

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Артем'єв Сергій Робленович

УДК 546.33

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ ТА ОБЛАДНАННЯ
У ВИРОБНИЦТВІ ПЕРЕКИСНИХ СПОЛУК НАТРІЮ

Спеціальність 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2009

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімічної техніки та промислової екології Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти та науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор

Шапоров Валерій Павлович,

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, завідувач кафедри хімічної техніки та промислової екології

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, старший науковий співробітник

Перцев Леонід Петрович,

ВАТ «Український науково-дослідний та конструкторський інститут хімічного машинобудування», м. Харків, науковий консультант

доктор технічних наук, професор

Склабінський Всеволод Іванович,

Сумський державний університет, м. Суми, завідувач кафедри процесів та обладнання хімічних та нафтопереробних виробництв

Захист відбудеться «26» лютого 2009 р. о 14.00. годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д. 64.050.05 Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Автореферат розісланий «21» січня 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Одними з найбільш розповсюджених окисів сполук, які широко використовуються у хімічній, металургійній, деревопереробній та текстильній промисловостях є перекисні сполуки натрію – перекис і надперекис натрію. Перекисні сполуки натрію ставлять в ряд достатньо цінних продуктів. Їх синтез здійснюється за рахунок двостадійного процесу: на першій стадії – технологічне горіння рідинного металевго натрію з утворенням перекису натрію, на другій – процес прямого окислення перекису натрію чистим киснем у надперекис. Але інформація щодо цих процесів з точки зору механізмів, кінетики, макрокінетики, а також технологічних параметрів процесів недостатньо висвітлена.

Так, для першої стадії не досліджено питання ефективності змішування реагуючих компонентів та їх вплив на якість продуктів горіння, недостатньо дослідженими є відомості щодо механізму і кінетики утворення продукту, відсутні макрокінетичні моделі процесу технологічного горіння, не досліджено умови теплової сталості полум'яних реакторів. Щодо інформації про процеси на другій стадії, то відомості про їх механізм, кінетику та конструкцію вказаних реакторів достатньо стислі.

Тому дослідження, спрямовані на удосконалення та підвищення ефективності процесів виробництва перекису та надперекису натрію достатньо актуальні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами, планами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної техніки та промислової екології НТУ «ХПІ» у рамках госпдоговірної теми «Розробка концепцій і нових технологій рекультивації полігонів і переробки промислових і побутових відходів» з ТОВ Роспромекологія та відповідно до договорів про науково-творчу співпрацю між НТУ «ХПІ» та Тамбовським Державним технічним університетом (ТГТУ) та науково-освітнім центром «НОЦ-Тамбов НДХІ».

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка високоефективного екологічнобезпечного процесу технологічного горіння рідинного металевго натрію та прямого окиснення продуктів горіння, що забезпечить можливість удосконалення конструкцій реакторів, підвищити ефективність процесів і дозволить отримати конкурентноздатні перекисні сполуки натрію із заданими властивостями.

З метою досягнення поставленої мети визначені наступні задачі дослідження:

1. Виконати критичний аналіз сучасних теоретичних та експериментальних досліджень за вказаним напрямком, виявити недоліки та перспективні технічні рішення, обґрунтувати мету та задачі подальших досліджень.

2. Визначити гідродинамічні характеристики факелу в реакторі під час змішування і розпилу рідинного натрію з окислювачем, умови утворення, рух і швидкість крапель диспергованого металу в газовій фазі.

3. Вивчити кінетику окиснення (горіння) крапель металу і обґрунтувати механізм утворення перекису натрію, встановити зв'язок між параметрами, які характеризують процес горіння, та властивостями отриманого продукту.

4. Розробити з урахуванням фізико-хімічних параметрів потоків і гідродинамічних умов математичний опис технологічного горіння рідинного металевго натрію.

5. Визначити кінетику прямого окиснення перекису натрію в надперекис з зазначенням раціональних параметрів за температурою, тиском, дослідити вплив на вказані параметри каталізаторів, розробити математичну модель процесу прямого окиснення металевго натрію.

6. Спроекувати реакторну схему процесу технологічного горіння металевго натрію, дослідити реактор на теплову сталість і напрацювати дослідно-промислові партії перекисних сполук натрію із різними властивостями, дослідити конструкцію на надійність щодо кількості циклів навантаження та корозійної стійкості.

Об'єкт дослідження – промислові виробництва перекисних сполук натрію шляхом використання технологічного горіння натрію.

Предмет дослідження – реактори для реалізації двостадійного процесу технологічного горіння металевго натрію, гідродинаміка, теплообмін, кінетика і механізми процесів прямого окиснення перекису натрію у надперекис.

Методи дослідження:

- сучасні методи визначення гідродинамічних характеристик двухфазного потоку «рідина-газ» з використанням фотозйомки та безконтактного методу (лазер-доплерівського);

- методи фізико-хімічного аналізу напівпродуктів з використанням атомно-адсорбційного спектрометру та ІК-спектрометру;
- проведення експериментів, в тому числі на збільшених установках безперервної дії, що в подальшому забезпечило адекватний масштабний перехід;
- метод математичного моделювання для якісного проведення аналізу результатів досліджень та розробки механізму проведення розрахунків.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше досліджено тонку структуру факелу розпилу рідинного металевого натрію з застосуванням різних пристроїв та оптичних методів, визначено, що пристрої розпилу, дія яких заснована на ефекті струменів, що зіштовхуються, дозволяють здобувати більш тонкі дисперсії крапель у реакційному об'ємі з розмірами від 60 до 200 мкм, досліджено розпил крапель за розмірами в залежності від конкретного пристрою, який застосовується;
- визначено, що краплі натрію розміром менше 200 мкм згорають відповідно з механізмом, який містить спочатку процес випаровування натрію, після чого відбувається реакція парів металу з киснем в парогазовій фазі, реакційна зона при цьому знаходиться на відстані 1...1,5 мм від поверхні краплі;
- на підставі термодинамічного аналізу та отриманих експериментальних даних представлено механізм утворення перекисних сполук натрію, який враховує взаємодію між натрієм та киснем в паровій фазі;
- теоретично та експериментально обґрунтовано механізм прямого окиснення перекису натрію у надперекис та кінетичну модель, яка підтверджує теорію окиснення Вагнера, встановлено, що в основі механізму прямого окиснення Na_2O_2 в NaO_2 покладений процес обмінної дифузії, який відрізняється від вакансійного механізму тим, що призводить до зниження енергії активації процесу в 1,5 рази;
- в залежності від фізико-хімічних властивостей перекису натрію та типу каталізаторів визначено раціональні параметри процесу прямого окиснення перекису натрію у надперекис – тиск, температуру та тривалість ізотермічної витримки;
- науково розроблено процес прямого окиснення перекису натрію у надперекис зі ступенем перетворення Na_2O_2 в NaO_2 не менше ніж 97%.

Практичне значення здобутих результатів полягає в тому, що:

- створено удосконалений двостадійний процес виробництва перекисних сполук натрію, розроблено перспективні конструкції реакторів для проведення процесів окиснення металевого натрію та процесів окиснення перекису натрію в надперекис;
- розроблено математичну модель процесу горіння рідинного металевого натрію, що диспергується у вигляді крапель розміром від 10 до 600 мкм в реакторі, визначено граничні умови для моделі;
- досліджено умови, які призводять до втрати сталості реактору, запропоновано технічне рішення, яке зменшує можливість утворення інкрустацій на стінках реактору за рахунок введення до зони інкрустацій тангенціального потоку повітря;
- запропоновано до реактору матеріал, який обробляється, розміщувати у стакані-корзині, яку встановлено з проміжком відносно корпусу реактору, що дозволяє практично виключити контакт вказаного матеріалу з матеріалом корпусу, саме за такої організації проведення процесу корпус реактору не зазнає корозійного зношення;
- запропоновано перспективну конструкцію полум'яного реактору, яку опочатковано в дослідно-промислових умовах, сформульовано вихідні дані для ВАТ «Росхімзахист» на створення промислової реакторної установки.

Особистий внесок здобувача, який є провідним виконавцем теми, полягає у самостійному проведенні критичного аналізу наукової літератури, теоретичних і експериментальних досліджень з питань організації та проведення процесів окиснення металевого натрію у перекис та перекису натрію у надперекис, їх аналізі, розробці математичної моделі і конструкцій реакторів, формулюванні основних висновків, підготовці наукових публікацій за темою дисертаційної роботи.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи обговорювалися на: науково-практичних конференціях Харківського інституту танкових військ (ХІТВ) НТУ «ХПІ» (Харків, 2005, 2006 рр.), науково-практичній конференції університету цивільного захисту України (Харків, 2006), XV міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука,

техніка, технологія, освіта, здоров'я» (Харків, 2007), VI міжнародній конференції «Молодь у вирішенні регіональних транскордонних проблем екологічної безпеки» (Чернівці, 2007 р.), науковому семінарі факультету військової підготовки НТУ «ХПІ» «Розвиток озброєння та військової техніки під впливом локальних війн та конфліктів сучасності» (2008 р.).

Публікації. За результатами наукових досліджень згідно теми дисертаційної роботи опубліковано 15 робіт, в тому числі 7 статей у фахових виданнях ВАК України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, основної частини з 5 розділів, висновків, додатків, списку літератури. Повний обсяг дисертації складає 166 сторінок, 36 рисунків за текстом, 5 таблиць за текстом, 1 рисунок на 1 окремій сторінці, 2 таблиці на 2 окремих сторінках, списку використаних літературних джерел з 151 найменування на 13 сторінках, 6 додатків на 13 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначено мету і задачі досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі «Літературний огляд. Сучасний погляд на процеси окиснення металевого натрію та проміжкових продуктів процесу» проаналізовано літературні джерела з теоретичних основ процесів технологічного горіння, теоретичні та експериментальні дані щодо виробництва перекису і надперекису натрію, систематизовано відомості щодо шляхів підвищення ефективності досліджуємих процесів.

У другому розділі «Експериментальні установки, методики проведення експериментів, методи обробки результатів експериментів» визначено методи, методики та устаткування для визначення характеристик двохфазного потоку «рідина-газ» під час візуального спостереження та з використанням лазер-доплеровського методу, показано схеми експериментальних і дослідно-промислових установок, схеми контролю і регулювання потоків та схеми вимірювання температур і тиску.

Представлено конструкції пристроїв для розпилу сумішей газу і рідини, фізико-хімічні властивості компонентів, методи аналізу напівпродуктів і продуктів процесу технологічного горіння рідинного металевого натрію. Аналогічні відомості визначено і для реалізації процесу прямого окиснення перекису натрію у надперекис, наведено сучасні методики визначення хімічного складу та інших властивостей напівпродуктів і продуктів під час дослідження процесів з використанням атомно-адсорбційного спектрометра, ІЧ-спектроскопії, рентгено-фазового аналізу, дериватографа, представлено методики дослідження кінетики процесів окиснення металевого натрію та окиснення перекису натрію в надперекис.

У третьому розділі «Експериментальні результати дослідження гідродинаміки та дисперсної структури факелу розпилу металевого натрію в реакційну посудину» представлено результати дослідження гідродинамічної картини течій в реакторі.

На рис.1 показано схеми структур факелу розпилу з використанням турбулентно-вихривої форсунки і форсунки, в якій розпил базується на принципі дії струменів, що зіштовхуються. Структура потоку під час використання різних пристроїв типова для двохфазних струменів, що розширюються.

У разі подачі струменів трьохфазної системи (рис. 1-В) картина течії радикально змінюється з попередніми. Трохи нижче за потоком від сопел формується струменевий центральний потік, діаметр якого приблизно дорівнює від 1/2 до 1/3 діаметра сопла. Ще нижче потоку, центральний струмінь поступово розширюється і, в підсумку, займає весь перетин сосуду.

Структура потоку в даному випадку не є сталою, було встановлено, що усі зміни в структурі потоку відбуваються за термін часу не більше 3 с. При збільшенні часових інтервалів витрати потоку були постійними і незмінними за часом.

Результати експериментів свідчать, що довжина ядра зворотної течії (L) суттєво залежить від співвідношення витрат стисненого повітря (G_2) і рідини, яка розпилюється (G_p), і може бути представлена емпіричною залежністю

$$L \approx \left(\frac{G_z}{G_p} \right)^{0,3}. \quad (1)$$

Дослідження структури потоку в області ядра за допомогою лазерної діагностики показало, що потік має нерівномірний розподіл швидкості за своїм перетином і обмежений пограничними шарами. Встановлено, що товщина зовнішнього пограничного шару (ϵ_n) може бути розрахована за відомим рівнянням

$$\epsilon = n \cdot r + \epsilon_n, \quad (2)$$

де n – коефіцієнт нерівномірності; r – відстань за радіусом факелу розпилу, м. Коефіцієнт нерівномірності в (2) розраховується за формулою Абрамовича

$$n = 2 \cdot \int_0^1 \left(\frac{V_o}{V_{om}} \right)^2 r dr, \quad (3)$$

де V_o – середня швидкість течії струменя, м/с; V_{om} – швидкість на осі зрізу сопла, м/с.

В роботі наведено розрахункові та експериментальні значення зовнішнього пограничного шару в залежності від координат факелу. Аналіз результатів довів, що ступень турбулентності зовнішнього пограничного шару біля вісі склала $\sim 3\%$, а під час збільшення відстані від вісі виникає зона інтенсивного змішування факелу зі ступенем турбулізації 35% (рис. 2). Отримані дані свідчать, що на початковій ділянці положення максимумів вісьових та тангенціальних швидкостей потоку не співпадають.

Їх співвідношення $\frac{r_{v\max}}{r_{w\max}} \approx 1,37$ є постійною величиною на протязі усієї ділянки, відповідно, ступень крутки факелу $\frac{V_{\max}}{W_{\max}}$, є, також, постійною величиною, причому W_{\max} спостерігається

ближче до вісі факелу за будь-яких співвідношень $\frac{G_z}{G_p}$. Після початкової ділянки на відстані 40 мм

співвідношення $\frac{r_{v\max}}{r_{w\max}} = 1$ та в подальшому зменшується. На початковій ділянці потік, що рухається, є криволінійним, що призводить до взаємних зіштовхувань та подрібненню струменів на краплі. Це явище визначається критерієм Вебера, значення якого знаходиться в межах $1,3 - 7$. Після подрібнення струменів та їх розпаду критерій Вебера має значення ≤ 1 .

Результати проведених експериментів показали, що подрібнення крапель, які виникли внаслідок розпаду струменів, спостерігаються і за межами області розпаду струменів, причому, чим вище $\frac{G_z}{G_p}$, тим менше різниця між розмірами крапель в різних перетинах, а за максимального значення $\frac{G_z}{G_p} = 5,5 \cdot 10^3$, що відбувалося під час проведення експериментів, цієї різниці не спостерігалось.

Таким чином доведено, що за співвідношень $\frac{G_z}{G_p}$ в інтервалі від $(1 \cdot 10^3)$ до $(5,5 \cdot 10^3)$ в об'ємі реактора рідинний натрій знаходиться у вигляді крапель різного розміру (10 – 100 мкм). За менших

значень $\frac{G_2}{Gp}$ (до $1 \cdot 10^2$) метал в об'ємі реактора теж знаходиться у вигляді крапель, але спостерігається полідисперсний склад за розмірами (10 – 600 мкм).

Термін польоту краплини металевого натрію в об'ємі резервуара визначається за допомогою відомого балістичного рівняння

$$\frac{dV}{d\tau} = \left(\frac{\rho_{жс} - \rho_e}{\rho_{жс}} \right) \times g - \frac{3c}{4} \times \frac{\rho_e}{\rho_{жс}} \times \frac{V}{d}, \quad (4)$$

де V – швидкість руху краплини, м/с; τ – час, с; g – прискорення сили тяжіння, м/с²; d – діаметр краплі, м; $C = f(Re)$ – коефіцієнт тертя; $\rho_{жс}$, ρ_e – відповідно, щільність рідини та повітря, кг/м³.

Більш коректний підхід до розрахунку тривалості польоту краплі відбувається, коли в рівняння (4) ввести множник ψ , який являє собою співвідношення добутку коефіцієнту опору до площі краплини та еквівалентної кулі

$$\Psi = \frac{4 \cdot g \cdot d_{ку}}{3 \cdot C_{xku} \cdot V^2} \cdot \left(\frac{\rho_{жс}}{\rho_e} - 1 \right). \quad (5)$$

В проведених експериментах були завдані наступні інтервальні показники: $0 \leq Re \leq 3500$, $0 \leq We \leq 8$. Отримані результати свідчать про те, що час перебування краплі в зоні факелу залежить від її розміру та значення критерію We . Очевидно, що вказаний показник буде впливати на повноту згорання крапель, як раніше визначалося, це є відношення енергії, яку виділяє одинока крапля натрію масою Q , до можливого її теоретичного значення Qm

$$\frac{(d_o^3 - d^3) \cdot Q}{d \cdot \tau \cdot d_o \cdot Q_m} = 1 - \frac{d^3 \cdot Q}{d_o^3 \cdot Q_m}, \quad (6)$$

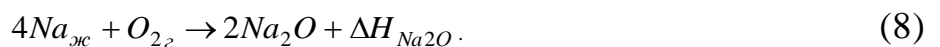
де d_o , d – відповідно, розмір краплі на початковому та поточному моментах часу, м; Q – енергія, яку виділяє одинична маса Na, Дж/кг; τ – проміжок часу, с; Qm – значення енергії, одержане на підставі теоретичних розрахунків, Дж/кг.

Кінетика процесу горіння визначалась за відомим рівнянням

$$d^2 - d_o^2 = -k \cdot \tau, \quad (7)$$

де k – константа горіння.

Між рідинним натрієм та киснем, який є у повітрі, можуть протікати наступні реакції:

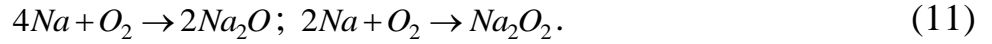


Енергія реакції визначається за (9, 10) з використанням рівняння випаровування натрію

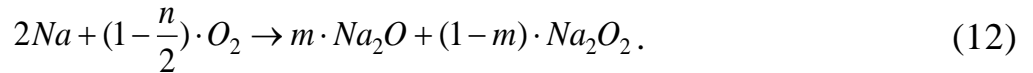


тому ΔH в рівнянні (10) визначається як: $\Delta H = \Delta H_{Na_2O} - \Delta H_{возг}$.

Розрахунки за рівняннями (6,7) підтверджують, що енергія, яка виділяється, витрачається на нагрів продуктів згорання, навколишнього середовища та залишків натрію. Розрахунок рівноважних концентрацій системи «натрій-повітря (кисень)» показав, що повинен існувати двофазний прошарок, де існують моноокис та перекис натрію, тому до рівнянь (9-10) повинно бути враховано наступні реакції



Таким чином, загальне рівняння буде мати вигляд



Це рівняння показує, що окис натрію за таких співвідношень утворюється в полум'ї. Під час проведення досліджень процесу згорання дисперсії крапель в ламінарному дифузійному полум'ї співвідношення Na/O₂ знаходилося в інтервалі від 6/1 до 8/1, радіус крапель натрію ~ 250,0 мкм, температура сопла T_N дорівнювала 900°C, T_f = 1200°C, довжина полум'я склала 190 мм. Під час згорання дисперсії крапель в турбулентному полум'ї співвідношення Na/O₂ знаходилося в інтервалі від 0,25/1 до 3/1, радіус крапель натрію = 100-160 мкм, температура сопла T_N дорівнювала 1100°C, T_f = 1350°C, довжина полум'я складала 230 мм. В центрі факелу система складалася з іонів Na⁺ та O₂⁻, при цьому молекул NaO і Na₂O не зафіксовано. За даними умовами спостерігалася наступна рівновага



Проведені розрахунки показали, що реакція (12) не лімітує процес, константа згорання для крапель розміром 500 мкм дорівнює $k = k_p$, а для крапель розміром менше ніж 200 мкм, відповідно, $k = k_p/4$, де k_p – константа рівноваги за рівнянням (12). Проведені експерименти довели, що швидкість згорання крапель натрію склала: при T_f = 1100°C – $1,25 \cdot 10^{-2}$ кг·Na·м²·с⁻¹, та при T_f = 1350°C – $2,5 \cdot 10^{-2}$ кг·Na·м²·с⁻¹. Таким чином, окиснення Na і утворення окису та перекису натрію проходить через стадію випаровування Na та реакції утворення продуктів в парогазовій фазі, при цьому реакційна зона розміщується на відстані 1-1,5 мм від поверхні крапель Na.

В четвертому розділі «Дослідження процесу горіння металевго натрію в реакторі (замкненому об'ємі)» представлено математичні моделі процесу технологічного горіння рідинного металевго натрію в реакторі, а також експериментальні дослідження процесу технологічного горіння та їх аналіз за допомогою моделей (рис. 3).

Як відомо, масоперенос усередині полум'я визначається за наступним рівнянням

$$\frac{d}{dr} r^2 [\rho_s \cdot v_s] = \frac{d}{dr} r^2 \left[\rho_s \cdot v_s \cdot \gamma_s - \rho_s \cdot D_s \cdot \frac{d\gamma_s}{dr} \right], \quad (14)$$

де V_s – масовий потік парів Na від частки до полум'я (реакційної зони), кг/с;
 γ_s – в'язкість газу, м²/с⁻¹.

Теплопередача за рахунок теплопровідності від полум'я до краплини Na визначається за рівнянням

$$\frac{d}{dr} r^2 \cdot \rho_s \cdot V_s \cdot C_{ps} \cdot T - \frac{d}{dr} r^2 \cdot K \frac{dT}{dr} = 0, \quad (15)$$

де C_{ps} – значення теплоємності за постійним тиском, Дж/моль⁻¹ · К⁻¹; T – поточна температура, К;
 K – питома теплопровідність, Вт/м · К.

Теплопередача за рахунок випромінювання визначається за наступним рівнянням

$$q_r = 4 \cdot \pi \cdot r_e^2 \cdot \varepsilon_l \cdot \sigma_s (T_f^4 - T_l^4), \quad (16)$$

де q_r – тепловий потік, Вт/м²; ε_l – відносна променева спроможність; σ_s – константа Стефана – Больцмана, індекси l – рідинна фаза, f – полум'я.

Теплопередача зовні полум'я за рахунок процесу прискореної конвекції навколо краплі визначається за рівнянням Шервуда, як функції Рейнольдса і Шмідта

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}. \quad (17)$$

Частка тепла, яка виділяється в полум'ї, передається до зовнішнього середовища відповідно до критерію Nu і є функцією критеріїв Re і Pr

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}. \quad (18)$$

Тому тепловий потік за рахунок прискореної конвекції розраховується за формулою

$$Q_k = 2 \cdot \pi \cdot R_f^2 \cdot Nu \cdot K \cdot (T_f - T_g), \quad (19)$$

де R_f – радіус факелу, м; Nu – критерій Нуссельта; T_g – температура оточуючого газу, К.

Потік тепла за рахунок випромінювання в зовнішнє газове середовище розраховується співвідношенням

$$Q_r = 4 \cdot \pi \cdot R_e^2 \cdot \varepsilon_e \cdot \sigma_s \cdot (T_f^4 - T_g^4). \quad (20)$$

Тепловий та масовий потоки у полум'ї визначаються за рівнянням

$$2Na + \frac{1}{2} \cdot (1 + X) \cdot O_2 \rightarrow (1 - X) \cdot Na_2O + X \cdot Na_2O_2, \quad (21)$$

де X – частка перекису.

Масовий потік визначається за рівнянням

$$\frac{W_s}{M_s} = \frac{1}{4} \cdot (1 + X) \cdot \frac{W_0}{M_0}. \quad (22)$$

Якщо припустити, що процес горіння натрію проходить практично миттєво, то це призводить до нульових концентрацій парів Na і газоподібного кисню: $V_s = 0$; $V_o = 0$.

Тоді теплота згорання визначається наступним співвідношенням

$$Q_c = \frac{1}{2} \cdot [(1-x) \cdot \Delta H_{Na_2O} + X \cdot \Delta H_{Na_2O_2}] \cdot \frac{W_s}{M_s}. \quad (23)$$

В результаті рівняння теплового балансу буде мати наступний вигляд

$$Q_L - W_s \cdot L - W_s \cdot C_{ps} \cdot (T_f - T_1) = Q_L + Q_r + W_o \cdot C_{po} \cdot (T_f - T_q), \quad (24)$$

де L – питома теплота пароутворення, кДж/моль.

Основні експериментальні дані показані на схемах 1 – 7 рис. 4.

Зазначений коефіцієнт CR являє собою співвідношення фактичного споживання кисню до співвідношення, яке очікується під час повного згорання металу. На вказаних схемах рисунку побудовані криві відповідають рівнянням моделі, а точки, відповідно, експериментальним даним. Аналіз отриманих результатів показує, що відхилення показників розрахункових даних від експериментальних складає 20%, що свідчить про адекватність розробленої моделі.

Проведений аналіз теплової сталості реактора показав, що для досліджуваного випадку критерій Семенова може бути записаний у наступному вигляді

$$\Phi = \frac{\left[E \cdot M \cdot \Delta H_r \cdot A \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_a}\right) \right]}{(U \cdot S \cdot R \cdot T_a^2)}, \quad (25)$$

де E – енергія активації процесу, кДж/моль; M – маса реагенту, кг; ΔH_r – зміна ентальпії процесу; A – параметр рівняння Арреніуса; R – універсальна газова постійна; T_a – температура хладагенту, К; S – поверхня теплопередачі, м²; U – коефіцієнт теплопередачі.

Критичні умови для досліджуваного реактору визначаються рівнянням

$$\Phi_{cr} \cdot e = \frac{e \left[E \cdot M \cdot \Delta H_r \cdot A \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_a}\right) \right]}{(U \cdot S \cdot R \cdot T_a^2)_{cr}} = 1. \quad (26)$$

В цій системі кінетичні параметри і кількість виділеного тепла в реакторі відомі. Якщо припустити, що теплопередача обмежена ньютонівським охолодженням, то параметр, який визначає теплопередачу за критичних умов $\left(\frac{U \cdot S}{V}\right)_{cr}$, задається наступним рівнянням

$$\left(\frac{U \cdot S}{V}\right)_{cr} = e \cdot \left\{ \frac{\Delta H_r \cdot \rho \cdot E \cdot A \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T_a}\right)}{(R \cdot T_a^2)} \right\}, \quad (27)$$

де $\rho = \frac{M}{V}$, а V – об'єм реакційної маси (реактору), м^3 .

Таким чином, критичні розміри діаметру реактору d_{cr} будуть визначатися з урахуванням співвідношення $\frac{S}{V} = const = \frac{a}{d_{cr}} = const$.

$$d_{cr} = \frac{(R \cdot T_a^2 \cdot U \cdot a)}{\left[e \cdot \Delta H_r \cdot \rho \cdot E \cdot A \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \right]} \quad (28)$$

Приведені вище результати технологічного процесу горіння натрію свідчать, що витрати реагентів в реактор є стабільними, коливання температур у факелі і за факелом невеликі (до 10%), тому значення та зміну величини коефіцієнта теплопередачі можна вважати як прямопропорційну залежність від квадратного кореню діаметру реактора, тобто, $U \cong \frac{b}{d^{1/2}}$, де b – const.

Тоді рівняння (25), після відповідних перетворень, буде мати вигляд

$$\ln\left(\frac{T_a^2}{e \cdot d_{cr}^{1.5}}\right) = P - \left(\frac{N}{T_a}\right), \quad (29)$$

$$\text{де } P = \ln\left(\frac{E \cdot \rho \cdot \Delta H_r \cdot A}{a \cdot b \cdot R}\right), \quad N = \frac{E}{R}.$$

Відповідно (29), будь-який допустимий діаметр реактору з метою забезпечення теплової сталості процесу повинен відповідати умові

$$d = d_{cr} \left(\frac{\Phi}{\Phi_{cr}}\right)^{1/1.5}, \quad (30)$$

де Φ – критерій Семенова; Φ_{cr} – критерій Семенова за критичних умов.

Проведені розрахунки показника продуктивності промислового реактору за відповідним значенням температури повітря, яке виходить з рубашки реактора хладагенту (220°C), призвели до наступних результатів: $d_{cr} = 4,16$ м; $d = 2,5$ м; $\frac{\Phi}{\Phi_{cr}} = 0,36$.

В розглянутому випадку припущено, що значення показника U під час здійснення процесу змінюється несуттєво, але деяка частка крапель Na досягає стінок реактора і, таким чином, зменшує показник U . Тому було запропоновано в пристінкову зону реактора, де утворюються інкрустації, ввести закручені потоки повітря («ефект пневмомітли»). Потоки вводилися в реактор тангенціально через шліци (сопла). Було доведено, що характер руху вказаних струменів, практично співпадає з картиною розвитку пристінкового напівобмеженого струменя в спутному потоці.

Аналітичний аналіз рівнянь руху закрученого потоку та проведені експериментальні вимірювання параметрів потоку дозволили встановити, що коефіцієнт збереження кількості руху ϵ_w , пов'язаний з конструктивними параметрами реактора, в даному випадку повинен дорівнювати значенням в інтервалі 0,68 – 0,85. У вказаному інтервалі інкрустацій на внутрішніх стінках реактору практично не спостерігалось.

При цьому ε_w визначається співвідношенням

$$\varepsilon_w = \frac{M_{\text{ц}}}{M_{\text{вх}}}, \quad (31)$$

де $M_{\text{ц}}$ – момент кількості руху на вісі струменя, кг/м²; $M_{\text{вх}}$ – момент кількості руху на вході до реактора через сопла, кг/м².

В результаті було доведено, що аналітичні розрахунки ε_w відрізняються від визначених експериментальних значень ε_w на 6 – 7%. Таким чином, показано, що ефект «пневмомітли» є доцільним. В подальшому в даному розділі, з урахуванням наведених вище результатів досліджень, було запропоновано перспективну конструкцію полум'яного реактору для виробництва перекису натрію (рис. 5).

В основу запропонованої конструкції реактора покладено перспективний пристрій 4 для розпилу рідинного натрію та шліци 7 для увведення повітря в пристінкову зону з метою отримання ефекту «пневмомітли».

Доведено, що в запропонованій конструкції реактора можна виробляти продукт з насипною масою від 200 до 600 кг/м³, величиною часток від 60 до 120 мкм та з ступенем перетворення Na в Na₂O₂ ~ 99% проти нині діючих показників в 90 – 92%.

В розділі 5 «Дослідження процесу одержання надперекису натрію шляхом прямого окиснення перекису натрію киснем» наведено результати дослідження механізму і кінетики процесу прямого окиснення перекису натрію в надперекис, показано вплив каталізаторів на ведення процесу.

В розділі наведено результати термографічних досліджень перекису натрію (Na₂O₂) та надперекису натрію (NaO₂), встановлено основні термоэффекти для вказаних сполук, які пов'язані з їх плавленням та термічним розкладом, розроблено діаграму «Склад-температура в системі Na₂O₂ - NaO₂», досліджено вплив каталізаторів на вказані параметри.

Вплив зазначених каталізаторів пояснюється з точки зору електронної теорії каталізу Рогинського та Волькенштейна. Аналогічні дослідження кисню O₂ під тиском дозволили встановити, що в інтервалі P_{O₂} від 0,1 до 10 МПа перекис натрію практично не змінював свій склад, який визначався формулою NaO_{1,985}. Під час введення каталізаторів з яким барвленням за однакових значень тиску інтервал температур, який характеризує постійність складу NaO_{1,985}, зменшувався на 75 – 80°C. Для сполуки NaO₂ (Na₂O₄) в інтервалі температур 373-535K та тиску P_{O₂} = 10,72 МПа спостерігався незмінним його склад, який оцінювався як Na₂O_{3,96}. При цьому як для перекису натрію, так і для надперекису натрію, в системі за вказаними параметрами компоненти знаходилися у дисперсному стані. Тому можна вважати, що під час отримання надперекису натрію з перекису натрію кожна частина Na₂O₂, (або їх спектр), оточені киснем з завданим показником тиску.

Доведено, що дефектами решітки, які є переважно в Na₂O₂, є катіонні вакансії. Термодинамічні розрахунки показали, що перехід O₂ з газової фази в кристалічну решітку Na₂O₂ являє собою процес проникання іонів O₂⁻ з утворенням фази втручання. Тому з метою опису кінетики процесу доцільно використовувати положення теорії окиснення Вагнера, за якими рівняння кінетики буде мати вигляд

$$X^2 = 2k_{ок} \cdot \tau, \quad (32)$$

де X – розмір шару Na₂O₂ з поперековим перетином S , м; $k_{ок}$ – константа швидкості окиснення. Константа $k_{ок}$ визначається за наступним рівнянням

$$k_{ок} = k_1 \cdot 2 \cdot V \cdot k_{\sigma} \cdot \frac{T}{\ell} \cdot \Delta P_{O_2}, \quad (33)$$

де k_{σ} – константа Больцмана; V – показник збільшення об'єму продукту реакції під час переходу одного грам-екв. іонів O_2^- ; ℓ – заряд електрону.

Тиск $P\left(\frac{O_2}{O}\right)$ визначається за наступним рівнянням

$$k_{\sigma} \cdot T \cdot \ln P\left(\frac{O_2}{O}\right) = 2 \cdot \Delta G_{ок}, \quad (34)$$

де $\Delta G_{ок}$ – стандартна вільна енергія окиснення, кДж/моль.

Показник a , у відповідності до теорії Вагнера, може знаходитись в інтервалі від 0,125 до 0,143. Вказані значення висунуті в теорії за умови, що під час проведення процесу спостерігається вакансійний механізм дифузії іонів O_2^- в металах і низьких оксидах.

На рис. 6 наведено лінійні залежності $k_{ок}$ від $P_{O_2}^{1/5,5}$, які відповідають положенням теорії Вагнера. Відмінністю є те, що вказана теорія прогнозує показник ступеня в $1/7 - 1/8$, тобто, у відповідності до теоретичних положень процес повинен проходити більш уповільнено з показником $k_{ок} = 10^{1/7}$ та енергією активації близькою до 209,5 кДж/моль. Обробка експериментальних даних (рис.6) показала, що процес окиснення протікає значно швидше та енергія активації процесу для зразків Na_2O_2 з насипною масою 200 кг/м^3 складає 120 кДж/моль (криві 1 – 3), а для зразків з насипною масою $800 \text{ кг/м}^3 - 160 \text{ кДж/моль}$ (криві 4 – 6). Таке зниження енергії активації процесу не може бути наслідком будь-якого дифузійного процесу, окрім процесу, в основу якого покладений обмінний механізм. Вказаний механізм, у порівнянні з вакансійним механізмом, має енергетичні переваги, що і спостерігалось під час проведення експериментів.

З метою захисту реактору від корозійного впливу перекису та надперекису натрію та запобігання його загорання, було запропоновано, що до реактору матеріал, що досліджується, подається розміщеним в перфоровану циліндричну гірлянду, виготовлену з нікелю. Гірлянда має зазор між корпусом реактору та його дном, тобто, це означає, що матеріал обробки не контактує із матеріалом реактору.

Проведені лабораторні дослідження довели, що це рішення є ефективним та забезпечує повний захист корпусу реактору. Доведено, що надійність функціонування реактору залежить від поля температур та напружень у кришці, фланцях та корпусі реактору. Отримані результати показали, що кількість циклів до зруйнування матеріалу реактору складає 45000. Якщо прийняти до уваги запас довговічності рівним 10, то допустиме число циклів навантажень буде складати 4500. Тобто, запропонована конструкція реактору може ефективно використовуватися.

В подальшому в розділі було наведено технологічну схему процесу прямого окиснення перекису натрію у надперекис (рис. 7).

Було проведено випробування реакторної схеми на тривалість її безперервної експлуатації протягом 720 годин. Доведено, що визначені в роботі параметри процесу дозволяють перекис натрію окиснювати в надперекис зі ступенем окиснення не менш ніж 97%, при цьому вміст активного кисню складає 40%.

ВИСНОВКИ

В роботі вирішено науково-практичну задачу розробки високоефективного, екологічнобезпечного процесу технологічного горіння рідинного металевого натрію та прямого окиснення про-

дуктів горіння, що забезпечить можливість удосконалення конструкцій реакторів, підвищить ефективність та якість здійснюємих процесів.

Основні результати роботи:

1. Досліджено тонку структуру факелу розпилу рідинного металевго натрію, визначено, що пристрої розпилу, дія яких заснована на ефекті струменів, що зіштовхуються, дозволяють здобувати більш тонкі дисперсії крапель в реакційному об'ємі з розмірами 60 – 200 мкм.

2. Визначено, що краплі натрію розміром менше 200 мкм згорають відповідно з механізмом, який містить процес випаровування натрію, після чого відбувається реакція парів металу з киснем в парогазовій фазі, реакційна зона при цьому знаходиться на відстані 1 – 1,5 мм від поверхні краплі.

3. Розроблено математичну модель процесу горіння рідинного натрію, що диспергується у вигляді крапель розміром від 10 до 600 мкм в реакторі.

4. Проведено дослідження процесу горіння розпиленого рідинного металевго натрію на демонстраційній установці, визначено експериментальні залежності зміни основних параметрів теплової моделі, доведено, що розходження між експериментальними показниками величин та розрахунковими даними не перевищує 20%.

5. Запропоновано технічне рішення, яке суттєво зменшує можливість утворення інкрустацій на стінках реактору за рахунок введення до зони утворення інкрустацій тангенціального потоку повітря («пневмомітла»).

6. В залежності від фізико-хімічних властивостей перекису натрію та типу каталізаторів визначено раціональні параметри процесу прямого окиснення перекису натрію у надперекис – тиск, температуру та тривалість ізотермічної витримки.

7. Розроблено реакторну схему процесу прямого окиснення перекису натрію у надперекис, напрацьовано дослідно-промислові партії надперекису натрію, доведено, що ступінь перетворення перекису натрію у надперекис складає не менш ніж 97%, в той час як у відомих процесах цей показник не перевищує 91,5%.

8. Запропоновано перспективну конструкцію полум'яного реактору, яка підвищить ефективність та якість досліджуємих процесів, зазначена конструкція опочаткована в дослідно-промислових умовах на ВАТ «Росхімзахист».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Артем'єв С.Р. Методы, технологии и основные направления производства металлического натрия и утилизации получаемых отходов / С.Р. Артем'єв, В.П. Шапоров // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 25. – С. 58 – 68.

Здобувачем проведено аналіз літературних джерел з питань існуючих технологій та напрямків виробництва металевго натрію.

2. Артем'єв С.Р. Анализ динамики расширения направлений использования металлического натрия в промышленности Украины / С.Р. Артем'єв // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 30. – С. 170 – 174.

3. Артем'єв С.Р. Исследование гидродинамики и дисперсной структуры факела распыла форсунки жидкого натрия и механизма взаимодействия натрия с кислородом воздуха / С.Р. Артем'єв, В.П. Шапоров, М.С. Попов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 43. – С. 153 – 162.

Здобувачем проведено дослідження гідродинаміки та дисперсної структури факелу розпилу форсунки металевго натрію, проведено аналіз результатів дослідження, сформульовано висновки, розглянуто механізм горіння та утворення перекисних сполук натрію в системі – «дисперсія крапель натрію – сухе повітря».

4. Артем'єв С.Р. Анализ процесса получения натрия из поваренной соли. Основные преимущества проведения процесса / С.Р. Артем'єв, Д.С. Дворецкий // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 44. – С. 52 – 60.

Здобувачем проведено аналіз літературних джерел з питань способів виробництва натрію, визначено пріоритетні способи виробництва металевго натрію електролізом повареної солі.

5. Артем'єв С.Р. Исследование процесса горения распыленного натрия в реакторе (замкнутом объеме) / С.Р. Артем'єв, В.П. Шапоров, Д.С. Дворецкий // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – № 1. – С. 34 – 45.

Здобувачем узагальнено результати теоретичних та експериментальних досліджень процесу горіння рідинного металевго натрію та розроблено математичний опис процесу.

6. Артем'єв С.Р. Исследование процесса получения надперекиси натрия / С.Р. Артем'єв, Д.С. Дворецкий, М.С. Попов, В.П. Шапоров // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2007. – № 2 (26). – С. 33 – 40.

Здобувачем проведено дослідження процесу виробництва надперекису натрію, визначено позитивні та негативні сторони проведення процесу, розглянуто механізм та кінетичні закономірності проведення процесу, запропоновано математичну модель проведення процесу.

7. Артем'єв С.Р. Анализ результатов проведенных исследований в области химии перекисных соединений / С.Р. Артем'єв, П.Г. Ваташук, С.І. Дворецкий, Д.С. Дворецкий, В.П. Шапоров // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – № 8. – С. 115 – 126.

Здобувачем проведено загальний аналіз досліджень російських вчених в напрямку розвитку хімії перекисних сполук, показано актуальність отриманих результатів в сучасних умовах.

8. Артем'єв С.Р. Анализ использования металлического натрия в современных условиях: тези науково-практичної конференції [«Стан і розвиток Сухопутних військ на сучасному етапі. Проблеми розвитку озброєння та техніки»], (Харків, 23 лист. 2005 р.) / ХІТВ Національного технічного університету «ХПІ». – Х.: ХІТВ НТУ «ХПІ», 2005. – 156 с.

9. Артем'єв С.Р. Актуальность развития химии перекисных соединений в современных условиях: матеріали науково-практичної конференції [«Захист населення і території у надзвичайних ситуаціях»], (Харків, 26 жовт. 2006 р.) / УЦЗУ. – Х.: УЦЗУ, 2006. – 56 с.

10. Артем'єв С.Р. Анализ расширения направлений использования металлического натрия в вопросах оборонного комплекса: тези науково-практичної конференції [«Сухопутні війська України у 21 ст.»], (Харків, 23 лист. 2006 р.) / ХІТВ Національного технічного університету «ХПІ». – Х.: ХІТВ НТУ «ХПІ», 2006. – 71 с.

11. Артем'єв С.Р., Мамайчук Р.В. Твердые промышленные отходы и их использование в качестве сырья для производства различных ценных товарных продуктов и изделий: тези підсумкової конференції [«Досягнення наукової роботи курсантів у практику підготовки офіцерських кадрів для Сухопутних військ Збройних Сил України»], (Харків, 27 квіт. 2007 р.) / ХІТВ Національного технічного університету «ХПІ». – Х.: ХІТВ НТУ «ХПІ», 2007. – 101 с.

Здобувачем проаналізовано основні напрямки використання різних груп вторинних відходів.

12. Артем'єв С.Р., Шапоров В.П. Дослідження процесу отримання надперекису натрію: матеріали XV міжнародної науково - практичної конференції [Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я:], (Харків, 17–18 травня 2007 р.) / Національного технічного університету «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ», 2007. – 80 с.

Здобувачем проаналізовано процес отримання надперекису натрію, сформульовано висновки щодо проведення процесу.

13. Артем'єв С.Р., Шапоров В.П., Дворецкий Д.С. Анализ преимуществ проведения процесса получения натрия из поваренной соли: матеріали VI міжнародної наукової конференції [«Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки»], (Чернівці, 11 – 12 травня 2007 р.) / ЧДУ ім. Ю. Федьковича. – Ч.: ЧДУ ім. Ю. Федьковича, 2007. – 448 с.

Здобувачем визначено пріоритетні способи виробництва металевго натрію електролізом повареної солі.

14. Артем'єв С.Р., Попов М.С., Шапоров В.П. Исследование гидродинамики и дисперсной структуры факела распыла форсунки жидкого натрия и механизма взаимодействия натрия с кислородом воздуха: матеріали VI міжнародної наукової конференції [«Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки»], (Чернівці, 11–12 травня 2007 р.) / ЧДУ ім. Ю. Федьковича. – Ч.: ЧДУ ім. Ю. Федьковича, 2007. – 448 с.

Здобувачем проведено дослідження гідродинамики та дисперсної структури факелу розпилю форсунки металевго натрію, проведено аналіз результатів дослідження, сформульовано висновки.

15. Артем'єв С.Р., Шапоров В.П. Перекис та надперекис натрію як сучасний цінний продукт: збірник матеріалів наукового семінару факультету військової підготовки НТУ «ХПІ» [«Розвиток озброєння та військової техніки під впливом локальних війн та конфліктів сучасності»], (Харків, 28 лютого 2008 р.) / ФВП Національного технічного університету «ХПІ». – Х.: ФВП НТУ «ХПІ», 2008. – 56 с.

Здобувачем проведено загальний аналіз досліджень російських вчених в напрямку розвитку хімії перекисних сполук, показано актуальність отриманих результатів в сучасних умовах.

АНОТАЦІЇ

Артем'єв С.Р. Підвищення ефективності процесів та обладнання у виробництві перекисних сполук натрію – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти та науки України, Харків, 2009.

Дисертаційна робота присвячена розробці високоефективного екологічнобезпечного процесу технологічного горіння рідинного металевго натрію та прямого окиснення продуктів горіння, що забезпечить можливість удосконалення конструкцій реакторів, підвищить ефективність процесів, що здійснюються, і дозволить отримувати конкурентноздатні перекисні сполуки натрію із конкретно заданими властивостями.

В результаті проведеної роботи досліджено тонку структуру факелу розпилу рідинного металевго натрію, здобутого з використанням різноманітних пристроїв розпилу і оптичних методів, встановлено, що початковий розмір краплі є основним фактором, який визначає час горіння і кількість металу, що згорає.

На основі термодинамічного аналізу та експериментальних даних запропоновано механізм утворення перекисних сполук натрію, який враховує основну взаємодію між рідинним натрієм і киснем у парогазовій фазі, розроблено математичну модель процесу горіння рідинного натрію, який диспергується у вигляді крапель розміром від 10 до 600 мкм.

Проведено дослідження процесу горіння розпилу рідинного натрію на демонстраційній установці, визначено експериментальні залежності зміни основних параметрів теплової моделі. На підставі проведених досліджень і математичної моделі процесу запропоновано перспективну конструкцію полум'яного реактору, яку опочатковано в дослідно-промислових умовах.

Розроблено реакторну схему процесу прямого окиснення перекису натрію у надперекис, на працювано дослідно-промислові партії надперекису натрію, доведено, що ступінь перетворення перекису натрію у надперекис складає не менш ніж 97%, в той час як у відомих процесах цей показник не перевищує 91,5%.

Ключові слова: полум'яний реактор, масопереніс, тепломасообмін, металевий натрій, перекис натрію, надперекис натрію.

Артемьев С.Р. Повышение эффективности процессов и оборудования в производстве перекисных соединений натрия – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – процессы и аппараты химической технологии. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2009.

Диссертационная работа посвящена разработке высокоэффективного экологичнобезопасного процесса технологического горения жидкого металлического натрия и прямого окисления продуктов горения, что обеспечит возможность усовершенствования конструкций реакторов, повысит эффективность проводимых процессов и позволит получить конкурентноспособные перекисные соединения натрия с заданными свойствами.

В работе исследована тонкая структура факела распыла жидкого металлического натрия, полученного с применением различных устройств и оптических методов, установлено, что распыляющие устройства, действие которых основаны на эффекте сталкивающихся струй, позволяют получать более тонкие дисперсии капель в реакционном объеме (от 60 до 200 мкм).

В диссертационной работе разработана математическая модель процесса горения жидкого металлического натрия, диспергируемого в виде капель размером 10-600 мкм в реакционном сосуде.

Достаточно существенным было проведение исследования процесса горения распыленного жидкого металлического натрия на демонстрационной установке, определение при этом экспери-

ментальных зависимостей изменения основных параметров тепловой модели T_g , T_f , P_g , в результате показано, что расхождение между экспериментальными значениями величин и расчетными данными не превышают 10-20%, что свидетельствует об адекватности математической модели.

В работе показано, что при эксплуатации пламенного реактора в процессе сжигания натрия его термическая устойчивость зависит от толщины инкрустаций на внутренних стенках реактора.

В диссертационной работе предложено техническое решение, которое существенно уменьшает возможность образования инкрустаций на стенках реактора за счет ввода в зону образования инкрустаций тангенциального потока воздуха («пневмометлы»), установлены параметры вводимого потока, обеспечивающие эффект «пневмометлы».

На основе анализа литературных данных установлено, что материалом, который является стойким к перекисным соединениям натрия при рациональных параметрах ведения процесса, является никель, поэтому, в работе предложено в реактор высокого давления обрабатываемый материал помещать в стакан-корзину, экспериментально подтверждено, что при такой организации процесса корпус реактора не подвержен коррозионному износу и его долговечность и надежность зависят исключительно от температуры и давления, что повышает эффективность его использования.

Разработана реакторная схема процесса прямого окисления перекиси натрия в надперекись, наработаны опытно-промышленные партии надперекиси натрия, показано, что степень превращения Na_2O_2 в NaO_2 составляет не менее 97%, в то время как в известных процессах на предприятиях химической промышленности она не превышает 91,5%.

Практическое значение полученных результатов заключается в том, что разработан усовершенствованный двухстадийный комбинированный процесс производства перекисных соединений натрия, которые являются ценными продуктами. Разработаны перспективные конструкции реакторов для каждой стадии и их технические проекты, а также даны рекомендации к использованию результатов проведенной работы.

На основании проведенных исследований и математического моделирования процесса, предложена перспективная конструкция пламенного реактора, которая апробирована в опытно-промышленных условиях в ОАО «Росхимзащита».

Ключевые слова: пламенный реактор, массоперенос, теплообмен, металлический натрий, перекись натрия, надперекись натрия.

Artemiev S.R. Increasing of efficiency of the processes and equipment in production peroxide sodium joins. – Manuscript.

Thesis for submitting of the scientific degree of Candidate of Technical Science in specialty 05.17.08 – Processes and equipment of chemical technology.– National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute» of Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkov, 2009.

Thesis is dedicated to development which is based on positions of the combustion theories, heat exchange, oxidation of solid-states and results of the experimental searches, mathematical description of the technological processes of fluid metallic sodium combustions and direct oxidation of the combustion products that will provide the possibility of the improvement design reactor, intensification of the processes and reception peroxide sodium joins with given characteristic.

As a result of completed work it was explored a thin structure of the spray fluid metallic sodium flame, which was got using the different adjustments of spraying and optical methods, it was installed that initial size of the drop is a main factor, which defines combustion time and amount of the burned metal.

On the base of thermodynamic analysis and experimental dates it was offered mechanism of the formation перекисных sodium joins, which takes into account the main interaction between fluid sodium and oxygen in steam-gas phase, is designed mathematical model of the process of the combustion fluid sodium, spraying in the manner of drop by size from 10 till 600 mkm.

The searching of the combustion process of the spraying fluid sodium on demonstration of installation determinates experimental dependencies of the changing main heat model parameters. According to the execution experiments and mathematical model of the process is offered perspective design of the flame reactor, which approved in exploratory-industrial condition.

Designed reactor scheme of the process of direct oxidation peroxide sodium in decahydrate, is provided life length exploratory-industrial parties decahydrate sodium, is proved that degree of the

peroxide sodium transformation into decahydrate forms not less than 97% while in the known process this factor does not exceed 91,5%.

The Keywords: flame reactor, masscarrying, heat-mass changing, metallic sodium, peroxide sodium, decahydrate sodium.

Підписано до друку 12.01.09 р. Формат 60 x 84/16
Ум. друк. арк. 1,39. Обл. вид. арк. 1,29
Наклад. 100. Зам. №1/5 р.

Надруковано RISO друкарня ФВП НТУ «ХПІ»
Харків, 61034, вул. Полтавський шлях, 192