–твердое вещество»

Способ разделения	Размеры частиц, мкм	Максимальное содержание частиц в газе, кг/м ²	Степень очистки, %
Разделение под действием сил инерции	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

Разделение под действием инерционных сил. Наиболее широко применяемыми аппаратами для инерционного разделения запыленных газов являются циклоны (рис. 38).

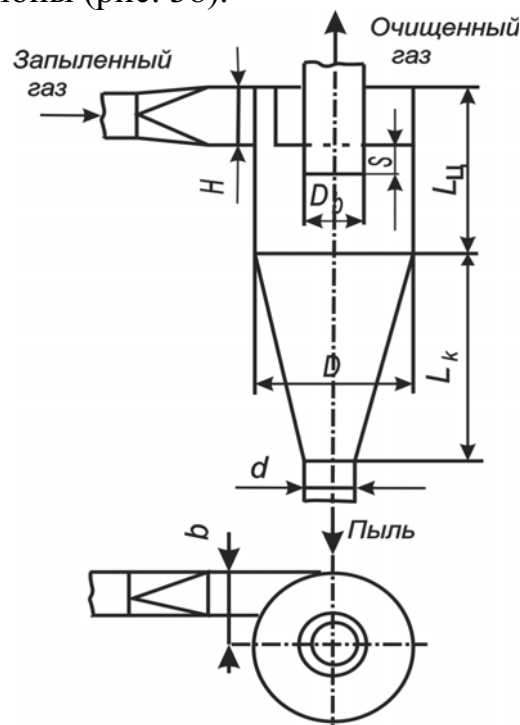


Рис. 38. Циклон

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:

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

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

Эффективность улавливания частиц разного размера циклонами (так называемая фракционная эффективность) может быть найдена с помощью рис. 39.

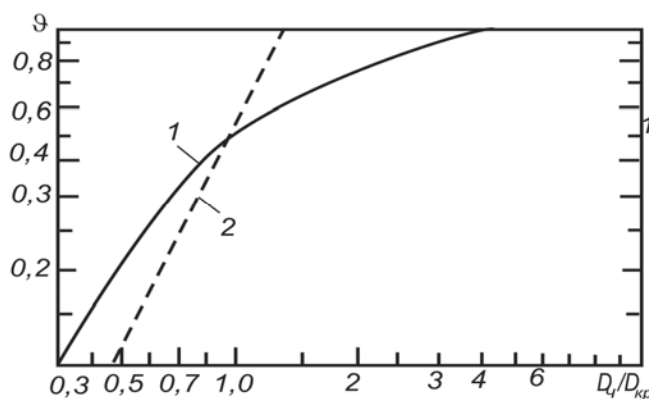


Рис. 39. Эффективность улавливания пыли циклонами

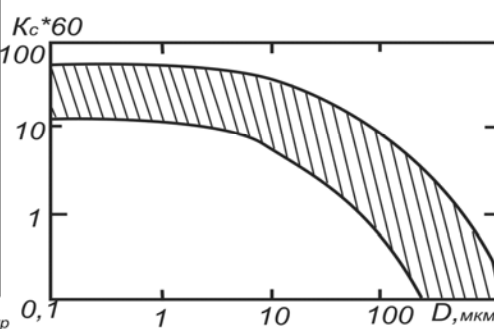


Рис. 40. График для определения коэффициента K_C

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

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

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

Размеры циклона являются функцией его диаметра (см. рис. 53): $B = 0,25D$; $D_B = 0,5D$; $H = 0,5D$; $L_{\text{ц}} = 2D$; $L_K = 2D$; $d = 0,26D$; $S = 0,125D$.

Циклоны из углеродистых сталей работают при температуре не более 673 К, из жаростойких сталей – до 1273 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 $0,23 \text{ кг/м}^3$, высокая эффективность улавливания (98 %) достигается для частиц диаметром 0,1–2,0 мкм.

Фильтрация. При фильтрации газы, содержащие взвешенные твердые частицы, проходят пористые перегородки, пропускающие газ и задерживающие на своей поверхности твердые частицы. Для улавливания высокодисперсных продуктов плазмохимических реакций применяют

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 фильтрования является разность давлений по обе стороны фильтрующей перегородки. Гидравлическое сопротивление фильтра:

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

где ΔP_{Π} – 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 сквозь ткань; t – время.

Это равенство дает увеличение перепада давления вследствие накопления пыли за время t . Величину K_C можно определить по графику (рис. 40).

Наибольшее распространение для улавливания пыли получили рукавные фильтры с гибкими фильтровальными перегородками (рис. 41).

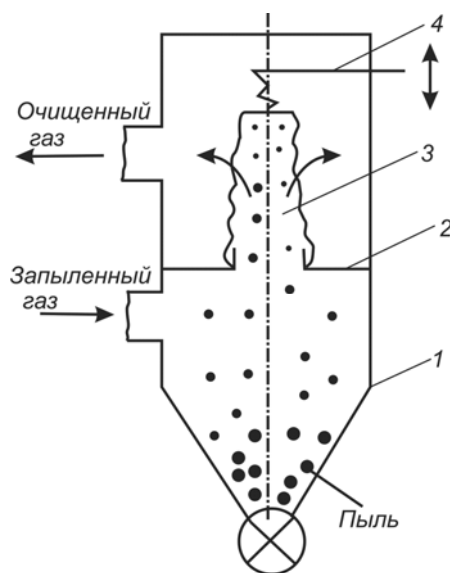


Рис. 41. Рукавный фильтр

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.

Удаление слоя порошка с поверхности производится при помощи встряхивающего устройства 4 или подачей сжатого газа в направлении, противоположном движению запыленного газа. В этот момент подача запыленного газа переключается на параллельно работающий фильтр. Регенерация производится автоматически, когда гидравлическое сопротивление ткани достигает 2...2,5 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.

Металлические сетки изготавливают из коррозионно-стойкой 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 1300 К.

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.

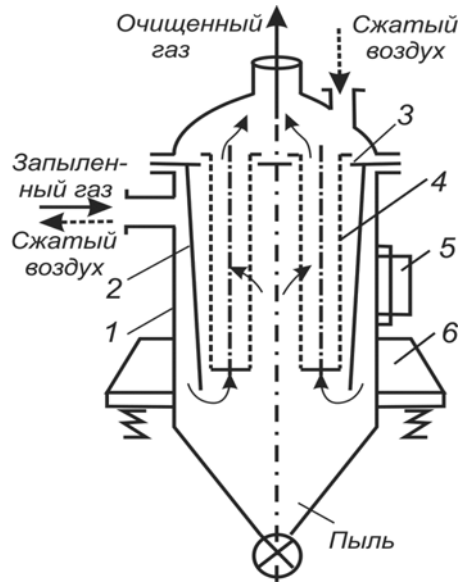


Рис. 42. Конструкция фильтра комбинированного типа с жесткими и полужесткими фильтровальными перегородками

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. В фильтрах комбинированного типа для уменьшения нагрузки на фильтровальную перегородку используется принцип отделения пыли под действием сил инерции (рис. 42).

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 задерживается 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. 43) 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 жидкости, превращая ее в пену.

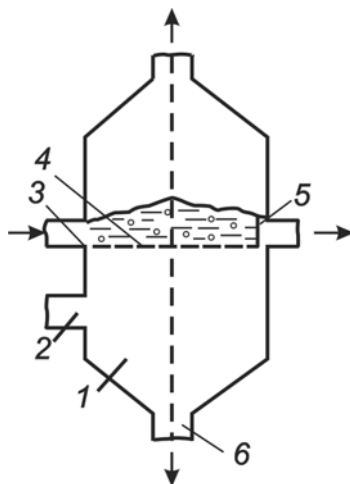


Рис. 43. Схема барботажного (пенного) пылеуловителя

В слое пены пыль поглощается жидкостью, большая часть которой (~60 %) удаляется через регулируемый перелив 5. Оставшаяся жидкость проваливается через отверстия в тарелке и улавливает более крупные частицы. Образующуюся суспензию удаляют 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. 44.

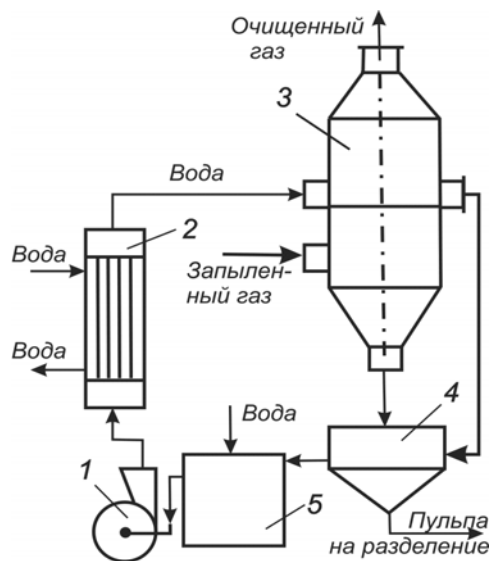


Рис. 44. Схема узла мокрого пылеулавливания:
 1 – насос; 2 – теплообменник; 3 – пылеуловитель;
 4 – отстойник; 5 – промежуточная емкость

Разделение под действием электростатических сил эффективно для разделения систем «газ–твердое вещество» 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 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. 45).

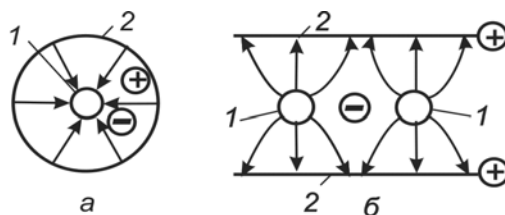


Рис. 45. Неоднородное электрическое поле при трубчатых (а) и пластинчатых (б) электродах

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 $(0,15...0,6) \times 10^6$ В/м. Вследствие большей подвижности электронов и отрицательных ионов, образующихся в зоне коронного разряда, увеличивается вероятность передачи ими отрицательного электрического 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).

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. 46).

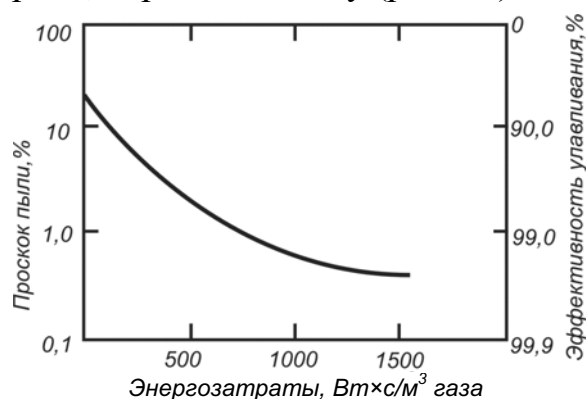


Рис. 46. Зависимость эффективности улавливания пыли от энергозатрат

Энергозатраты составляют 0,35–1,0 кВт на 1000 м³/ч запыленного газа.

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.

Установка для электрической очистки газов (рис. 47) 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.

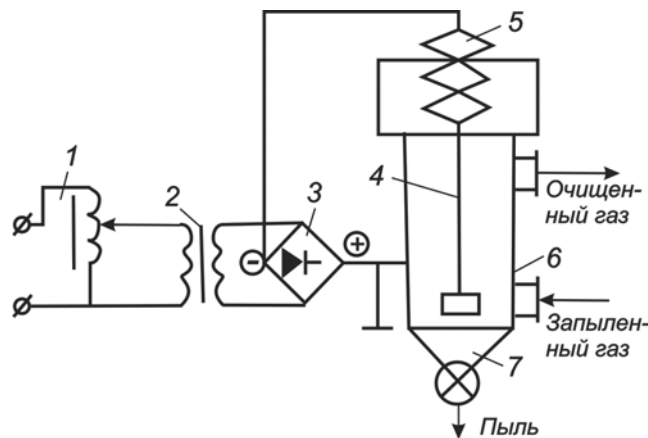


Рис. 47. Установка для электрической очистки газов

Осадительные электроды выполняют из материалов, стойких к действию разделяемой системы. Эти электроды, имеющие форму труб или пластин, 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.

2.4.2. Разделение системы «газ–газ»

Системы «газ–газ» 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 «газ–газ» 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.

Абсорбция. Степень разделения (поглощение) при абсорбции можно определить из выражения

$$\vartheta = \frac{y_n - y_k}{y_n},$$

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

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; Δy_{cp} , Δx_{cp} – средняя логарифмическая разность концентраций по газовой и жидкой фазе, соответственно.

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. Типичная технологическая схема абсорбции представлена на рис. 48.

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.

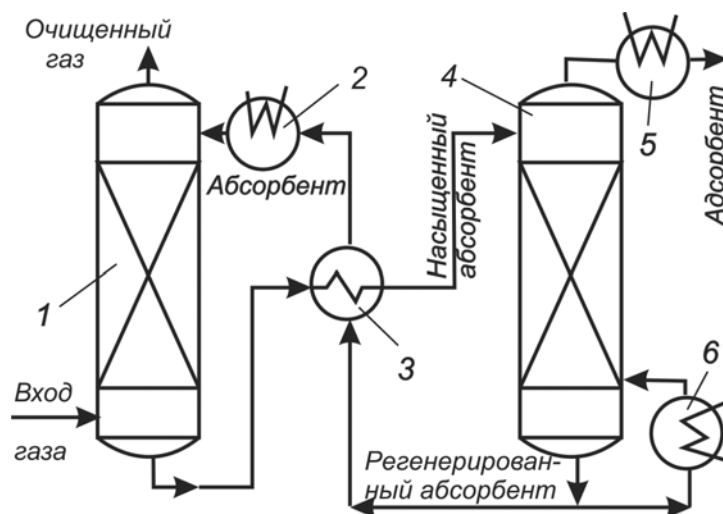


Рис. 48. Типичная технологическая схема адсорбции

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. Адсорбция, так же как абсорбция, обратима. Поэтому при десорбции возможно выделение поглощенных веществ из адсорбента. В качестве адсорбентов применяют вещества с большой удельной поверхностью: силикагели, цеолиты, активные угли. Процесс проводят в адсорберах периодического или непрерывного действия.

Схема адсорбера периодического действия с неподвижным слоем адсорбента представлена на рис. 49.

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.

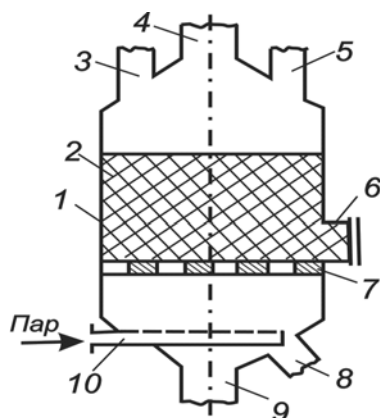


Рис. 49. Схема адсорбера периодического действия

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 для загрузки и выгрузки адсорбента, соответственно.

Разделение системы «газ–газ» в адсорбционной установке (рис. 50) производится следующим образом.

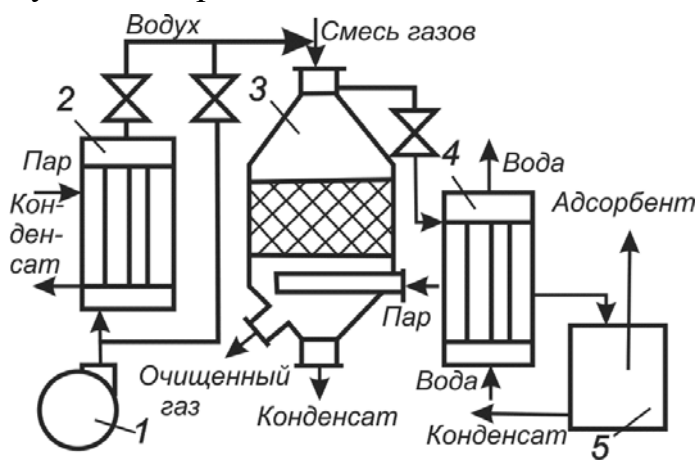


Рис. 50. Схема адсорбционной установки

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

Вопросы для самоконтроля

1. В чем основное различие квазиравновесных и неравновесных плазмохимических процессов?
2. Какие квазиравновесные плазмохимические процессы относятся к гомогенным, а какие к гетерогенным?
3. Каковы основные стадии плазмохимической технологии и их назначение?
4. Назовите основные способы дозирования сырья, подаваемого в плазмохимический реактор?
5. Назовите основные требования к процессу перемешивания сырья и плазмы в плазмохимическом реакторе.
6. Каковы условия образования стабильной и метастабильной фаз в процессе кристаллизации? Что является движущей силой процесса кристаллизации?
7. В каких случаях применима закалка газовой фазой? Ее достоинства и недостатки?
8. В каких случаях применима закалка жидкой фазой? Ее достоинства и недостатки.
9. В каких случаях применима закалка диспергированием газовой фазы? Ее достоинства и недостатки.
10. В каких случаях применима закалка твердой фазой? Ее достоинства и недостатки.
11. В каких случаях применима газодинамическая закалка? Ее достоинства и недостатки.
12. Какой способ закалки дает лучшие возможности для использования тепловой энергии?
13. В каких случаях оправдано применение циклонов? Их достоинства и недостатки.
14. В каких случаях оправдано применение фильтрующих материалов? Их достоинства и недостатки.

3. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

3.1. Переработка газообразного сырья

Переработка легколетучих соединений. Летучие соединения после их испарения подают 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 нанодисперсные порошки простых и сложных соединений металлов: нитриды, карбиды, оксиды, сложные соединения и твердые растворы.

В плазмохимическом реакторе создаются особые условия, препятствующие конденсационному и коагуляционному росту частиц. Получению ультрадисперсных порошков способствует и наличие в плазме активных частиц, атомов и радикалов. Эти частицы снижают величину свободной энергии образования критических зародышей, что также способствует увеличению их числа.

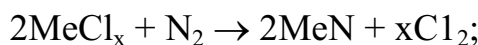
Отметим, что для плазмохимических процессов характерна высокая скорость снижения температуры в зоне охлаждения, которая также обуславливает повышение дисперсности частиц, фиксируя их размеры, полученные в области высоких температур.

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.

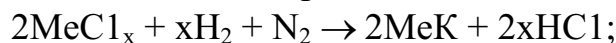
Получение нитридов. Нитриды элементов III и IV группы таблицы Менделеева имеют ряд свойств, представляющих интерес для создания новых материалов: сверхпроводимость, низкий температурный коэффициент электросопротивления, высокие твердость и термостойкость. Керамические изделия, изготовленные на их основе,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

Известны следующие схемы организации процессов получения нанодисперсных нитридов металлов из хлоридов:

- термическая диссоциация в плазме азота



- водородное восстановление в среде азота



- восстановление в аммиачной плазме



- восстановление хлорида в водороде и последующее азотирование аммиаком.

Для оценки эффективности этих технологических схем выполняют их термодинамический анализ.

Рассмотрим в качестве примера результаты термодинамических расчетов процесса плазмохимического получения нитрида титана. Нитрид титана представляет собой порошок желто-коричневого цвета. Покрытия из нитрида титана во много раз повышают износостойкость поверхностей. Температура перехода в сверхпроводящее состояние 4,85 К. Используется для изготовления специальных огнеупоров, жаропрочных сплавов и покрытий, абразивного инструмента.

На рис. 51 приведен их равновесный состав продуктов данного процесса.

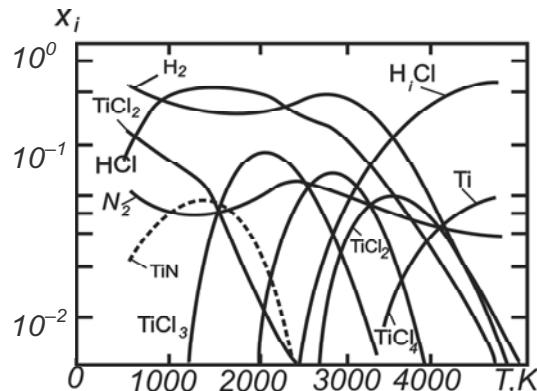


Рис. 51. Равновесный состав системы Ti-Cl-H-N при $P = 0,1 \text{ МПа}$ и соотношении компонентов в исходной смеси $\text{TiCl}_4: \text{H}_2: \text{N}_2 = 1:2:0,5$ (сплошные линии – газовая фаза, штриховая линия – конденсированная)

Как видно, содержание целевого продукта невелико, степень превращения 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. Для повышения выхода нитрида необходимо уменьшение парциального давления хлоридов в исходной смеси (рис. 52).

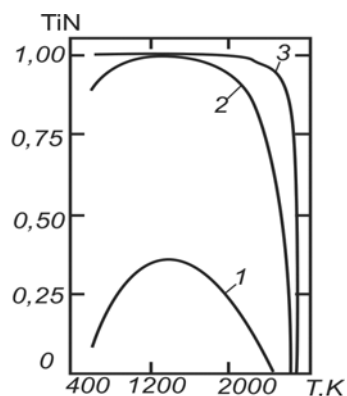


Рис. 52. Температурная зависимость выхода нитрида при синтезе из хлоридов и соотношения исходных компонентов:

1) $TiCl_4 : H_2 : N_2 = 1 : 3 : 0,5$; 2) $TiCl_4 : H_2 : N_2 = 1 : 200 : 0,5$; 3) $TiCl_4 : H_2 : N_2 = 1 : 200 : 50$

Кривая 1 соответствует реакции взаимодействия хлорида с аммиаком, кривая 2 – восстановлению водородом с последующим азотированием аммиаком, 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 2000 К, что делает процесс малочувствительным к температурным колебаниям в реакторе.

Технологическая схема установки приведена на рис. 53.

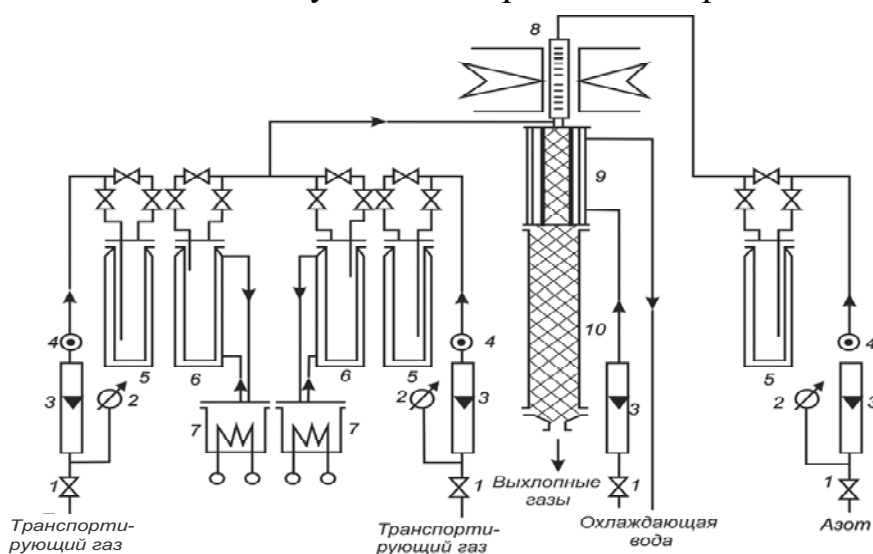


Рис. 53. Схема установки для синтеза нитридов из хлоридов

Хлориды титана весьма агрессивные жидкости, поэтому вся аппаратура, соприкасающаяся с ними, выполнена из стекла. Из этих же соображений 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 2375 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.

Экспериментально установлено, что на дисперсность порошка влияют также параметры ввода хлоридов в плазму. Так, для нитридов титана 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. 2.

Таблица 2

Свойства нанопорошков нитридов металлов, полученных из хлоридов в потоке СВЧ-плазмы

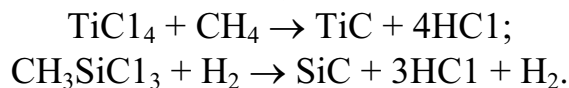
Химическая формула	Параметр кристаллической решетки, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, нм	Массовая доля, %		
				Летучие	Cu, Mg, Si, C	O ₂
TiN _{0,95}	0,4329–0,4140	20–90	10–100	5,3	0,1	0,5–5
ZrN	0,4576	140,0	21	5,0	0,1	0,5–5
HfN	0,4518	17,4	29	3,7	0,1	0,5–5
VN _{0,95}	0,4136	5,7	–	–	0,1	0,5–5
NbN	0,4322	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	–	–

Порошки, отобранные после синтеза, содержат обычно некоторое количество летучих примесей низших хлоридов, которые легко удаляются при нагреве до 1270 К в вакууме. Рентгенофазные и рентгеноспектральные исследования показывают, что эти порошки обладают повышенной плотностью дефектов кристаллической решетки.

Получение карбидов. Нанодисперсные порошки карбидов 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.

Карбиды металлов получают, подавая в плазму смесь парообразных хлоридов металла с карбидизатором. В качестве плазмообразующего используют инертный газ (аргон) либо водород, в качестве карбидизатора – природный газ, пропан-бутановую смесь, бензин, бензол или другие природные углеводороды.

Карбиды получают из легколетучих хлоридов по реакциям:



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 (рис. 54).

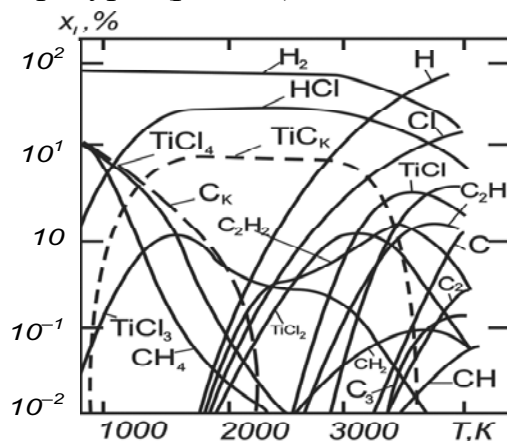


Рис. 54. Температурная зависимость равновесного состава системы Ti–Cl–C–H при $P = 0,1$ МПа и соотношении компонентов в исходной смеси $\text{TiCl}_4 : \text{C} : \text{H} = 1 : 1 : 20$ (индекс «к» – конденсированная фаза)

Как видно, карбид в исследуемой системе образуется только в конденсированной фазе, причем до 2200 К в ней содержится значительное количество свободного углерода, и только в интервале 2300–3600 К, возможно получение достаточно чистого карбида. 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 $\text{Ti} : \text{C} : \text{Cl} : \text{H} = 1 : 1 : 4 : 20$, температуре 2300–2500 К и атмосферном давлении таковы: степень переработки хлорида – 93 %, энергозатраты на получение 1 кг карбида титана – 23 МДж/кг. Образование карбидов в плазме водорода завершается за $(5 \dots 8) 10^{-2}$ с.

Соотношения между скоростями подачи реагентов оказывают определяющее влияние на качество продукта и степень превращения хлоридов. 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. В табл. 3 приведены некоторые характеристики порошков карбидов.

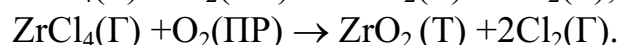
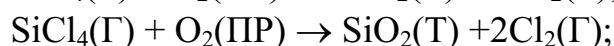
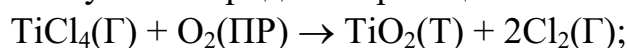
Таблица 3

Характеристики нанопорошков карбидов металлов, полученных путем переработки летучих хлоридов в плазме

Вещество	Плазма	Массовая доля вещества в продукте, %					Средний размер частиц, нм
		Основное вещество	$C_{св}$	$M_{св}$	Кислород	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 2273 К их остаточная пористость составляет 7 %.

Получение оксидов. Нанодисперсные порошки оксидов металлов получают из легколетучих 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. 55 в качестве примера приведены равновесные парциальные давления веществ в системе Si–Cl–O.

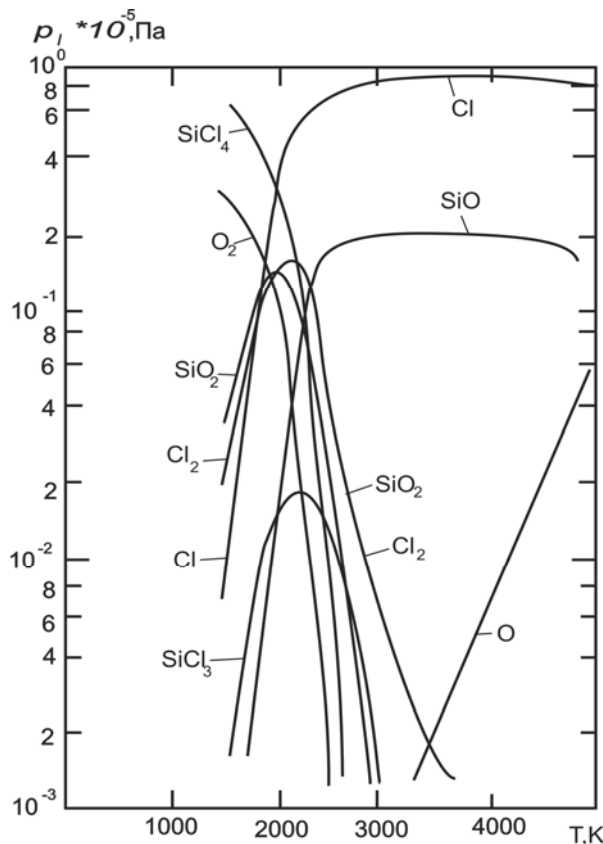


Рис. 55. Равновесные парциальные давления веществ в системе: Si–Cl–O при $P = 0,1$ МПа

Оксид кремния (IV) в этой системе устойчив в узком диапазоне температур от 1500 до 2500 К, а его заметное разложение наблюдается уже выше 1700 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 (рис. 56).

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.

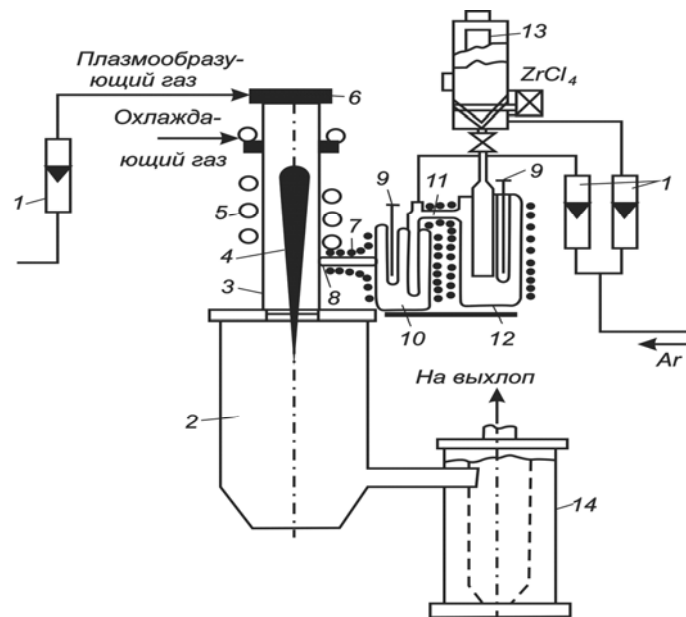


Рис. 56. Схема установки для получения оксида циркония (IV):
 1 – ротаметр, 2 – конденсатор, 3 – реактор, 4 – факел плазмы, 5 – индуктор,
 6 – газораспределительная головка, 7 – транспортирующая трубка, 8 – сопло,
 9 – термопара, 10 – перегреватель, 11 – переходник, 12 – испаритель,
 13 – питатель, 14 – рукавный фильтр

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 улавливание продукта.

Температура в центральной области плазменного факела (в радиусе 15 мм) достигает 5000–7000 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 мелкомасштабной 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 $t_{\text{п}} = 9,2 \cdot 10^{-4}$ 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 $t_{\text{п}} = 2 \cdot 10^{-3}$ с, образуются порошки со средним диаметром частиц $d = 0,09$ мкм; если $Re = 7,3 \cdot 10^3$ и $t_{\text{п}} = 2,2 \cdot 10^{-3}$ с, то $d = 0,08$ мкм, а при $Re = 3,9 \cdot 10^3$, а $t_{\text{п}} = 9 \cdot 10^{-3}$ 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 $t_{\text{п}} = 9,2 \cdot 10^{-4}$ 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 наночастиц оксида циркония (IV) составляет 40–50 мм, для оксида кремния (IV) – она больше в 1,2 раза.

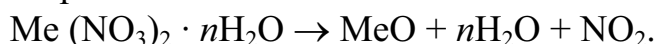
Нанопорошки плазменных оксидов циркония (IV) и кремния (IV), а также суспензии на их основе широко применяются в отечественной электронной промышленности. Они с успехом заменяют импортные полировальные материалы, предназначенные для обработки поверхности полупроводников. Плазмохимический оксид титана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

Преимущества данного метода получения нанопорошков:

- 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.

3.2. Переработка жидкого сырья

Большие количества 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 нежелательными 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



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

Применение 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 0,1 с.

Схема процесса переработки растворов в плазмохимическом реакторе 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.

Большое влияние на скорость процессов теплообмена и химических реакций оказывает начальный размер капель раствора. 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 нужной частоты.

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

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 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 4000 К, диаметре капель раствора 100 мкм, массовом расходе раствора 0,023 кг/с и концентрации раствора по марганцу 0,3 кг/кг.

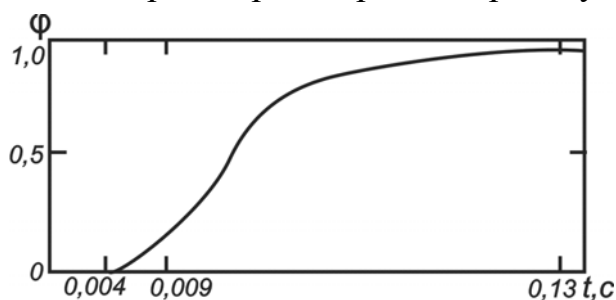


Рис. 57. Временная зависимость степени превращения нитрида марганца в плазме воздуха

Из рис. 57 видно, что полное разложение раствора на оксиды марганца ($\phi = 1$), водяной пар и оксиды азота происходит за 0,13 с.

3.3. 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.

В мировой практике имеется опыт промышленного применения процессов вскрытия руд в плазме. Так, фирма «ТАФА» (США) уже более 30 лет эксплуатирует установку по термическому вскрытию циркона $ZrSiO_4$. 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.

Другой пример применения метода – 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. После перевода исходного сырья в газовую фазу время реакции не превышает 10^{-4} с. Результаты термодинамического расчета этого процесса, приведенные на рис. 58, показывают, что при высоких температурах обеспечивается полная переработка оксида в газовой фазе. Таким образом, одно из важнейших требований – чистота продукта – в этом случае обеспечено.

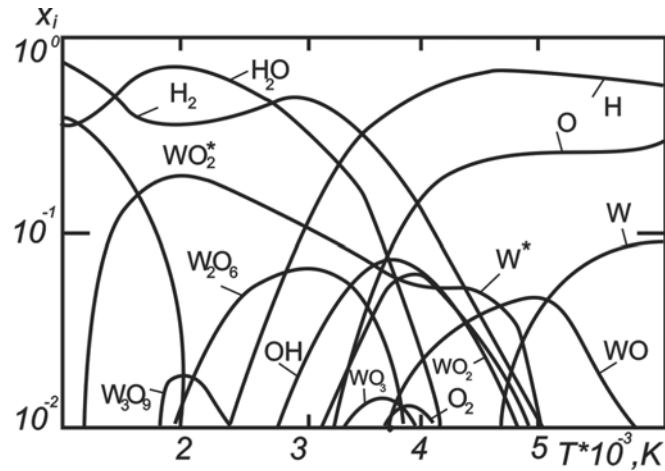


Рис. 58. Равновесный состав системы $W-O-H$; соотношение WO_3 ; H – стехиометрическое (* – соответствует конденсированной фазе)

Опираясь на результаты исследования кинетики восстановления, оказалось возможным высказать обобщающее положение о лимитировании процесса плазменного восстановления степенью перехода оксидов в газовую фазу. Размеры частиц сырья, подаваемого в плазму, составляют обычно 50–150 мкм, оценки показывают, что их нагрев до температур испарения происходит за 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. 59.

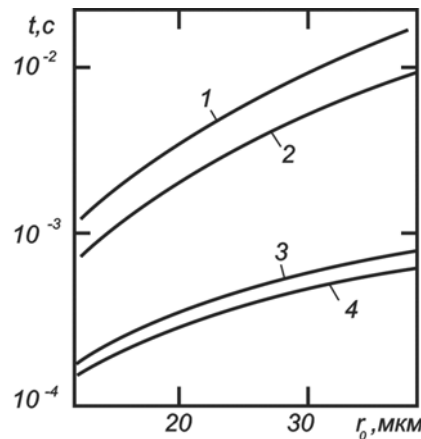


Рис. 59. Время испарения частиц WO_2 при 3000К (1, 3) и 3500К (2, 4) в струе аргона (1, 2) и водорода (3, 4)

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. 60.

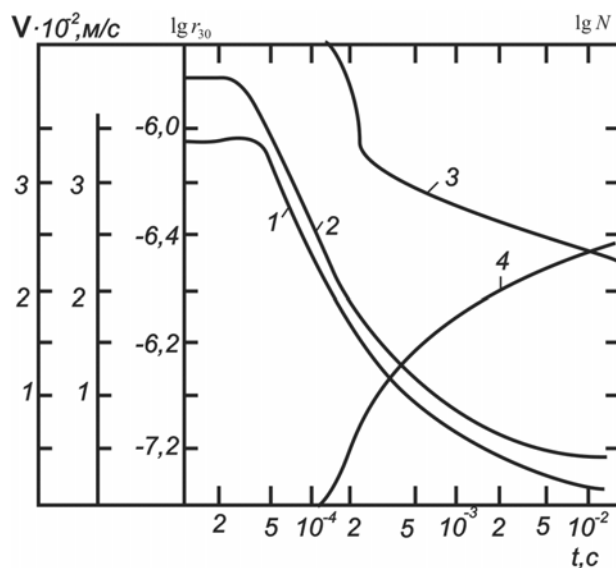


Рис. 60. Зависимость скорости (1), температуры (2), концентрации (3), и среднекубического радиуса (4), конденсированных частиц вольфрама в рабочем объеме плазменной струи водорода (исходный размер частиц – 40 мкм)

Конструкция реакторов для осуществления таких процессов должна обеспечивать достаточно большое время пребывания частиц в высокотемпературном потоке. Выше мы уже рассматривали применение для этого многоструйных реакторов. Проведенные исследования показали, что хорошие результаты могут быть получены и при боковом вводе сырья в реактор с одним плазмотроном. На рис. 61 приведена схема установки, предназначенной для получения вольфрама путем восстановления оксидов в водородной плазме.

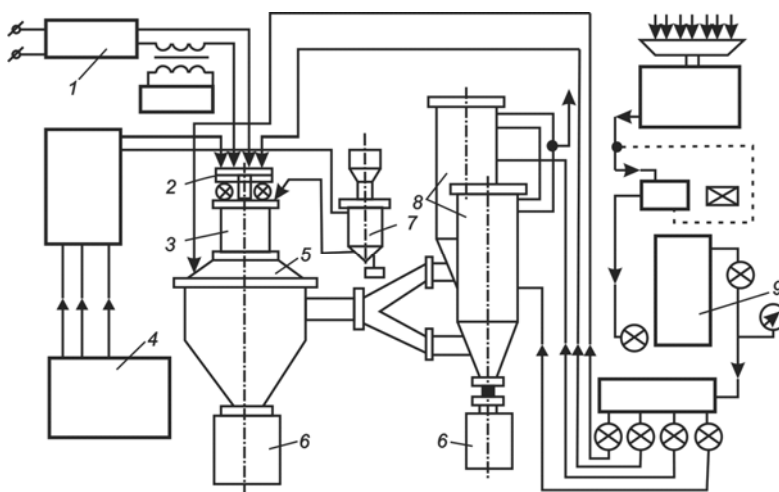


Рис. 61. Схема плазменно-дуговой установки мощностью 120 кВт для восстановления WO_3 :
 1 – источник питания, 2 – плазмотрон, 3 – реактор,
 4 – система газообеспечения, 5 – осадительная камера, 6 – приемный бункер,
 7 – дозатор сырья, 8 – фильтры, 9 – система водоснабжения

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 2500–3300 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. Кратковременный отжиг порошка в среде водорода при 973–1073 К в печах снижает содержание в нем кислорода. Прямые энергозатраты на получение нанопорошков вольфрама составляют 22–30 МДж/кг. Высокая дисперсность порошков значительно улучшает структурно-чувствительные свойства получаемых из них изделий.

Нанодисперсные порошки тугоплавких карбидов металлов (кремния, титана, вольфрама, тантала и др.), содержащие относительно небольшое количество примесей, получают подачей в поток плазмы порошков оксидов металлов с восстановительным газом, содержащим углерод (природный газ или пропан-бутановую смесь).

Нанодисперсные 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. Схема установки для плазменной переработки тугоплавких порошков металлов и металлоидов приведена на рис. 62.

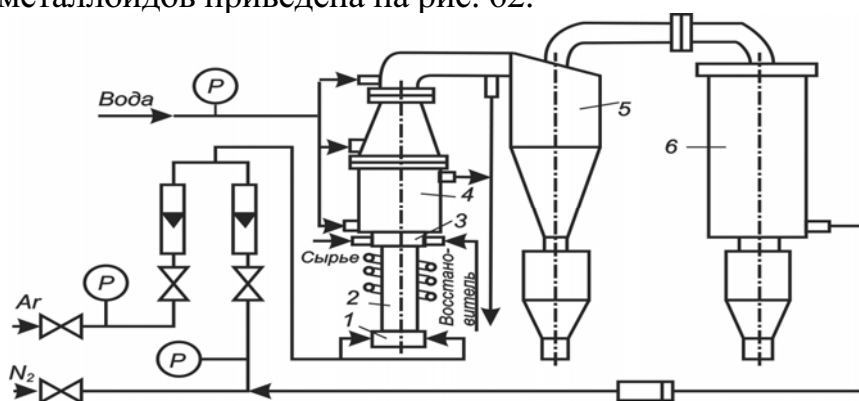


Рис. 62. Плазмохимическая установка для переработки порошков тугоплавких металлов и металлоидов:

1 – узел подачи плазмообразующего газа, 2 – ВЧ-плазмотрон, 3 – узел подачи исходного сырья, 4 – плазмохимический реактор, 5 – циклон, 6 – фильтр

С помощью 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 реактор вместе с исходным порошком. На выходе из реактора 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. Полученные с применением ВЧ-плазмы порошки отличаются малым содержанием посторонних примесей (табл. 4).

Таблица 4

Характеристики нанопорошков, 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 1000	0,8	до 1
ZrN	14,1	–	–	8,6
β-Nb ₂ N	9	80	–	до 5
δ-NbN	16–28	–	–	до 5

Величиной удельной поверхности порошков можно управлять, изменяя количество аммиака, подаваемого на закалку. Данный метод открывает возможности к созданию композитов. Подавая в азотную плазму совместно порошки титана и алюминия получают порошки нитридного титан-алюминиевого композита. Образующиеся при высоких температурах частицы нитрида титана служат центрами конденсации нитрида алюминия. Полученные 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. Данный метод имеет следующие достоинства:

- высокая производительность оборудования;
- широкая область применения (разложение сложных веществ, восстановление, синтеза нитридов);
- доступность и недефицитность сырья;
- порошки относятся к классу высокодисперсных;
- простота оборудования и технологических схем;

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы особенности переработки легколетучих соединений металлов в потоке плазмы? Его достоинства и недостатки?
2. Назовите легколетучие соединения, пригодные для использования в качестве сырья?
3. Каковы особенности переработки диспергированного жидкого сырья в потоке плазмы? Его достоинства и недостатки?
4. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения нанодисперсных порошков оксидов металлов из диспергированных водно-солевых растворов в потоке плазмы. Их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
5. Каковы особенности переработки дисперсного твердого сырья в потоке плазмы? Его достоинства и недостатки?
6. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения нанопорошков нитридов металлов из хлоридов в потоке плазмы. Их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
7. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения нанодисперсных порошков карбидов металлов из хлоридов в плазме. Их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
8. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения нанодисперсных порошков оксидов металлов из хлоридов в потоке плазмы. Их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
9. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения нанодисперсных порошков металлов из дисперсного твердого сырья в потоке восстановительной плазмы. Их достоинства и недостатки. Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.
10. Приведите технологические схемы и показатели процессов получения нанодисперсных порошков нитридов и карбидов металлов из дисперсного твердого сырья в потоке плазмы. Их достоинства и недостатки? Запишите химические реакции получения нитридов металлов из этого сырья.

4. ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВЕЩЕСТВ

4.1. Плазмокаталитическая утилизация нефтяных отходов

4.1.1. Технологическая схема процесса

В процессе добычи и переработки нефти и газа образуются жидкие органические отходы (нефтяные шламы, газоконденсатные отходы, промышленные водно-органические стоки и др.), содержащие в своем составе жидкие углеводороды, механические примеси (песок, ил и др.) и воду [5, 6].

В процессе эксплуатации автомобильного транспорта, различного оборудования и механизмов также образуются жидкие органические отходы, содержащие отработанные масла и продукты их разложения.

Объемы накопленных таких жидких органических отходов (ЖОО) составляют, только в России, миллионы тонн. Плановые платежи за их размещение и хранение составляют миллиарды рублей в год.

Существующие традиционные технологии (в основном, термические) не решают проблемы утилизации и обезвреживания таких отходов и приводят к образованию различных токсичных органических соединений (диоксины, бенз(о)пирены и др.).

Предлагается утилизацию и обезвреживание таких ЖОО осуществлять в условиях неравновесной каталитически активной воздушной плазмы электрических разрядов в виде диспергированных горючих водотопливных композиций при рабочих температурах горения не менее 1200 °С, чтобы не допустить образования различных вредных и токсичных органических загрязняющих веществ (ЗВ).

Предлагается Установка плазмокаталитической утилизации нефтяных шламов для переработки и обезвреживания различных ЖОО.

В общем случае Установка представляет собой функциональное объединение двух блоков (рис. 63):

- генераторный блок (высокочастотный генератор) 1;
- технологический блок 2.

Жидкие органические отходы, поступившие в узел подготовки отходов 9, механически измельчают, гомогенизируют и полученную однородную горючую топливную композицию (ГТК) направляют в смеситель 7 узла диспергирования отходов 6 плазмокаталитического реактора 3. Сюда же поступает очищенная от механических примесей оборотная технологическая вода (ООВ) из узла мокрой очистки и охлаждения оборотной технологической воды 11.

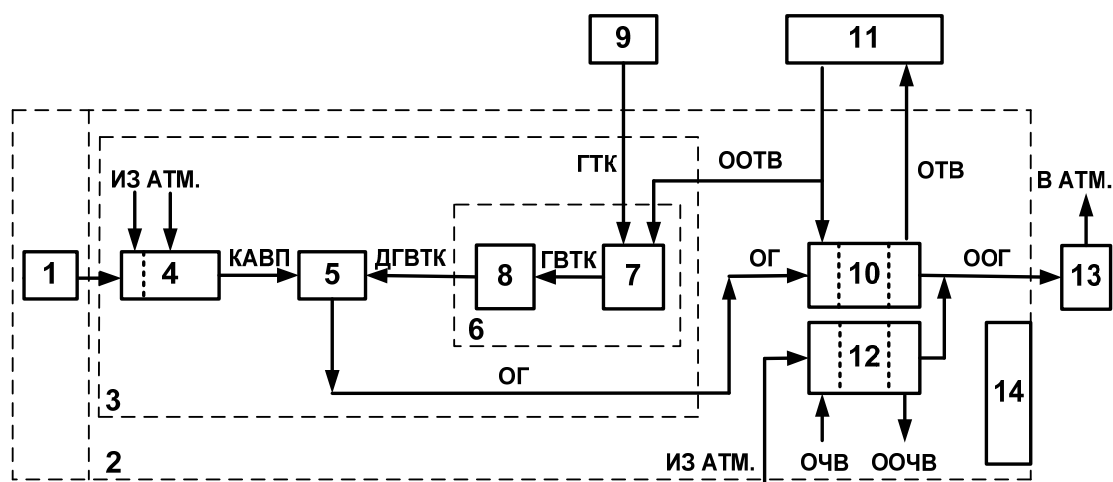


Рис. 63. Технологическая схема установки плазмокаталитической утилизации жидких органических отходов

В смесителе 7 получают горючую водотопливную композицию (ГВТК) с температурой горения не менее 1200 °С и направляют в форсунку 8 узла диспергирования отходов 6, диспергируют и в виде диспергированной горючей водотопливной композиции (ДГВТК) утилизируют в реакционной камере 5 плазмокаталитического реактора 3 в условиях неравновесной каталитически активной воздушной плазмы (КАВП), генерируемой высокочастотным плазмотроном 4, с получением газообразных и твердых продуктов утилизации.

При горении ДГВТК, содержащей значительное количество воды (30–70 %), происходят сложные химические процессы, связанные с испарением воды и наличием ее паров в зоне горения. Это повышает скорость горения ДГВТК вследствие увеличения количества активных центров, каковыми являются положительно и отрицательно заряженные ионы, образующиеся в результате диссоциации воды. Появление в зоне горения ДГВТК большого числа активных центров атомарного водорода H^+ и гидроксида OH^- во много раз ускоряет реакцию окисления топлива. Вода не только является инициатором реакции окисления топлива, но и участвует в протекании самих реакций. Это подтверждается изменением интенсивности свечения пламени, которое наблюдается с увеличением содержания воды в ДГВТК. При горении ДГВТК уменьшается дымление, которое является следствием дефицита кислорода в зоне протекания реакции.

Из плазмокаталитического реактора 3 отходящие газы (ОГ) в виде пылепарогазовой смеси направляют в узел мокрой очистки отходящих газов 10, охлаждают, очищают от твердых продуктов утилизации (песок, пыль) и через вытяжной вентилятор 13 очищенные отходящие газы (ООГ) выбрасывают в атмосферу.

Образующуюся в узле мокрой очистки отходящих газов 10 водную суспензию из твердых продуктов утилизации направляют в узел мокрой очистки и охлаждения оборотной технологической воды 11, охлаждают, очищают от твердых продуктов утилизации и вновь направляют в смеситель 7 для подготовки ГВТК.

Технико-экономическая и экологическая эффективность предлагаемого способа утилизации отходов доказана на примере утилизации нефтяных шламов, исходные предельные составы которых приведены в таблице.

Таблица 5

Исходные предельные составы нефтяных шламов

Состав нефтяного шлама (НШ)	Состав-1, %	Состав-2, %
Нефтяной шлам в целом		
Асфальтены	1,69	10,27
Смолы	3,17	13,49
Масла	13,24	67,94
Вода	5,63	7,98
Механические примеси	76,27	0,32
Органическая составляющая нефтяного шлама		
Асфальтены	9,33	11,20
Смолы	17,52	14,72
Масла	73,15	74,08

4.1.2. Высокочастотный генератор плазмы

В Томском политехническом университете в течение ряда лет разрабатываются высокочастотные генераторы низкотемпературной плазмы – высокочастотные (ВЧ) факельные плазмотроны, которые с успехом используются не только для научных исследований, но и для практической реализации целого ряда технологических процессов: плазмохимическая денитрация водно-солевых растворов металлов, вскрытие рудных концентратов, утилизация и обезвреживание жидких органических отходов [1, 2].

Здесь представлены результаты экспериментальных исследований режимов работы ВЧ факельного плазмотрона в составе плазменной установки на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13 (источник питания) с номинальной колебательной мощностью 60 кВт и рабочей частотой 13,56 МГц. Плазменная установка представляет собой функциональное объединение двух блоков (рис. 64): высокочастотный генератор ВЧГ8-60/13 (источник питания) и ВЧ факельный плазмотрон.

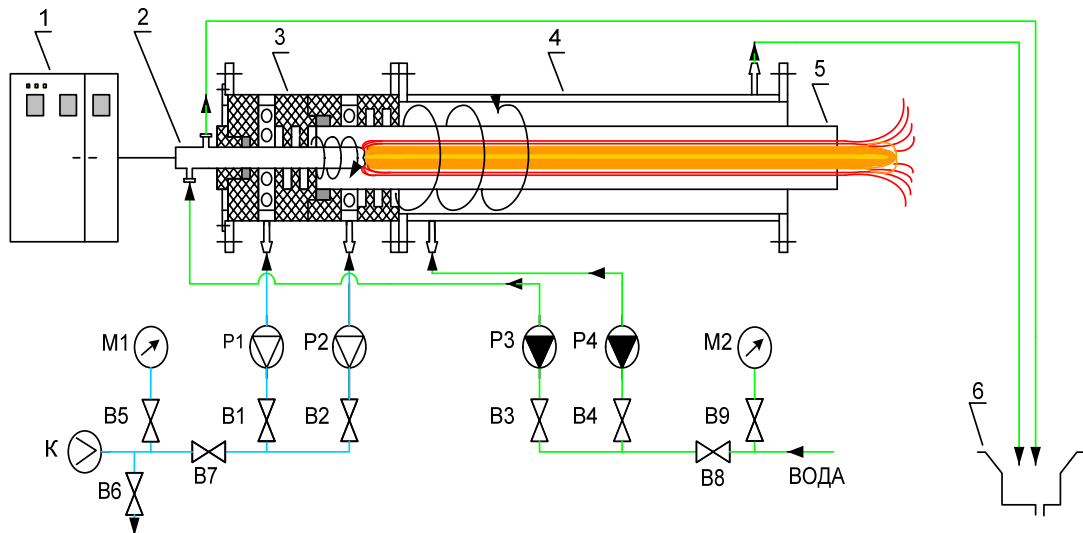


Рис. 64. Схема плазменной установки:

1 – высокочастотный генератор ВЧГ8-60/13; 2 – водоохлаждаемый медный электрод; 3 – узел ввода плазмообразующего и охлаждающего газа; 4 – водоохлаждаемый корпус ВЧ факельного плазмотрона; 5 – кварцевая разрядная камера ВЧ факельного плазмотрона; 6 – слив охлаждающей воды; К – компрессор; М1, М2 – манометры; Р1–Р4 – ротаметры; В1–В9 – вентили

На рис. 65. показано влияние газодинамического обдува воздухом кварцевой разрядной камеры на потери тепловой мощности от ВЧ факельного разряда в корпус ВЧ факельного плазмотрона при различных значениях анодного тока (мощности ВЧ факельного разряда).

Из анализа полученных графических зависимостей следует, что при неизменной мощности ВЧ факельного разряда, повышение газодинамического обдува воздухом кварцевой разрядной камеры (расхода охлаждающего газа) с 1,0 г/с до 3,5 г/с не оказывает существенного влияния на потери тепловой мощности от ВЧ факельного разряда в корпус плазмотрона.

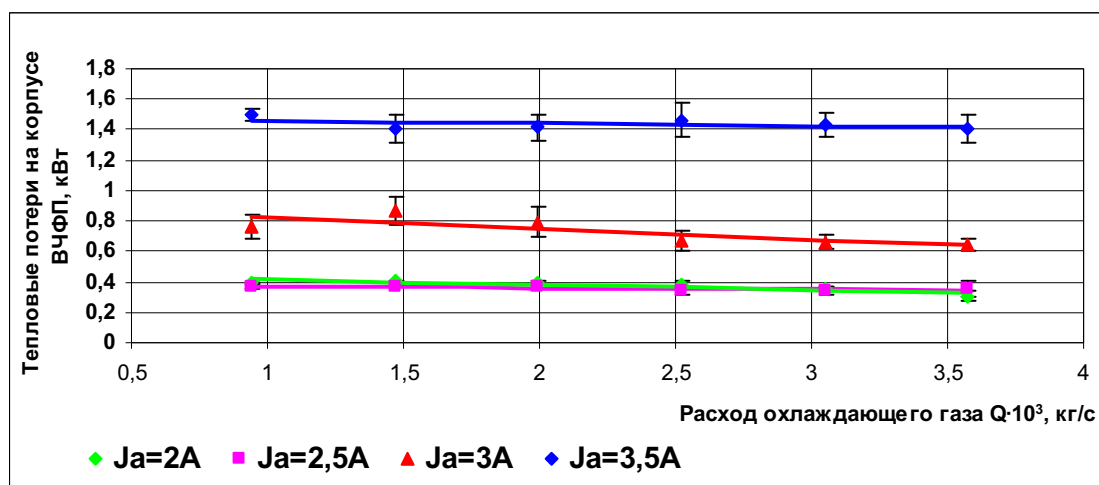


Рис. 65. Влияние газодинамического обдува на потери тепловой мощности в корпус ВЧ факельного плазмотрона

При увеличении анодного тока с 2,0А до 3,5 А (или мощности разряда с 7 кВт до 24 кВт) характер зависимостей практически не изменяется. Из этого следует, что передача тепловой мощности от ВЧ факельного разряда в корпус плазмотрона через кварцевую разрядную камеру происходит, в основном, за счет излучения от ВЧ факельного разряда, а теплопроводность и конвективный теплообмен не играют существенной роли.

На рис. 66 показано влияние газодинамического обдува воздухом кварцевой разрядной камеры на КПД ВЧ факельного плазмотрона.

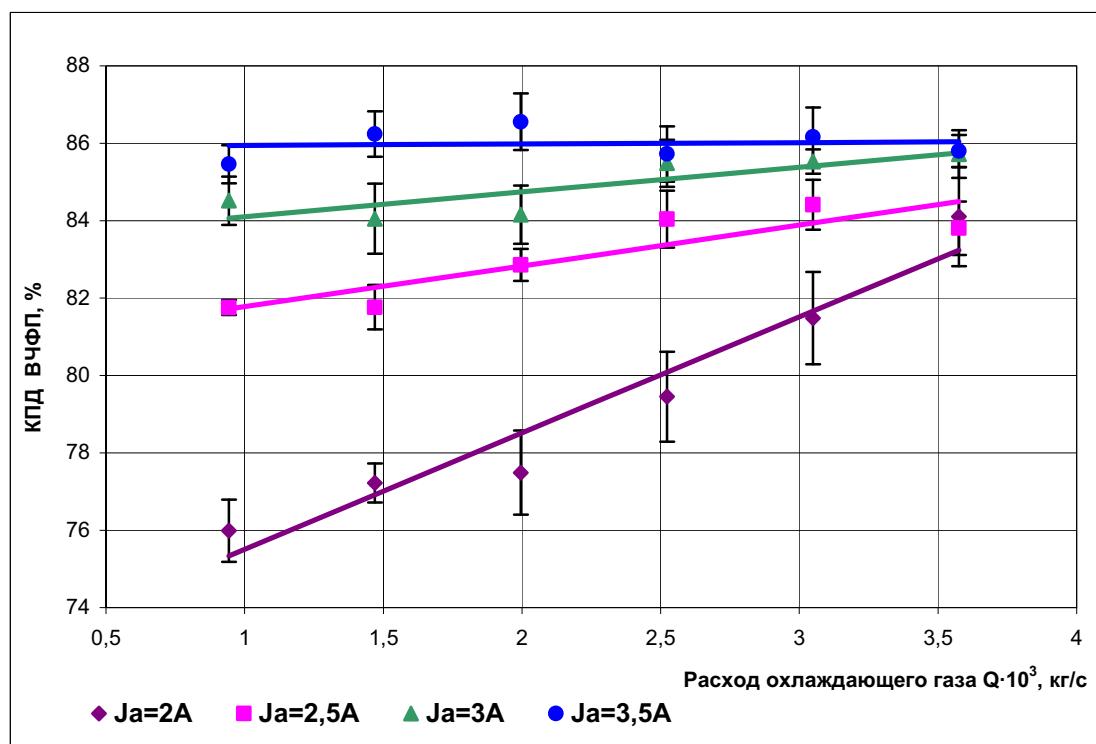


Рис. 66. Влияние газодинамического обдува на КПД ВЧ факельного плазмотрона

Из анализа полученных графических зависимостей следует, что при мощностях ВЧ факельного разряда до 13 кВт ($J_A = 2,0 \div 2,5$ А) повышение расхода охлаждающего газа с 1,0 г/с до 3,5 г/с оказывает существенное влияние на КПД плазмотрона. При дальнейшем повышении мощности ВЧ факельного разряда до 18÷25 кВт ($J_A = 3 \div 3,5$ А) влияние газодинамического обдува воздухом кварцевой разрядной камеры на КПД плазмотрона существенно снижается.

На рис. 67 показано влияние среднemasсовой температуры ВЧ факельного разряда на потери тепловой мощности от ВЧ факельного разряда в корпус ВЧ факельного плазмотрона.

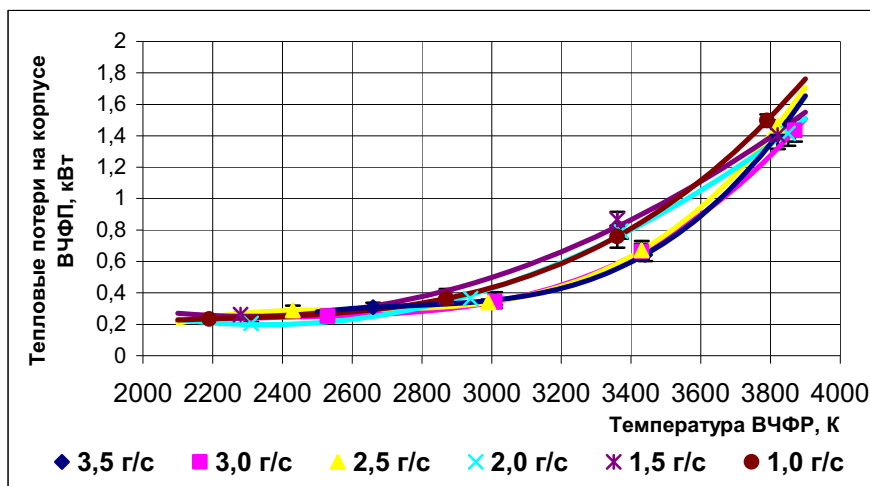


Рис. 67. Влияние температуры ВЧ факельного разряда на потери тепловой мощности в корпус ВЧ факельного плазмотрона

Из анализа полученных графических зависимостей следует, что повышение среднемассовой температуры ВЧ факельного разряда приводит к росту потерь тепловой мощности от ВЧ факельного разряда в корпус плазмотрона во всем диапазоне изменения расхода охлаждающего газа. Из этого следует, что передача тепловой мощности от разряда в корпус плазмотрона через кварцевую разрядную камеру происходит, в основном, за счет излучения от ВЧ факельного разряда, а теплопроводность и конвективный теплообмен также не играют существенной роли.

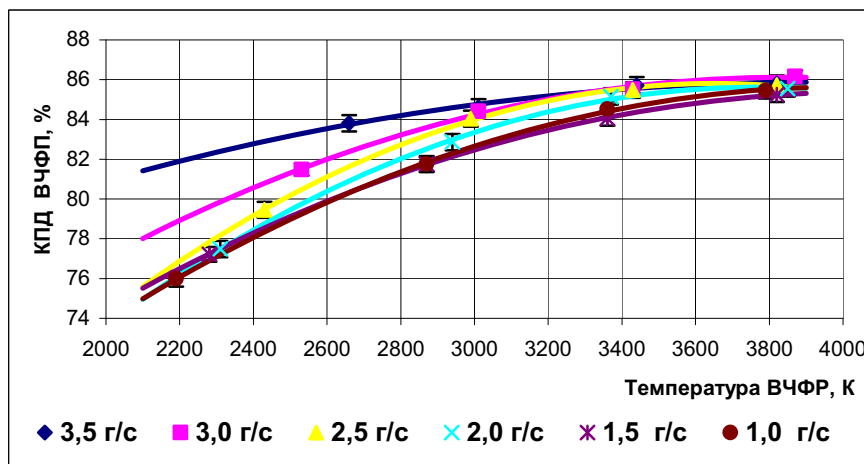


Рис. 68. Влияние температуры ВЧФР на КПД ВЧ факельного плазмотрона

На рис. 68 показано влияние среднемассовой температуры ВЧ факельного разряда на КПД ВЧ факельного плазмотрона. Из анализа полученных графических зависимостей следует, что с увеличением среднемассовой температуры ВЧ факельного разряда КПД плазмотрона плавно возрастает до 86 % и далее остается на прежнем уровне.

На рис. 69 представлена зависимость потерь тепловой мощности в корпус ВЧ факельного плазмотрона от мощности ВЧ факельного разряда. Из анализа полученных графических зависимостей следует, что потери тепловой мощности от ВЧ факельного разряда в корпус ВЧ факельного плазмотрона возрастают с увеличением мощности разряда во всем диапазоне изменения расхода охлаждающего газа.

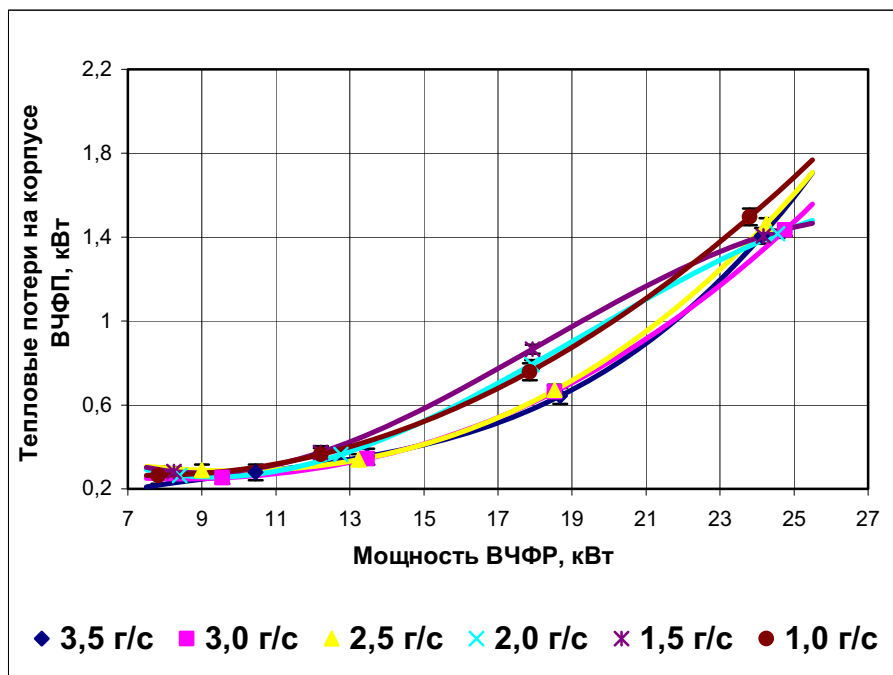


Рис. 69. Влияние мощности ВЧФР на потери мощности в корпус ВЧФП

На рис. 70 показано влияние мощности ВЧ факельного разряда на потери тепловой мощности в водоохлаждаемый медный электрод. Из анализа полученных графических зависимостей следует, что с повышением мощности ВЧ факельного разряда с 7 кВт до 24 кВт потери тепловой мощности от ВЧ факельного разряда в водоохлаждаемый медный электрод плавно возрастают до 2,5 кВт и далее остаются на прежнем уровне.

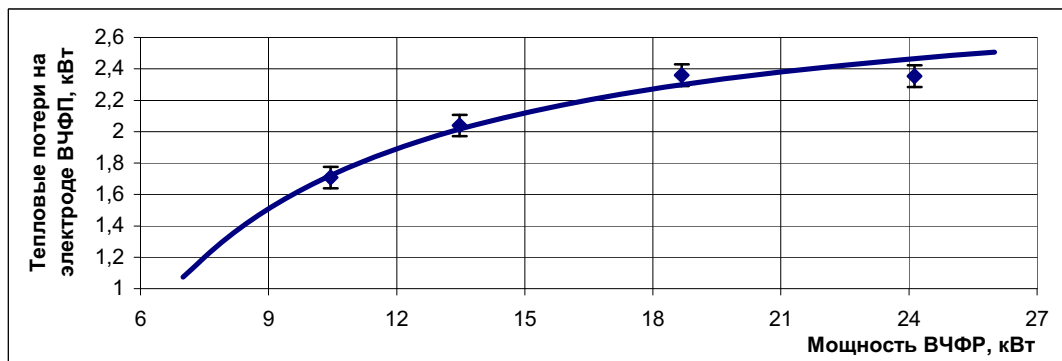


Рис. 70. Влияние мощности ВЧ факельного разряда на потери тепловой мощности в водоохлаждаемый медный электрод

Таким образом, при расходах охлаждающего газа до 1,5 г/с, газодинамический обдув воздухом кварцевой разрядной камеры ВЧ факельного плазмотрона эффективно снижает потери тепловой мощности от ВЧ факельного разряда в корпус плазмотрона за счет теплопроводности и конвективного теплообмена и обеспечивает ему высокий КПД (86 %).

Для дальнейшего снижения потерь тепловой мощности от ВЧ факельного разряда в корпус плазмотрона через кварцевую разрядную камеру за счет излучения от ВЧ факельного разряда может быть достигнуто за счет нанесения светоотражающих покрытий на внутреннюю стенку корпуса плазмотрона.

4.1.2. Диспергирование нефтяных отходов

Разработана математическая модель процесса механического диспергирования вязких жидкостей в условиях плазменного нагрева пленки на вращающемся диске. В результате проведенных расчетов показано, что при плазменном подогреве пленки жидкости на вращающемся диске до 300 °С при низких частотах вращения (50 Гц) достигается такое же тонкое распыление, как и при диспергировании холодной пленки на высоких частотах вращения диска (200 Гц), что позволяет отказаться от применения специальных высокооборотных электродвигателей для вращения дисков. Разработанная математическая модель может быть использована при расчете и оптимизации режимов работы дисковых форсунок, предназначенных для диспергирования вязких и высоковязких жидкостей, а также горючих водотопливных композиций различного состава. Проведена экспериментальная проверка рекомендуемых режимов диспергирования на установке плазмокаталитической утилизации нефтяных шламов.

Диспергирование жидкостей является важнейшей частью таких технологических процессов, как сжигание жидкого топлива, огневая переработка и обезвреживание жидких органических отходов [1, 2]. Такое широкое применение диспергирования жидкостей объясняется тем, что уменьшение размеров капель в этих процессах резко увеличивает коэффициент теплопередачи, уменьшает время протекания процесса, что позволяет значительно уменьшить габариты технологических аппаратов.

Можно выделить следующие способы диспергирования жидкостей: гидравлическое, пневматическое, акустическое, электрическое, ультразвуковое, пульсационное, механическое, комбинированные способы [6]. Каждое из них имеет свои достоинства и недостатки. Указанные способы диспергирования жидкостей, кроме механического, пригодны для диспергирования жидкостей маловязких и без механических примесей.

При механическом способе диспергирования уменьшение диаметра образующихся капель обычно достигают в результате повышения скорости вращения дисков, что требует применения высокооборотных электродвигателей для их вращения (до 20000 об/мин).

Уменьшение диаметра капель может быть достигнуто и в результате повышения температуры пленки жидкости на вращающемся диске. Это позволило бы использовать для вращения дисков обычные электродвигатели, питающиеся от промышленной электрической сети ($f = 50$ Гц, $n = 3000$ об/мин).

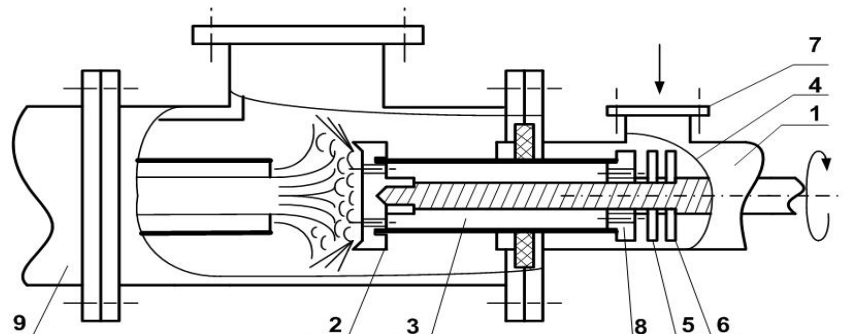


Рис. 71. Схема диспергирования вязкой жидкости в плазмокаталитическом реакторе

На рис. 71 приведена схема диспергирования вязкой жидкости в плазмокаталитическом реакторе.

Здесь 1 – дисковая форсунка, которая состоит из вращающегося диска 2, внутренней и внешней камер 3 и 4, дисков-эмульгаторов 5 и 6.

Через патрубок ввода 7 вязкая жидкость подается во внешнюю камеру 4 дисковой форсунки 1, где с помощью дисков-эмульгаторов 5 и 6 гомогенизируется и через втулку с отверстиями 8 подается во внутреннюю камеру 3 и далее на вращающийся диск 2, который превращает эту жидкость в капли (аэрозоль).

Для подогрева пленки вязкой жидкости, образующейся на поверхности диска 2, используется струя воздушной плазмы с температурой 1500÷6000 К, генерируемая высокочастотным факельным плазмотроном 9. Данный способ и устройство защищены патентом РФ на изобретение [3].

Диаметр образующихся капель жидкости рассчитывался следующим образом:

$$d_k = \delta C We^{-0,5} Lp^{-0,04},$$

где

$$\delta = \left(\frac{3\mu Q}{2\pi\rho\omega^2 r^5} \right)^{0,333} - \text{толщина пленки жидкости};$$

$$We = \frac{1}{9} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1,667} \left(\frac{\rho^4 Q^5 \omega^2}{y^3 r^4 \mu} \right)^{0,333} - \text{критерий Вебера};$$

$$Lp = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{0,333} \left(\frac{Q\rho^2\sigma^3}{\omega^2 r^2 \mu^5}\right)^{0,333} - \text{критерий Лапласа};$$

C – константа; Q – расход жидкости, м³/сек; μ – коэффициент динамической вязкости жидкости; Н·с/м²; ρ – плотность жидкости, кг/м³; $\omega = 2\pi f$ – угловая скорость вращающегося диска, рад/с; f – частота вращения диска; Гц, σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости; Н/м, r – радиус диска, м.

Расчеты проведены на примере масла И-50А и воды при следующих условиях: $Q = 500 \div 1500$ л/ч; $f = 50 \div 200$ Гц; диаметр диска $D = 0,05$ и $0,1$ м.

На рис. 72 показано влияние частоты вращения диска на диаметр образующихся капель масла при низкой температуре пленки на диске $t_{пл} = 20$ °С.

Из полученных графических зависимостей следует, что повышение расхода масла с 500 л/ч до 1500 л/ч слабо влияет на диаметр образующихся капель. Увеличение диаметра диска D с 0,05 м до 0,1 м приводит к значительному уменьшению диаметра образующихся капель.

Однако, наиболее сильное влияние на диаметр образующихся капель оказывает частота вращения диска. Так, при диаметре диска 0,05 м, повышение частоты вращения диска (скорости вращения) с 50 Гц (3 000 об/мин) до 200 Гц (12 000 об/мин) приводит к резкому уменьшению диаметра образующихся капель с 600÷680 мкм до 170÷190 мкм (в 3÷3,5 раза), а при $D = 0,1$ м – с 390÷440 мкм до 100÷120 мкм (в 4 раза).

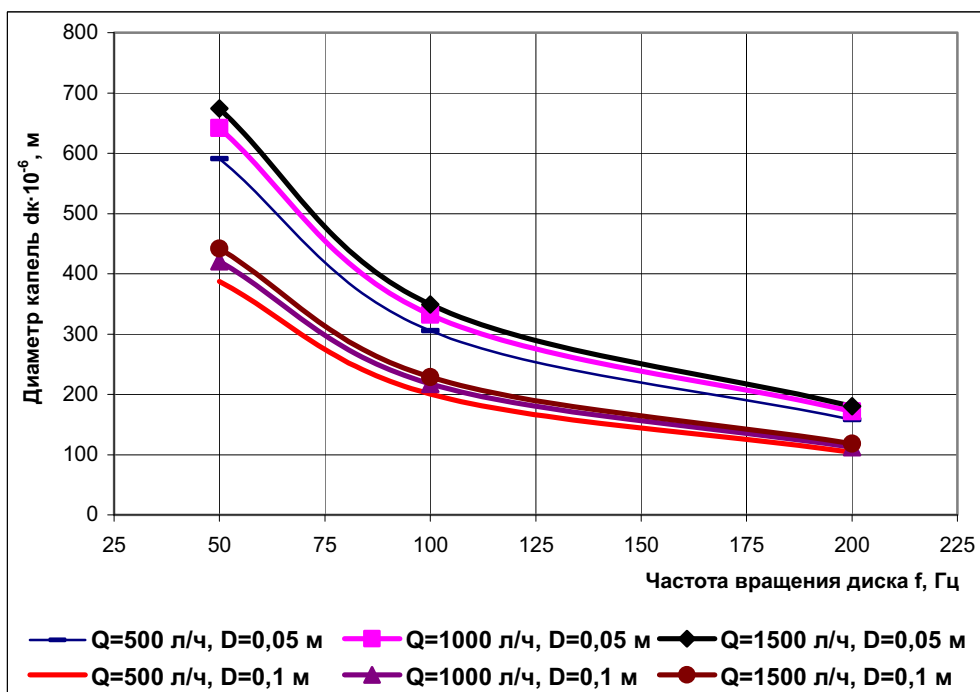


Рис. 72. Влияние частоты вращения диска на диаметр образующихся капель масла

На рис. 73 приведены результаты сравнительных расчетов диаметра образующихся капель масла и воды. Полученные графические зависимости позволяют оценить диаметр образующихся капель при механическом диспергировании холодных водомасляных композиций различного состава.

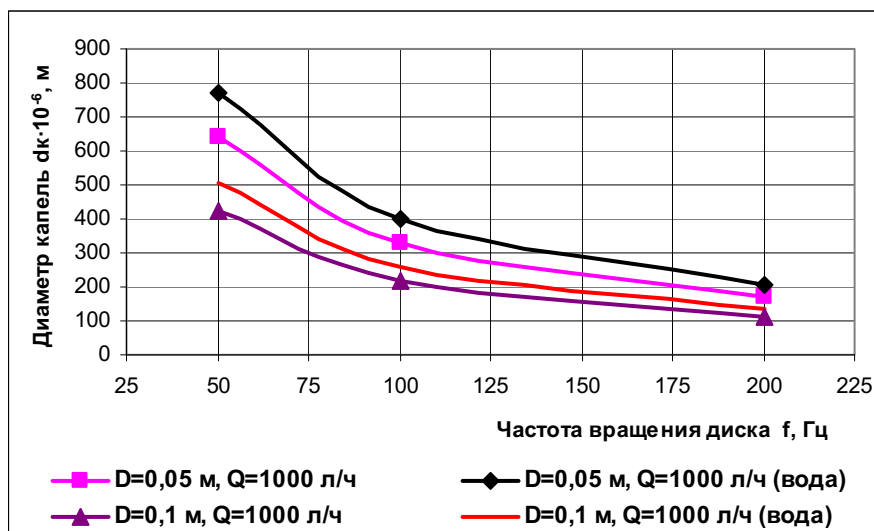


Рис. 73. Влияние частоты вращения диска на размеры образующихся капель масла и воды

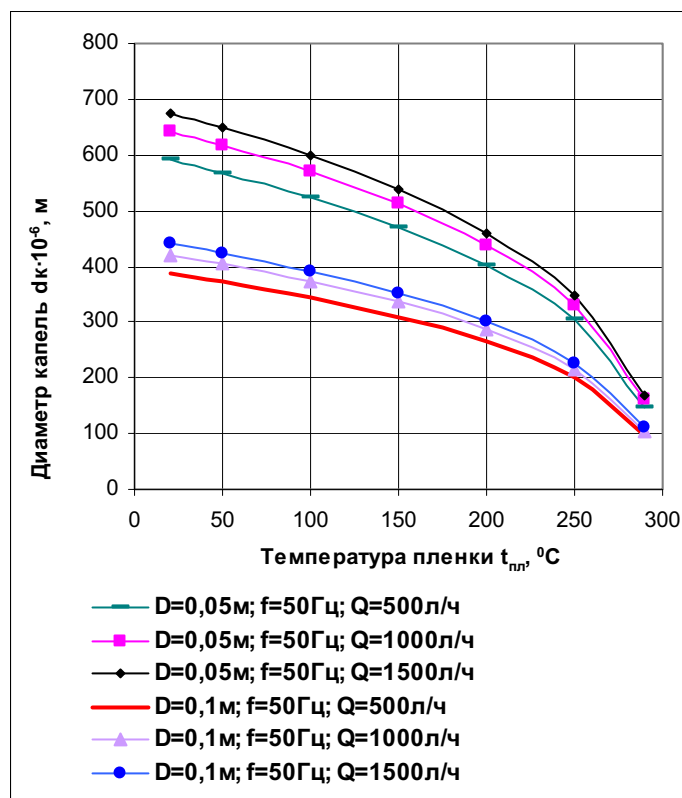


Рис. 74. Влияние температуры пленки на диаметр образующихся капель масла

На рис. 74 показано влияние температуры пленки масла на вращающемся диске на диаметр образующихся капель при постоянной частоте вращения диска $f = 50$ Гц.

Из полученных графических зависимостей следует, что повышение расхода масла с 500 л/ч до 1500 л/ч слабо влияет на диаметр образующихся капель. Увеличение диаметра вращающегося диска с 0,05 м до 0,1 м приводит к значительному уменьшению диаметра образующихся капель.

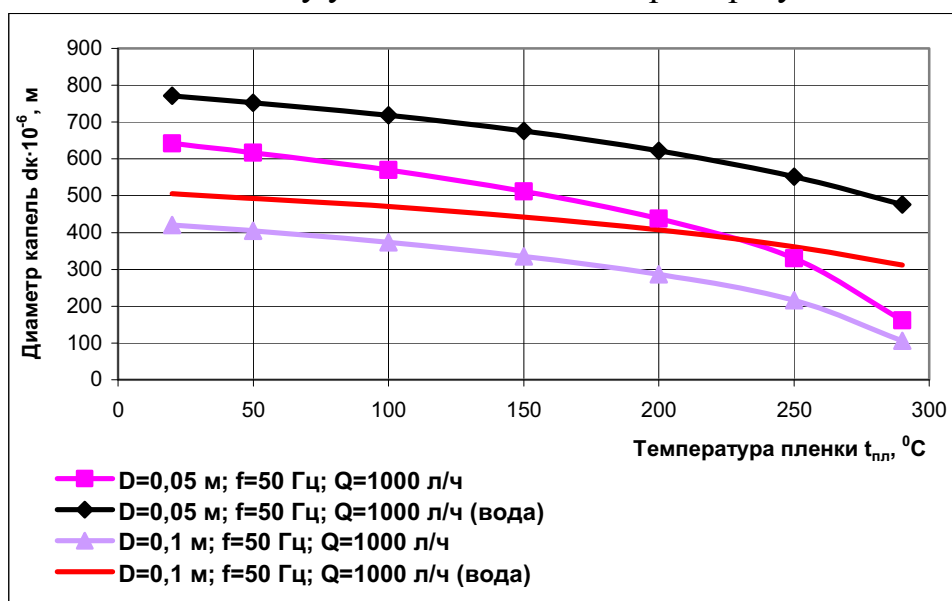


Рис. 75. Влияние температуры пленки на размеры образующихся капель масла и воды

Однако, наиболее сильное влияние на диаметра образующихся капель оказывает повышение температуры пленки масла на вращающемся диске. Так, при диаметре диска $D = 0,05$ м, повышение температуры пленки масла на вращающемся диске с 20 °C до 300 °C приводит к резкому уменьшению диаметра образующихся капель с $600 \div 680$ мкм до $170 \div 190$ мкм (в $3 \div 3,5$ раза), а при $D = 0,1$ м – с $390 \div 440$ мкм до $100 \div 120$ мкм (в 4 раза).

На рис. 75 приведены результаты сравнительных расчетов диаметра образующихся капель масла и воды. Полученные графические зависимости позволяет оценить диаметр образующихся капель при механическом диспергировании водомасляных композиций различного состава.

Таким образом, при дополнительном плазменном подогреве пленки масла (водомасляных композиций) на вращающемся диске до 300 °C при низких частотах вращения (50 Гц) достигается такое же тонкое распыление, как и при диспергировании холодной пленки масла ($t_{пл} = 20$ °C) на высоких частотах вращения диска (200 Гц), что позволяет отказаться от применения специальных высокооборотных электродвигателей.

Разработанная математическая модель может быть использована при расчете и оптимизации режимов работы дисковых форсунок, предназначенных для диспергирования вязких и высоковязких жидкостей, а также горючих водотопливных композиций различного состава.

4.1.3. Плазмокаталитический реактор для утилизации отходов

В процессе добычи и переработки нефти образуются токсичные нефтяные отходы (шламы), содержащие в своем составе тяжелые нефтепродукты (асфальтены, смолы, масла и др.), механические примеси (ил, глину, песок) и воду. Существующие традиционные термические методы обезвреживания таких отходов неэффективны и приводят к образованию различных токсичных органических соединений [1].

Впервые предложено утилизацию и обезвреживание нефтяных шламов осуществлять в условиях высоких плазменных температур в виде диспергированных горючих водотопливных композиций (ГВТК), имеющих адиабатическую температуру горения $T_{ад} \geq 1500$ К [2].

На первом этапе исследований был проведен расчет адиабатической температуры горения горючих водотопливных композиций на основе нефтяных шламов с содержанием механических примесей до 50 % мас.:

$$t_{ад} = \frac{Q_n^p + C_{отх} \cdot t_{отх} + \alpha \cdot \nu_{ок}^0 \cdot C_{ок} \cdot t_{ок}}{\nu \cdot C + \frac{W \cdot C_{H_2O}}{100} + \frac{A \cdot C_A}{100}},$$

где Q_n^p – низшая теплота сгорания жидкого отхода, кДж/кг; $C_{отх}$ – средняя массовая теплоемкость жидкого отхода, кДж/(кг·град); $t_{отх}$ – температура жидкого отхода, °С; α – коэффициент расхода окислителя; $\nu_{ок}^0$ – теоретический расход окислителя, м³/м³; $C_{ок}$ – средняя теплоемкость окислителя, (кДж/м³·град); $t_{ок}$ – температура окислителя, °С; ν – выход продуктов сгорания горючих компонентов жидкого отхода, м³/кг; C – средняя объемная теплоемкость продуктов сгорания горючих компонентов жидкого отхода, кДж/(м³·град); W и A – содержание воды и механических примесей, %; C_W и C_A – средняя массовая теплоемкость водяных паров и механических примесей, кДж/(кг·град).

Как показали опыты по сжиганию жидких горючих отходов некоторых органических веществ [1], достаточное и полное их сгорание в камерах с небольшими потерями тепла в окружающую среду наблюдается при $T_{ад} \geq 1500$ К, причем эта температура необходима и достаточна для самостоятельного горения отходов.

На рис. 76 показано влияние содержания нефтяного шлама и механических примесей на адиабатическую температуру горения ГВТК.

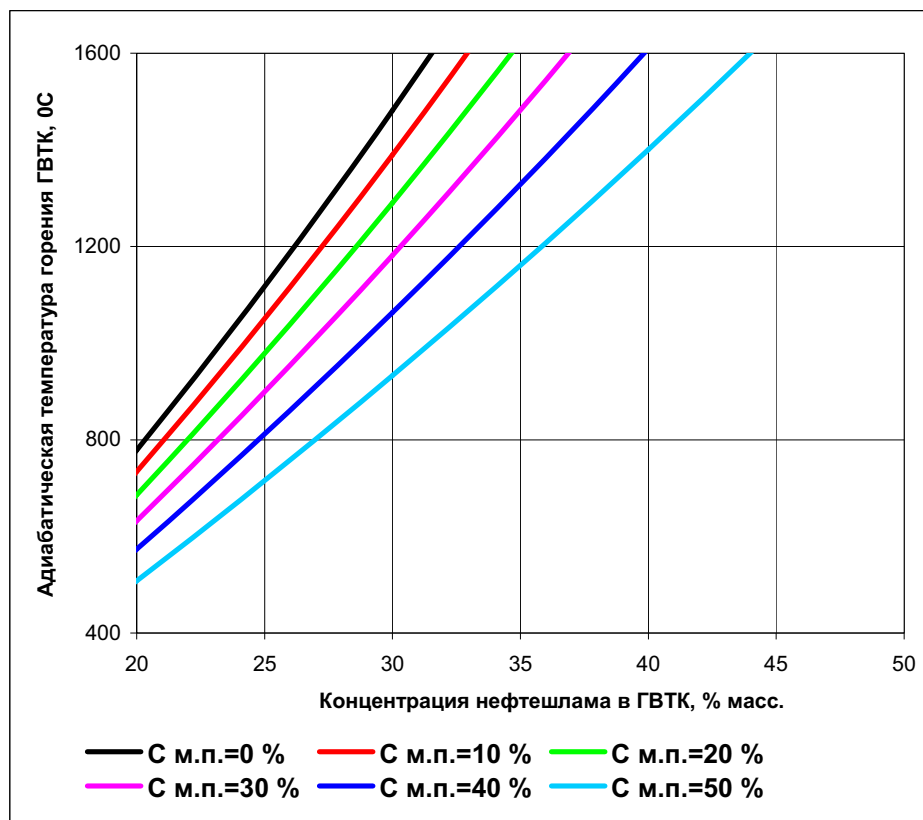


Рис. 76. Влияние содержания нефтяного шлама и механических примесей в горючей водотопливной композиции на адиабатическую температуру горения

Используя приведенные на рис. 76 графические зависимости можно определять состав ГВТК, имеющих $T_{ад} \geq 1500$ К. Так, при содержании механических примесей $C_{м.п.} = 30$ % мас., для получения ГВТК с $T_{ад} \geq 1500$ К содержание нефтяного шлама и воды должно составлять, соответственно, 27 % и 63 % мас.

Известно, что плазма некоторых электрических разрядов (импульсных, высокочастотных, сверхвысокочастотных, барьерных, тлеющих и др.) является каталитически активной, т. е. обладает каталитическими свойствами [3–5]. В такой плазме температура (энергия) электронов значительно превосходит температуру (энергию) положительно и отрицательно заряженных ионов, нейтральных атомов и молекул. Под действием таких электронов происходит возбуждение и активация атомов и молекул исходного сырья, повышается их реакционная способность, что приводит к существенному росту скорости протекания плазмохимических реакций и выходу целевых продуктов.

На рис. 77 приведена схема установки плазмокаталитической утилизации нефтяных шламов.

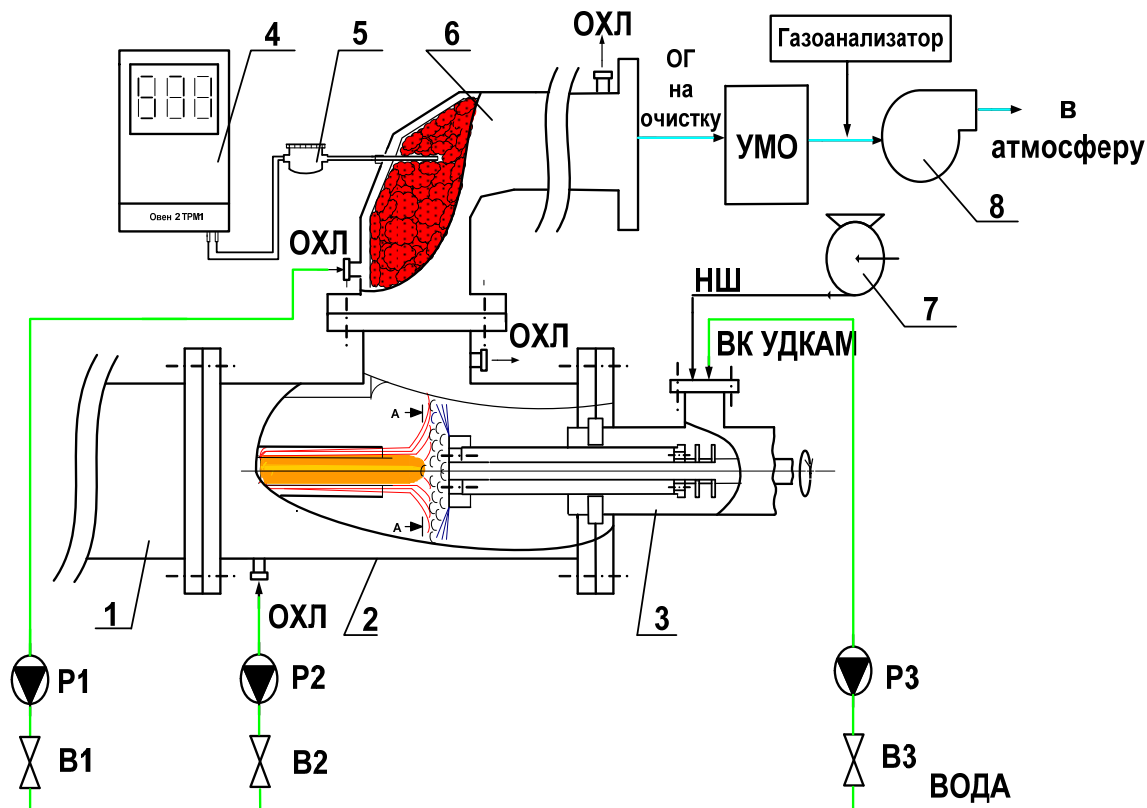


Рис. 77. Установка плазмокаталитической утилизации нефтяных шламов

Установка включает высокочастотный (ВЧ) факельный плазмотрон 1, плазмокаталитический реактор 2, дисковую форсунку 3, регулятор-измеритель температуры 4, термопару 5, газоход 6, узел «мокрой» очистки отходящих газов (УМО), погружной насос 7; вытяжной вентилятор 8. На данной установке утилизацию нефтяных шламов осуществлялась в условиях каталитически активной воздушной плазмы высокочастотного факельного разряда в виде диспергированных горючих водотопливных композиций при среднемассовой температуре $1500 \div 6000$ К, чтобы не допустить образования токсичных органических соединений [2]. На этой установке проводились исследования процесса плазмокаталитической утилизации нефтяных шламов в виде ГВТК различного состава. В исходном нефтяном шламе содержание механических примесей составляло ≈ 10 % мас., а воды $\approx 6,0$ % мас. Мощность воздушной плазменной струи, генерируемой ВЧФП, составляла $P_{стр} = 33$ кВт ($I_a = 5$ А), 44 кВт ($I_a = 6$ А) и 54 кВт ($I_a = 7$ А).

На рис. 78 показано влияние содержания воды в ГВТК на температуру отходящих из реактора газов.

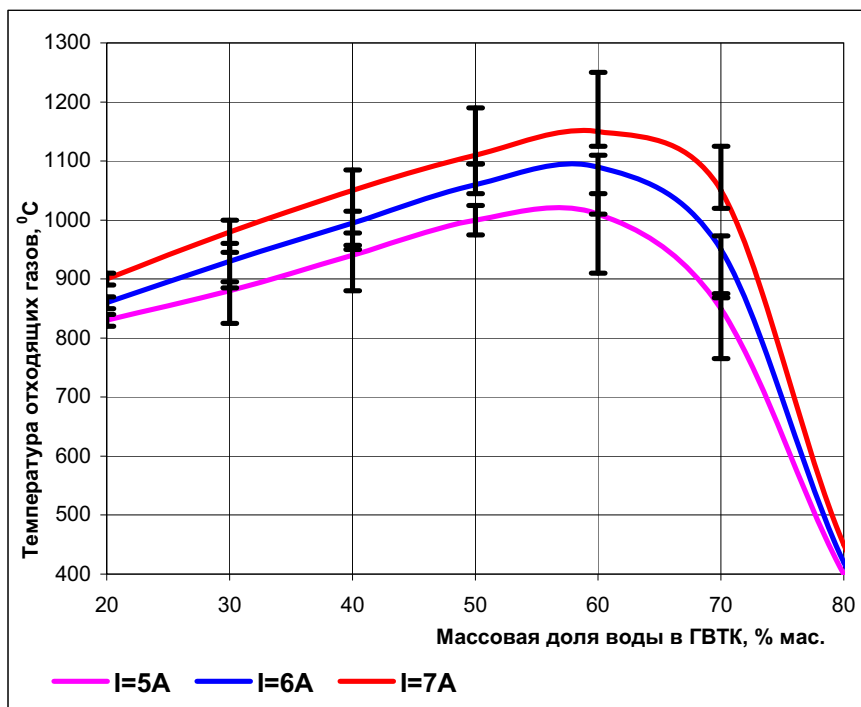


Рис. 78. Влияние содержания воды в ГВТК на температуру отходящих газов

На рис. 79 показано влияние содержания воды в ГВТК на содержание CO в отходящих газах при тех же режимах работы установки.

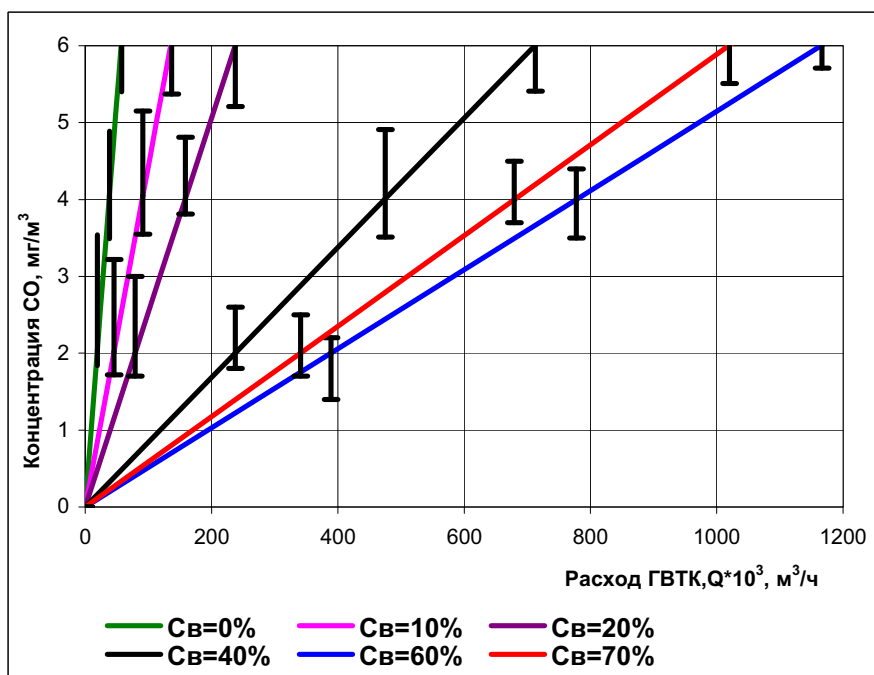


Рис. 79. Влияние содержания воды в ГВТК на содержание CO в отходящих газах

Видно, что низкое содержание воды в ГВТК ($C_v = 0 - 20$ % мас.) приводит к росту содержания СО в отходящих газах, а производительность установки по нефтяному шламу не превышает 200 л/ч. Дальнейшее увеличение массовой доли воды в ГВТК с 20 до 60 % мас. позволяет увеличить производительность установки по нефтяному шламу до 1000 л/ч без превышения ПДК по СО в отходящих газах. По результатам исследований могут быть рекомендованы следующие режимы работы плазмокаталитического реактора:

- мощности плазменной струи, $P_{стр} \geq 45$ кВт;
- состав ГВТК (нефтяной шлам : вода : механические примеси = 32 % : 58 % : 10 %);
- расход ГВТК, $Q \geq 1000$ л/час;
- температура отходящих газов, $t_{отх.г} \geq 1000 \pm 100$ °С.

Результаты проведенных исследований были использованы при создании модернизированной установки плазменной утилизации нефтяных шламов, проведении ее приемочных и сертификационных испытаний с участием представителей Госгортехнадзора и Госстандарта России. Получены сертификаты соответствия Госстандарта России на серийное производство таких установок и разрешение Госгортехнадзора России на их применение на опасных производственных объектах.

Определены оптимальные составы таких горючих водотопливных композиций на основе нефтяных шламов с содержанием механических примесей до 50 % мас. С учетом полученных результатов разработана конструкция плазмокаталитического реактора и проведены экспериментальные исследования по оптимизации режимов его работы.

На Установку плазмокаталитической утилизации нефтяных шламов получены:

- Патент РФ № 2218378 на изобретение «Способ утилизации нефтяных шламов и плазмокаталитический реактор для его осуществления». Приоритет от 09.12.2002 г. (Патентообладатели: Томский политехнический университет и ОАО «Томскнефть» ВНК).

- Сертификат соответствия Госстандарта России (№ РОСС RU.НО03.В00176) на серийное производство Установки.

- Разрешение Госгортехнадзора России (№ РРС 03-10886) на применение Установки.

- Санитарно-эпидемиологическое заключение Госсанэпиднадзора России (№70.ТС.01.368.Т.000145.09.03 от 22.09.03) на технические условия «Установка плазмокаталитической утилизации нефтяных шламов» (ТУ 3680-001-02069303-2003).

- Выполнен проект на накопитель нефтяных шламов для ОАО «Томскнефть» ВНК с данной Установкой (ООО ИКТ «Сервис» ТФ). Планируемый ввод в эксплуатацию – III кв. 2008 г.

Основные технические характеристики Установки

- содержание углеводородов в отходах, % ≥ 30
- содержание механических примесей, % ≤ 40
- производительность, м³/час (м³/год) ≥ 1 (3000)
- потребляемая электрическая мощность, МВт ≤ 0,1
- содержание ЗВ в очищенных отходящих газах ≤ ПДК
- содержание органических ЗВ в твердых продуктах утилизации ≤ ПДК
- масса, т ≤ 4
- габаритные размеры, м ≤ 4,0×1,5×2,0

Достоинства Установки

- перерабатывает различные жидкие органические отходы;
- малые габариты, компактность и мобильность;
- низкие удельные энергозатраты на утилизацию, МВт·час/м³ ≤ 0,1
- превращает отходы в тепловую энергию, Гкал/м³ ≥ 1,7

Библиографический список

1. Пархоменко В.Д., Цыбулев П.Н. Технология плазмохимических производств. – Киев: «Выща школа», 1991. – 253 с.
2. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. – Л.: «Химия», 1981. – 248 с.
3. Сабуров В.П., Черепанов А.И., Жуков М.Ф. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение. – Новосибирск: «Наука», 1995. – Т. 12. – 339 с.
4. Рыкалин Н.Н. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. – М.: «Наука», 1973. – 243 с.
5. Артамонов А.Г., Володин В.М., Авдеев В.Г. Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов. – М.: «Химия», 1989. – 224 с.
6. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: «Химия», 1990. – 304 с.
7. Каренгин А.Г., Шабалин А.М. Патент РФ на изобретение «Способ утилизации нефтяных шламов и плазмокаталитический реактор для его осуществления». № 2218378.
8. Барабицкий А.И. Эффект плазменного катализа при разложении метана. Химия высоких энергий, 1999. – Т. 33. – № 6, С. 49–56.
9. Барабицкий А.И. Плазменный катализ процессов конверсии углеводородов. Химия высоких энергий, 1999. – Т. 33. – № 6, С. 458–462.
10. Дитякин Ю.Ф., Клячко Л.А., Новиков Б.В., Ягодкин В.И. Распыливание жидкостей. – М.: «Машиностроение», 1977. – 207 с.
11. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

Учебное издание

КАРЕНГИН Александр Григорьевич

ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВЕЩЕСТВ

Часть I

Учебное пособие

Научный редактор
доктор физико-математических наук,
профессор

А.А. Орлов

Редактор
Компьютерная верстка
Дизайн обложки

Е.О. Фукалова

А.И. Сидоренко


*О.Ю. Аршинова
О.А. Дмитриев*

Подписано к печати 15.12.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 6,22. Уч.-изд. л. 5,63.
Заказ 872. Тираж 200 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.