

КАБАНОВ Алексей Анатольевич

**АНАЛИЗ И ОПЕРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ
ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ
ТЕПЛОВЫМИ АППАРАТАМИ
С ЭЛЕКТРОНАГРЕВОМ**

05.13.06 – Автоматизация и управление технологическими процессами и производствами (промышленность)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тамбов 2003

Работа выполнена в Тамбовском государственном техническом университете на кафедре "Конструирование радиоэлектронных и микропроцессорных систем"

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Муромцев Юрий Леонидович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Карапетян Рубен Миртадович

кандидат технических наук
Лунев Виктор Серафимович

Ведущая организация ФГУП "НИХИ", г. Тамбов

Защита диссертации состоится 6 июня 2003 г. в " ____ " часов на заседании диссертационного совета Д 212.260.01 Тамбовского государственного технического университета по адресу: 392000. г. Тамбов, ул. Советская, 106, ТГТУ, Большой зал.

Отзывы в двух экземплярах, скрепленные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106, ТГТУ, ученому секретарю.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тамбовского государственного технического университета.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.А. Чуриков

Подписано к печати 23.04.2003

Формат 60 × 84 / 16. Гарнитура Times New Roman. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Объем: 0,93 усл. печ. л.; 1,0 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз. С. 297

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В нашей стране надпероксид калия производится по технологии, основанной на сжигании металлического калия в токе воздуха, обогащенного кислородом и содержащего следы влаги. Действующая технология была разработана еще в начале 20 века и не удовлетворяет современным требованиям с точки зрения пожаро-, взрыво- и экологической безопасности, а также вследствие высокой себестоимости получаемого надпероксида калия. Все перечисленные недостатки связаны исключительно с использованием в качестве сырья металлического калия.

Наиболее экологически безопасными и в то же время технологичными являются способы получения надпероксида калия, основанные на химическом взаимодействии относительно дешевых пероксида водорода и гидроксида калия при интенсивном обезвоживании. Разработка нового процесса получения надпероксида калия требует комплексного подхода: с одной стороны необходимо учитывать свойства реакционной среды как объекта химических превращений (с учетом высокой реакционной способности конечного продукта к воде и ее парам); с другой – как объекта процесса сушки.

В связи с вышесказанным исследование кинетических закономерностей и разработка аппаратного оформления нового технологического процесса получения надпероксида калия весьма актуальны как в научном, так и в практическом плане.

Работа выполнялась в соответствии с планом работ ФГУП "ТамбовНИХИ" по созданию экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий малотоннажного производства перекисных соединений и композитных смесей на их основе и федеральной целевой программой "Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы" по проекту "Создание механизма концентрации интеллектуальных и материально-технических региональных возможностей с целью разработки нового поколения систем жизнеобеспечения и средств защиты людей в чрезвычайных ситуациях техногенного и природного характера (на примере интеграции ТамГТУ и ФГУП "ТамбовНИХИ")".

Цель работы. Исследование кинетики и разработка аппаратного оформления нового ресурсосберегающего технологического процесса получения надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия. Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- разработка нового ресурсосберегающего технологического процесса получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода;
- исследование кинетики разложения раствора перексосолявата пероксида калия, химического взаимодействия надпероксида калия водяным паром сушильного агента, совмещенного физико-химического процесса получения надпероксида калия из перексосолявата пероксида калия в токе сушильного агента;
- изучение физико-химических свойств раствора перексосолявата пероксида калия, химического состава и свойств синтезированного по новой технологии надпероксида калия;
- разработка математической модели процесса получения надпероксида калия в аппаратах распылительного типа и методики их расчета;
- определение оптимальных условий осуществления технологического процесса получения надпероксида калия водным способом.
- разработка рекомендаций по аппаратному оформлению промышленного технологического процесса получения KO_2 , принципиальной технологической схемы промышленного производства и выдача исходных данных для проектирования технологической линии производства мощностью 50 т KO_2 в год.

Научная новизна. Разработан новый ресурсосберегающий технологический процесс получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода.

Предложен стабилизатор раствора перексосолявата пероксида калия и установлено его оптимальное количество в нем. Исследовано влияние температуры на разложение стабилизированного раствора перексосолявата пероксида калия.

Исследована кинетика взаимодействия надпероксида калия с водяным паром сушильного агента, предложена кинетическая модель и определены ее константы. Изучена кинетика совмещенного физико-химического процесса получения надпероксида калия из перексосолявата пероксида калия в токе сушильного агента, установлена лимитирующая роль процесса сушки в процессе получения надпероксида калия водным способом.

Разработана математическая модель процесса получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода в аппарате распылительного типа.

Изучены физико-химические свойства (кинематическая вязкость, плотность, поверхностное натяжение и теплоемкость) раствора пероксосольвата пероксида калия, химический состав синтезированного по новой технологии надпероксида калия и кинетика его разложения в зависимости от влажности воздуха.

Определены оптимальные условия осуществления технологического процесса получения надпероксида калия водным способом.

Практическая ценность. Создана пилотная экспериментальная установка синтеза надпероксида калия производительностью ~ 0,3 кг/час по сухому продукту и выпущена опытная партия надпероксида калия в количестве 20 кг (получено положительное решение ФИПС о выдаче патента по заявке РФ №2002117816 "Регенеративный продукт и способ его получения"). Испытания регенеративного продукта на основе синтезированного по новой технологии надпероксида калия в серийно выпускаемом само-спасателе СПИ-20 показали, что он обеспечивает более комфортные условия для пользователя (снижение температуры вдыхаемого воздуха на 15 °С, уменьшение сопротивления на вдохе и выдохе на 25% и) и обеспечивает снижение габаритов аппарата (получено положительное решение ФИПС о выдаче патента по заявке РФ №2002117817 "Регенеративный продукт").

Разработана методика расчета аппарата распылительного типа.

Результаты исследования кинетики разложения щелочного раствора пероксида водорода, технологических режимов синтеза надпероксида калия, методика расчета аппарата распылительного типа могут быть использованы при разработке новых технологических процессов синтеза перекисных соединений других металлов (натрия, лития и др.) из пероксида водорода и соответствующей щелочи, и их композитных смесей.

Технико-экономические расчеты показали, что внедрение новой технологии позволит снизить себестоимость производства надпероксида калия на 43% по сравнению с действующим производством надпероксида калия путем сжигания металлического калия.

По результатам проведенных исследований выданы исходные данные ООО "НИИГипрохим-Наука", г. Санкт-Петербург, для проектирования технологической линии по производству надпероксида калия производительностью 50 т/год.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались: на VIII Региональной научно-технической конференции "Проблемы химии и химической технологии" (г. Воронеж, 2000 г); на XV Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях" (г. Тамбов, 2002 г); на 7-ом Всероссийском симпозиуме "Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ" с участием иностранных ученых (г.г. Москва-Клязьма, 2002г); на научно-технических конференциях ТГТУ и технических совещаниях ФГУП "ТамбовНИХИ" в 2002-2003 гг.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 11 печатных работах, в том числе 2 положительных решения о выдаче патентов РФ.

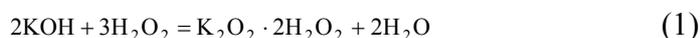
Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка цитированной литературы, содержащего 155 источников. Содержание диссертации изложено на 164 страницах машинописного текста, включая 30 рисунков, 17 таблиц и 8 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

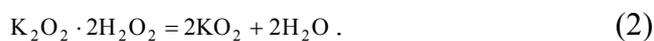
Введение. Сформулирована цель работы, обоснована ее актуальность, приведена аннотация основных результатов работы, показана научная новизна и практическая значимость, даны рекомендации по реализации исследований в промышленности и научно-инженерной практике.

1 Литературный обзор и постановка задач исследований.

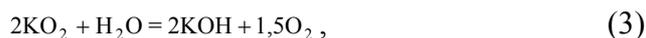
Рассмотрены физико-химические основы и способы получения надпероксида калия. Критический обзор существующих способов и их аппаратного оформления позволил выделить способы, в которых исходными реагентами являются относительно дешевые продукты основного неорганического синтеза – пероксид водорода и гидроксид калия. При этом синтез надпероксида калия протекает через образование промежуточного соединения – дипероксогидрата пероксида калия по уравнению реакции



с последующим диспропорционированием его до надпероксида калия и воды



Одновременно с основными реакциями (1) и (2) протекает побочная реакция разложения надпероксида калия водой:



что требует интенсивного отвода влаги из зоны реакции.

Проанализированы преимущества и недостатки известных способов. Намечена возможная схема непрерывного процесса: вначале получают раствор пероксосольвата пероксида калия растворением гидроксида калия в перексиде водорода, а затем его обезвоживают в аппарате распылительного типа. Во всех случаях необходимо использовать стабилизированный пероксид водорода для снижения скорости его последующего разложения в щелочной среде.

Подробно описаны основные физико-химические свойства надпероксида калия, являющиеся побочными при его получении: взаимодействие надпероксида калия с водой, водяным паром и диоксидом углерода.

Рассмотрены подходы к математическому описанию процессов в аппарате распылительного типа. Проведен обзор методов расчета важнейших единичных процессов, протекающих в распылительных аппаратах, таких как распыление жидкости, аэродинамика движения частицы в высокотемпературной газовой среде, тепломассообмен капли обезвоживаемого материала с парогазовой средой. Критически рассмотрены способы распыливания жидкостей, обоснована целесообразность использования пневматических форсунок.

Определены задачи настоящей работы.

2 Исследование физико-химических основ получения надпероксида калия в аппарате распылительного типа.

Приведены номенклатурные названия используемых для синтеза исходных веществ, описаны химические методы анализа, применяемые в работе.

Взаимодействие пероксида водорода и гидроксида калия при нормальных условиях – ярко выраженный экзотермический процесс, сопровождающийся разложением пероксидных продуктов и выделением атомарного кислорода. С целью замедления процесса разложения в качестве стабилизатора выбран сульфат магния как относительно дешевый и не оказывающий влияния на потребительские свойства регенеративных продуктов на основе полученного KO_2 .

Исследование кинетики разложения проводили для ряда растворов, полученных при температуре $0^\circ C$ растворением гранулированного 85%-го гидроксида калия в 50%-ном водном растворе пероксида водорода в мольном соотношении $H_2O_2/KOH=1,75$. Стабилизатор предварительно вводился в пероксид водорода в диапазоне мольных соотношений $MgSO_4/H_2O_2 = 0 \div 1/250$. Исследование кинетики разложения приготовленных растворов проводили при температуре $20^\circ C$. Установлено, что введение сульфата магния значительно повышает стабильность раствора, а его оптимальное количество находится вблизи мольного соотношения $MgSO_4/H_2O_2 = 1/750$.

Кинетические кривые разложения раствора пероксосольвата пероксида калия в зависимости от его температуры приведены на рис. 1.

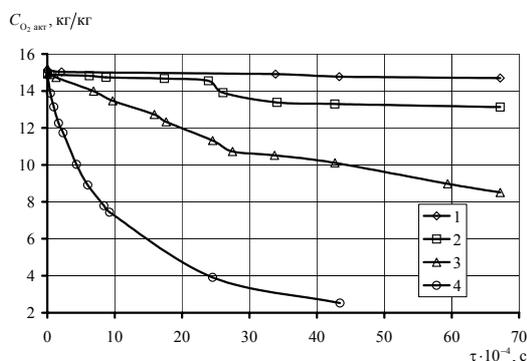


Рис. 1 Кинетика разложения стабилизированного раствора пероксосольвата пероксида калия: 1) $0^\circ C$; 2) $20^\circ C$; 3) $30^\circ C$; 4) $50^\circ C$

Из представленных данных видно, что стабильность раствора возрастает при снижении температуры, и может составлять несколько месяцев при $0^\circ C$ практически без потери активного кислорода. В реальных же производственных условиях время хранения раствора пероксосольвата пероксида калия не превышает суток, следовательно, раствор можно хранить и при более высокой температуре. Так, если оценивать время стабильности в 1 сутки, в течение которых убыль содержания активного кислорода не превышает 0,5%, то температура раствора должна быть не выше $25^\circ C$.

Таким образом, использование сульфата магния в качестве стабилизатора позволяет сохранять раствор пероксосольвата пероксида калия при комнатной температуре без дополнительных затрат энергии на его охлаждение.

Важнейшей информацией при моделировании и расчете процессов и аппаратов распылительного типа является знание физико-химических свойств, определяющих спектр распыла для реальной жидкости – раствора перексосольвата пероксида калия. К таким свойствам относятся вязкость, плотность и поверхностное натяжение раствора. Эти свойства определялись в зависимости от концентрации воды в растворе и его температуры. Мольные соотношения $H_2O_2/KOH=1,75$ и $MgSO_4/H_2O_2=1/750$ оставались неизменными для всех препаратов. Экспериментальные данные представлены на рис. 2. В работе получены аналитические зависимости для расчета физико-химических свойств.

Вязкость определяли на стеклянном капиллярном вискозиметре, плотность – пикнометрическим методом, измерение поверхностного натяжения проводили по методу наибольшего давления пузырьков, удельную теплоемкость определяли калориметрически в сосуде Дьюара.

Получение надпероксида калия в аппарате распылительного типа сопровождается увеличением влагосодержания сушильного агента, которое неизбежно приводит к ее разложению. Отсюда вытекает необходимость в количественной оценке кинетики взаимодействия надпероксида калия с водяным паром.

Описание кинетики взаимодействия надпероксида калия с водяным паром искали в виде полуэмпирического уравнения бимолекулярной реакции:

$$W = \frac{dC_{KO_2}}{dt} = -k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_{KO_2}^{n_{KO_2}} \cdot p_{H_2O}^{n_{H_2O}} \quad (4)$$

Таблица 1

Уровни полного трехфакторного эксперимента по изучению кинетики взаимодействия надпероксида калия с водяным паром

Уровни эксперимента	Факторы взаимодействия		
	C_{KO_2} , кг/кг	p_{H_2O} , Па	T , К
Нулевой уровень	0,50	5270,6	473,0
Верхний уровень	0,80	7374,6	523,0
Нижний уровень	0,20	3166,6	423,0

Проводили полный факторный эксперимент (типа 2^3 от трех факторов, таблица 1: C_{KO_2} – доля надпероксида калия в реакционной смеси, кг KO_2 /кг смеси; p_{H_2O} – упругость водяного пара, Па; T – температура в зоне реакции, К).

В экспериментах использовался технический порошкообразный надпероксид калия: исходный препарат содержал 95,21% надпероксида ка-

лия, 1,23% карбоната калия, 2,61% гидроксида калия, остальное – вода и примеси.

Кинетические параметры уравнения (4) рассчитывались по экспериментальным данным из решения обратной задачи химической кинетики: $k_0 = 4,050093 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1} \text{ Па}^{-1,324}$, $E = 9849 \text{ Дж/моль}$, $n_{KO_2} = 0,2740828$, $n_{H_2O} = 1,323943$.

На специально разработанном экспериментальном стенде комплексно изучались процессы, протекающие в единичной капле раствора перексосольвата пероксида калия при ее взаимодействии с высокотемпературной парогазовой средой в условиях вынужденной конвекции. На рис. 3 приведены зависимости температуры $t_k(\tau)$, массы $m_k(\tau)$ и диаметра $d_k(\tau)$ капли от времени, полученные при обдуве капли сушильным газом (воздух, очищенный от диоксида углерода) температурой 187 °С.

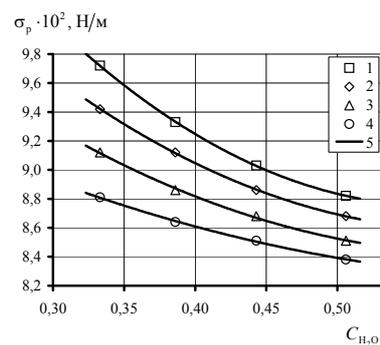
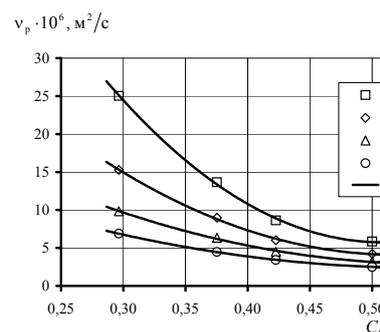


Рис. 2 Физико-химические свойства пероксида калия: 1) 0 °С



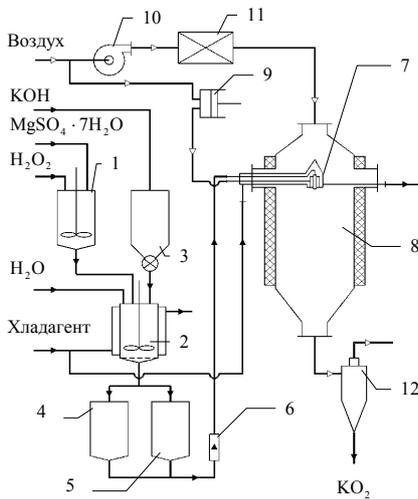


Рис. 4 Принципиальная схема процесса получения надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия

На кинетических кривых, полученных при различных параметрах сушильного агента, выделены характерные периоды процесса получения надпероксида калия: 1) период прогрева капли; 2) период равновесного испарения, в котором происходит интенсивное удаление влаги с поверхности капли при незначительном повышении температуры; 3) период образования пены, который начинается при достижении концентрации сухого вещества $C_{\text{нов}} = 40 \div 43\%$ и происходит при постоянном диаметре капли; 4) период синтеза KO_2 через образование промежуточного соединения $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, начало которого фиксируется на приведенных зависимостях при температуре капли $t_x = 53 \div 57^\circ\text{C}$; 5) период падающей скорости сушки и одновременного протекания побочных реакций разложения надпероксида калия водой и водяным паром.

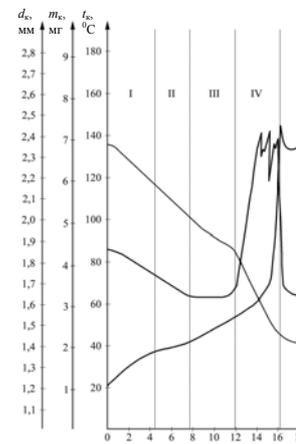


Рис. 3 Кинетические кривые процесса получения надпероксида калия водным способом

В диссертации приводится интерпретация протекающих в капле процессов и показана лимитирующая роль процесса сушки при получении надпероксида калия водным способом.

3 Разработка непрерывного технологического процесса получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода с использованием аппарата распылительного типа.

На основании литературно-патентного обзора физико-химических основ и способов получения надпероксида калия, а также проведенных исследований (см. раздел 2) нами разработан непрерывный технологический процесс получения надпероксида калия (схема приведена на рис. 4).

В аппарате с мешалкой 1 пероксид водорода концентрацией 50% стабилизируется $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, выдерживая мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgSO}_4 = 750$. Затем в реактор 2, снабженный охлаждающей рубашкой, мешалкой и донной сеткой, наливают стабилизированный пероксид водорода и непрерывно растворяют в нем гранулированный гидроксид калия с содержанием основного вещества 85-90% до тех пор, пока не будет достигнуто мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH} = 1,75$ (не допуская нагрева раствора выше 10°C во избежание разложения пероксидных продуктов). Далее подачу компонентов раствора ведут непрерывно. Получаемый таким образом раствор при температуре до 25°C остается стабильным в течение суток и хранится в емкостях 4, 5, откуда насосом 6 подается в охлаждаемую пневматическую форсунку 7, размещенную на оси аппарата 8 распылительного типа. Воздух на распыление раствора подается компрессором 9. Сушильный агент нагнетается газодувкой 10, нагревается до температуры $200 \div 220^\circ\text{C}$ электрическим калорифером 11 и подается через штуцер, расположенный в верхней части аппарата 8. Температура сушильного агента регулируется посредством изменения напряжения на клеммах калорифера. Для улавливания продукта используется циклон 12.

Воздух, используемый в качестве распыливающего и сушильного агентов необходимо предварительно освобождать от паров воды и диоксида углерода. Для их поглощения может быть рекомендован цеолит марки NaX. Влагосодержание сушильного газа, контактирующего с получаемым продуктом не должно превышать $0,010 \div 0,012$ кг/кг.

Таблица 2
Результаты химического анализа образцов KO_2

Наименование определяемого вещества*	Содержание в % по образцам		
	1	2	3
KO_2	70,2	67,8	87,2
K_2O_2	-	-	-
K_2CO_3	19,1	27,2	1,3
кон	5,7	1,8	7,7

*Примечание: остальное – вода и незначительное количество примесей.

Чтобы убедиться в правильности идентификации следов основной соли, было изучено взаимодействие надпероксида калия с безводным гидроксидом калия. При этом было установлено, что эквимольная смесь после прогрева при 300°C в вакууме превращается в основную соль согласно уравнению $\text{KO}_2 + \text{KOH} = \text{KO}_2 \cdot \text{KOH}$. Высокотемпературная реакция сопровождается исчезновением дифракционных линий исходных веществ. Вместо них появляются две новые интенсивные линии – при $2\theta = 30,4^\circ$ ($I_{\text{отн}} = 100\%$) и $2\theta = 43,4^\circ$ ($I_{\text{отн}} = 52\%$). Результаты ДТА позволяют идентифицировать реакцию образования основной соли в твердой фазе по эндотермическому эффекту при 335°C .

Данные по исследованию кинетики разложения опытного образца KO_2 эксикаторным методом при температуре 20°C представлены на рис. 5.

Полученные данные являются важным источником информации при определении условий хранения и дальнейшей переработки KO_2 .

4 Математическое моделирование и аппаратное оформление процесса получения надпероксида калия.

Разработана методика расчета параметров распыла пневматической форсунки. При этом физическая модель полидисперсного факела распыла представляет N струек со средним объемно-поверхностным начальным диаметром d_{32i} в каждой i -той струйке. Использование такого подхода значительно упрощает анализ процессов в полидисперсной системе, не прибегая к грубому осреднению ее параметров.

Методика позволяет рассчитать средний объемно-поверхностный диаметр капель d_{32i} и расход капель n_{32i} для каждой i -той струйки, а также расход распыливающего газа $G_{\text{р.г.}}$ и скорость газожидкостной смеси $\vartheta_{\text{см}}$ на выходе из форсунки.

При математическом описании процесса получения надпероксида калия в аппарате распылительно-го типа использованы традиционные уравнения движения, тепло- и влагообмена одиночной капли, уравнения сохранения количества движения, тепла и массы для дисперсной системы в целом, а также эмпирические зависимости, полученные нами при проведении экспериментальных исследований.

Весь факел, ограниченный стенками камеры, разбит на две зоны: первая зона начинается от среза сопла и заканчивается, когда скорость сушильного газа по периферии от факела становится равной нулю. Эта зона характеризуется эжекцией сушильного газа в полость факела. Вторая зона характеризуется циркуляцией части парогазовой смеси в полости факела, причем пространство вне факела формально не рассматривается. Ввиду особенностей течения газожидкостного потока в указанных зонах требуется раздельная запись систем дифференциальных уравнений для каждой из них.

Для 1-ой зоны. Изменения скорости движения капли в проекциях на оси координат описываются уравнениями:

В соответствии с описанной схемой в ФГУП «ГамбовНИИ» была разработана экспериментальная установка получения надпероксида калия, проведены пуско-наладочные работы и выпущена опытная партия продукта.

В таблице 2 представлены результаты химического анализа исследуемых образцов. Образцы №№ 1, 2 являются опытными и были получены в экспериментальной установке, а образец №3 – серийно-промышленный, получен окислением металлического калия.

Все три образца надпероксида калия исследованы методами ИКС, СКР, РФА. Установлено, что они не содержат пероксид калия, свободного или связанного с K_2CO_3 , пероксида водорода, перкарбонатов. Подтверждается наличие примеси карбоната в образцах № 1, 2 и примеси гидратированного гидроксида калия во всех образцах № 1-3. Содержание негидратированного кон очень мало. Образцы № 1, 2 содержат незначительную примесь основной соли $\text{K}_2(\text{OH})\text{O}_2 \equiv \text{KO}_2 \cdot \text{KOH}$.

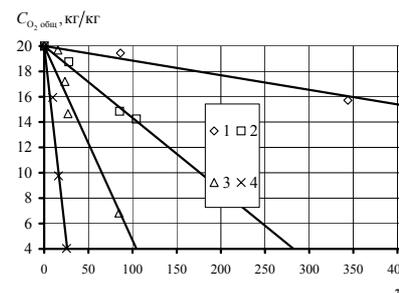


Рис. 5 Кинетика разложения KO_2 при относительной влажности воздуха 5)

$$\frac{d\vartheta_{kxi}}{dx} = \frac{1}{m_{ki}} \left(\frac{1}{\vartheta_{kxi}} \left(m_{ki} g - \frac{\xi \pi d_{ki}^2 \rho_{п.г.} (\vartheta_{kxi} - \vartheta_{п.г.}) \cdot |\vartheta_{kxi} - \vartheta_{п.г.}|}{8} \right) - \vartheta_{kxi} \frac{dm_{ki}}{dx} \right), \quad \vartheta_{kxi}(0) = \vartheta_{см} \cos \frac{\Psi}{2}; \quad (5)$$

$$\frac{d\vartheta_{kyi}}{dx} = \frac{1}{m_{ki}} \left(\frac{-\xi \pi d_{ki}^2 \rho_{п.г.} \vartheta_{kyi}^2}{8 \vartheta_{kxi}} - \vartheta_{kyi} \frac{dm_{ki}}{dx} \right), \quad \vartheta_{kyi}(0) = \vartheta_{см} \sin \frac{\Psi}{2}. \quad (6)$$

где коэффициент аэродинамического сопротивления парогазовой смеси движению капли, рассчитывается по уравнению $\xi = \frac{24}{Re} + \frac{4,4}{Re^{1/2}} + 0,32$.

Изменения радиуса и поперечного сечения факела, ограниченного i – той струйкой капель описываются уравнениями вида

$$\frac{dR_i}{dx} = \frac{\vartheta_{kyi}}{\vartheta_{kxi}} \frac{\sqrt{R_i^2 - R_{\phi 0}^2}}{R_{\phi 0}}, \quad R_i(0) = R_{\phi 0}; \quad (7)$$

$$\frac{df_i}{dx} = 2\pi R_i \frac{dR_i}{dx}, \quad f_i(0) = \pi R_{\phi 0}^2. \quad (8)$$

Радиус факела и площадь его поперечного сечения: $R_{\phi} = \max_{i=1, N} R_i$, $f_{\phi} = \max_{i=1, N} f_i$.

Из экспериментов по изучению кинетики обезвоживания единичной капли раствора пероксосолявата пероксида калия следует необходимость решения внешней задачи тепловлагообмена, как фактора, определяющего кинетику процесса получения надпероксида калия в целом, т.е. лимитирующего. При этом полагаем, что все тепло, конвективно передаваемое материалу капли, идет на испарение растворителя при температуре равновесного испарения $T_{пав}$:

$$\frac{dm_{ki}}{dx} = -\eta \frac{\alpha(T_{п.г.} - T_{пав}) \pi d_{ki}^2}{\vartheta_{ki} r}, \quad i = \overline{1, N}, \quad m_{ki}(0) = \frac{\pi d_{32i}^3}{6} \cdot \rho_p, \quad (9)$$

где $\eta = \begin{cases} 1, C_{с.в.} < 1 \\ 0, C_{с.в.} \geq 1 \end{cases}$ – единичная функция, зависящая от концентрации сухого вещества в капле $C_{с.в.}$ и ха-

рактеризующая окончание процесса обезвоживания капли; $d_{ki} = \begin{cases} d_{32i}, 0,4 < C_{с.в.} \leq 0,51 \\ 1,44d_{32i}, 0,51 < C_{с.в.} \leq 0,99 \\ d_{32i}, 0,99 < C_{с.в.} \leq 1,0 \end{cases}$ – диаметр капли

раствора по результатам экспериментальных данных.

Коэффициент теплоотдачи определяется с помощью уравнения Дрейка: $Nu_r = 2 + 0,459 Re^{0,5} Pr_r^{0,33}$. Скорость относительного движения капли ориентировочно принимается равной скорости витания.

Из уравнения теплового баланса для парогазовой смеси в полости факела получили уравнение изменения ее температуры вдоль оси камеры:

$$\frac{dT_{п.г.}}{dx} = \frac{1}{G_{п.г.}} \left[\frac{1}{c_{п.г.}} \left(c_r T_r \frac{dG_r}{dx} + c_n T_{пав} \frac{dG_n}{dx} - \sum_{i=1}^N \frac{n_{32i} \alpha (T_{п.г.} - T_{пав}) \pi d_{ki}^2}{\vartheta_{kxi}} \right) - T_{п.г.} \frac{dG_{п.г.}}{dx} \right], \quad T_{п.г.}(0) = T_{п.г.} \quad (10)$$

Изменение расхода раствора в i – той струйке составит:

$$\frac{dG_{pi}}{dx} = n_{ki} \cdot \frac{dm_{ki}}{dx}, \quad i = \overline{1, N}, \quad G_{pi}(0) = n_{32i} \frac{\pi d_{32i}^3}{6} \cdot \rho_p. \quad (11)$$

Причем, очевидно, изменение общего расхода раствора определяется как сумма изменений расхода в струйках:

$$\frac{dG_p}{dx} = \sum_{i=1}^N \frac{dG_{pi}}{dx}, \quad G_p(0) = G_{p0}. \quad (12)$$

Средняя концентрация сухих веществ в растворе находится из уравнения:

$$\frac{dC_{с.в.}}{dx} = -\frac{G_{p0} C_{с.в.0}}{G_p^2} \cdot \frac{dG_p}{dx}, \quad C_{с.в.}(0) = C_{с.в.0}. \quad (13)$$

Изменение плотности парогазовой смеси в полости факела при постоянном давлении определяется соотношением

$$\frac{d\rho_{n.r.}}{dx} = \frac{d\rho_n}{dx} + \frac{d\rho_r}{dx}, \quad \rho_{n.r.}(0) = \rho_{r0} + \rho_{n0}. \quad (14)$$

Для связи плотности и температуры парогазовой смеси можно воспользоваться уравнением Клапейрона-Менделеева, из которого в случае изобарности процесса теплообмена в полости факела получим уравнение изменения плотности газа:

$$\frac{d\rho_r}{dx} = -M_r \cdot \left[\left(\frac{\rho_n}{M_n} + \frac{\rho_r}{M_r} \right) \cdot \frac{dT_{n.r.}}{dx} + \frac{d\rho_n}{M_n dx} \right], \quad \rho_r(0) = \rho_{r0}. \quad (15)$$

Из уравнений расходов компонентов парогазовой смеси (в предположении, что порозность в полости факела близка к 1), после дифференцирования по x , получим уравнения для плотности пара и расхода газа в полости факела:

$$\frac{d\rho_n}{dx} = \rho_n \left(\frac{dG_n}{G_n dx} - \frac{df_\phi}{f_\phi dx} - \frac{d\vartheta_{n.r.}}{\vartheta_{n.r.} dx} \right), \quad \rho_n(0) = \rho_{n0}; \quad (16)$$

$$\frac{dG_r}{dx} = G_r \left(\frac{d\rho_r}{\rho_r dx} + \frac{df_\phi}{f_\phi dx} + \frac{d\vartheta_{n.r.}}{\vartheta_{n.r.} dx} \right), \quad G_r(0) = \rho_r(0)f_\phi(0)\vartheta_{n.r.}(0). \quad (17)$$

Общий расход парогазовой смеси в полости факела можно определить из уравнения:

$$\frac{dG_{n.r.}}{dx} = \frac{dG_n}{dx} + \frac{dG_r}{dx}, \quad G_{n.r.}(0) = G_{p.r.}. \quad (18)$$

Отметим, что, очевидно:

$$\frac{dG_n}{dx} = -\frac{dG_p}{dx}, \quad G_n(0) = \rho_n(0)f_\phi(0)\vartheta_{n.r.}(0). \quad (19)$$

Из уравнения сохранения количества движения можно получить уравнение изменения скорости парогазовой смеси в полости факела:

$$\frac{d\vartheta_{n.r.}}{dx} = \frac{1}{G_{n.r.}} \left(-\sum_{i=1}^N \left(\vartheta_{kxi} \frac{dG_{pi}}{dx} + G_{pi} \frac{d\vartheta_{kxi}}{dx} \right) - \vartheta_{c.r.} \frac{dG_{c.r.}}{dx} - G_{c.r.} \frac{d\vartheta_{c.r.}}{dx} + g \sum_{i=1}^N \frac{G_{pi}}{\vartheta_{kxi}} - \vartheta_{n.r.} \frac{dG_{n.r.}}{dx} \right), \quad \vartheta_{n.r.}(0) = \vartheta_{cm} \cos \frac{\Psi}{2}. \quad (20)$$

Скорость сушильного газа определяется из уравнения:

$$\frac{d\vartheta_{c.r.}}{dx} = \frac{1}{\pi D^2/4 - f_\phi} \left(\frac{dG_{c.r.}}{\rho_{c.r.} dx} + \vartheta_{c.r.} \frac{df_\phi}{dx} \right), \quad \vartheta_{c.r.}(0) = \frac{4G_{c.r.0}}{\rho_{c.r.}\pi D^2}, \quad (21)$$

причем его расход

$$\frac{dG_{c.r.}}{dx} = -\frac{dG_r}{dx}, \quad G_{c.r.}(0) = G_{c.r.0}. \quad (22)$$

Для 2-ой зоны. Когда скорость сушильного газа $\vartheta_{c.r.}$ достигает нуля, осуществляется переход ко второй зоне, начало которой обозначается координатой x_{1-2} . При этом дополняем систему ДУ для 1 зоны уравнением изменения площади циркуляционного потока

$$\frac{df_n}{dx} = \frac{df_\phi}{dx} - \frac{df_o}{dx}, \quad f_n(x_{1-2}) = 0 \quad (23)$$

и уравнением изменения площади основного потока в факеле:

$$\frac{df_o}{dx} = f_o \left(\frac{dG_{n.r.}}{G_{n.r.} dx} - \frac{d\rho_{n.r.}}{\rho_{n.r.} dx} - \frac{d\vartheta_{n.r.}}{\vartheta_{n.r.} dx} \right), \quad f_o(x_{1-2}) = f_\phi(x_{1-2}). \quad (24)$$

При переходе ко 2 зоне уравнения (20), (16), (17), (21) приобретают вид (25)-(28), соответственно:

$$\frac{d\vartheta_{n.r.}}{dx} = \frac{1}{G_{n.r.}} \left(-\sum_{i=1}^N \left(\vartheta_{kxi} \frac{dG_{pi}}{dx} + G_{pi} \frac{d\vartheta_{kxi}}{dx} \right) - \rho_{n.r.} f_n \vartheta_{n.r.} \frac{d\vartheta_{n.r.}}{dx} + g \sum_{i=1}^N \frac{G_{pi}}{\vartheta_{kxi}} - \vartheta_{n.r.} \frac{dG_{n.r.}}{dx} \right); \quad (25)$$

$$\frac{d\rho_n}{dx} = \rho_n \left(\frac{dG_n}{G_n dx} - \frac{df_o}{f_o dx} - \frac{d\vartheta_{n.r.}}{\vartheta_{n.r.} dx} \right); \quad \frac{dG_r}{dx} = 0; \quad \frac{d\vartheta_{c.r.}}{dx} = 0. \quad (26, 27, 28)$$

Приближенную оценку значений переменных коэффициентов теплопроводности $\lambda_{n.r.}$ и динамической вязкости $\mu_{n.r.}$, а также удельную теплоемкость $c_{n.r.}$ парогазовой смеси производят, используя имеющиеся в литературе соотношения для многокомпонентных газовых смесей.

Полученные уравнения (5) – (28) с соответствующими условиями однозначности представляют замкнутую математическую модель процессов переноса количества движения, тепла и массы, решение которой позволяет оценить изменение основных параметров двухфазного дисперсного потока по высоте факела распыла, аксиально обдуваемого сушильным газом. Для численного интегрирования системы дифференциальных уравнений использовали метод Рунге-Кутты 4-го порядка с автоматическим выбором шага интегрирования.

Проверка адекватности математической модели процесса получения надпероксида калия по экспериментальным данным показала, что максимальное рассогласование расчетных и экспериментальных значений не превышает 17%.

С использованием математической модели (5) – (28) разработана методика итерационного расчета аппаратов распылительного типа. Исходными данными для расчета являются: G_{p0} , T_{p0} , C_{p0} , $p_{p.g.}$, $T_{p.g.}$, f_p , $f_{p.g.}$, ψ , N , D , $T_{c.g.}$, $d_{вх}$, $d_{вых}$.

Алгоритм.

Шаг 1. Рассчитать физико-химические свойства раствора v_p , ρ_p , σ_p по экспериментально найденным зависимостям, а также d_{32i} , n_{32i} , ($i = \overline{1, N}$) и гидравлические параметры $G_{p.g.}$, $\vartheta_{см}$ распыла пневматической форсунки (в автореферате формулы не приводятся).

Шаг 2. Сформировать Н.У. для уравнений (5) – (22).

Шаг 3. Проинтегрировать систему уравнений (5) – (28) математической модели процесса получения CO_2 в аппаратах распылительного типа с Н.У., правый конец отрезка интегрирования определить из условия достижения значения концентрации сухого вещества $C_{с.в.} \approx 1$ кг/кг.

Шаг 4. При невыполнении условия $k_{D \text{ мин}} D/2 \leq R_{\phi \text{ макс}} \leq k_{D \text{ макс}} D/2$ произвести коррекцию диаметра распылительной камеры аппарата:

$$D = \begin{cases} D + \Delta, R_{\phi \text{ макс}} < k_{D \text{ мин}} D/2 \\ D - \Delta, R_{\phi \text{ макс}} > k_{D \text{ макс}} D/2 \end{cases},$$

где Δ – шаг коррекции, определяемый экспериментально, и перейти к шагу 2, в противном случае рассчитать высоту камеры $H = k_H \cdot x(C_{с.в.} \approx 1)$ и расчет закончить.

В практике проектирования технологических аппаратов коэффициенты запаса, которые приводятся в алгоритме, обычно не превышают 25%.

Результаты расчета распылительного аппарата по описанному алгоритму для технологической линии производительностью 50т надпероксида калия в год представлены на рис.6.

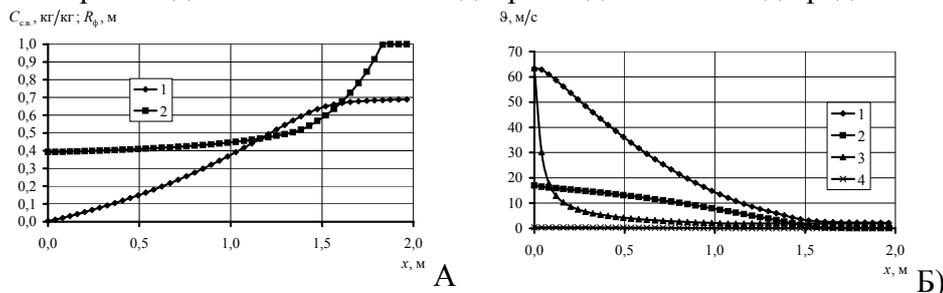


Рис. 6 Результаты расчета промышленного процесса получения над-

пероксида калия в аппарате распылительного типа мощностью 50т/год: А) 1- $C_{с.в.}$, 2- R_{ϕ} ; Б) 1- $v_{к.х. N}$, 2- $v_{к.у. N}$, 3- $v_{п.г.}$, 4- $v_{с.г.}$. Входные

конструктивные и режимные параметры процесса: $D = 1,5$ м, $\psi = 30^\circ$,

$$f_p = 7,065 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2, f_{p.g.} = 4,522 \cdot 10^{-6}, N = 20, G_{p0} = 9,343 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с},$$

$$G_{с.г.0} = 4,756 \cdot 10^{-1} \text{ кг/с}, p_{p.g.} = 2,943 \cdot 10^5 \text{ Па}, T_{с.г.} = 498 \text{ К}, T_{p.g.} = 283 \text{ К}, T_p = 498 \text{ К}.$$

При разработке аппаратурного оформления процесса получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода, удалось органично совместить задачи, связанные с охраной окружающей среды и рациональным использованием энергетических ресурсов.

По результатам проведенных исследований выданы исходные данные ООО "НИИГипрохим-Наука", г. Санкт-Петербург, для проектирования технологической линии (рис. 7) по производству надпероксида калия производительностью 50 т/год.

Технико-экономическое обоснование производства надпероксида калия мощностью 50 т/год по описанной схеме позволило судить о ее предпочтительности в сравнении с существующей технологией сжигания металлического калия по ряду экономических показателей, в том числе по снижению себестоимости надпероксида калия на 43 %.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан непрерывный ресурсосберегающий технологический процесс получения надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия в аппарате распылительного типа (получено положительное решение ФИПС о выдаче патента по заявке РФ №2002117816 "Регенеративный продукт и способ его получения").

2. Исследованиями установлено, что при использовании сульфата магния в качестве стабилизатора раствора пероксосолявата пероксида калия, имеется максимум стабильности раствора вблизи мольного соотношения $MgSO_4/H_2O_2 = 1/750$. Данный стабилизатор активен при температуре до 25°C в течение суток. Полученные результаты позволяют рекомендовать сульфат магния в качестве стабилизатора щелочных растворов пероксида водорода.

3. Экспериментально определены физико-химические (вязкость, плотность, поверхностное натяжение) и теплофизические (теплоемкость) свойства раствора пероксосолявата пероксида калия.

4. Исследована кинетика взаимодействия надпероксида калия с водяным паром сушильного агента. Предложено уравнение кинетики и определены кинетические параметры.

5. Изучена кинетика совмещенного физико-химического процесса получения надпероксида калия из раствора пероксосолявата пероксида калия в токе сушильного агента. На основании анализа полученных термо-, массо- и видеogramм выделены 5 характерных периодов процесса получения надпероксида калия, установлена лимитирующая роль процесса сушки в процессе получения надпероксида калия водным способом. Получены основные эмпирические зависимости кинетики взаимодействия капельного раствора пероксосолявата пероксида калия с сушильным агентом.

6. Разработана пилотная установка получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода. На экспериментальной установке выпущена опытная партия надпероксида калия.

7. Методами ИК и КР спектроскопии, а также рентгенофазового анализа установлено, что полученный продукт не содержит пероксида калия, свободного или связанного с K_2CO_3 , пероксида водорода, перкарбонатов. Подтверждается наличие примеси карбоната в опытных образцах и примеси гидратированного гидроксида калия. Содержание негидратированного КОН очень мало. Опытные образцы содержат незначительную примесь основной соли $K_2(OH)_2$ (получено положительное решение ФИПС о выдаче патента по заявке РФ №2002117817 "Регенеративный продукт").

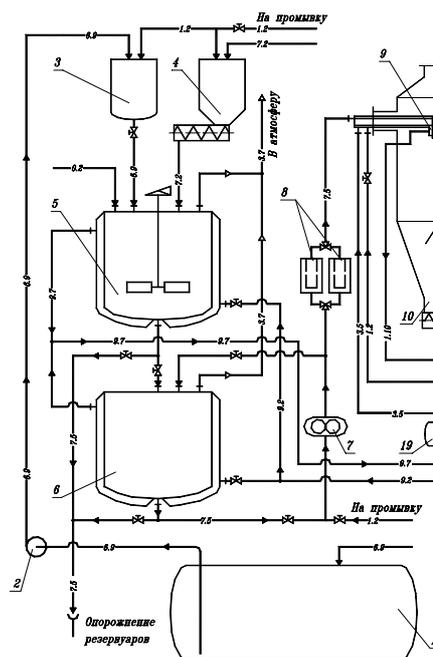


Рис. 7 Технологическая схема производства надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода. Аппараты: 1 – емкость, 2 – насос, питателем, 5 – реактор с рубашкой, 7 – насос с пневматическим сунком, 10 – аппарат, 12 – шнековый транспортер, 13 – теплообменник, 15 – теплообменник, установка холодильная, 18 – установка холодильная.

8. Проведено исследование кинетики разложения опытного образца KO_2 при температуре 20°C в диапазоне относительной влажности воздуха от 5 до 75%, позволяющее выбрать оптимальные условия переработки и хранения синтезированного по новой технологии надпероксида калия.

9. Разработана математическая модель процесса получения надпероксида калия в аппаратах распылительного типа и методики их расчета.

10. Определены оптимальные условия осуществления технологического процесса получения надпероксида калия водным способом.

11. Сформулированы рекомендации по разработке аппаратного оформления процесса получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода.

12. По результатам проведенных исследований выданы исходные данные ООО "НИИГипрохим-Наука", г. Санкт-Петербург для проектирования технологической линии по производству надпероксида калия производительностью 50 т/год.

13. Себестоимость получения надпероксида калия по новой технологии на 43% ниже себестоимости надпероксида калия, получаемого по действующей технологии.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

α – коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; λ – теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; μ – динамическая вязкость, $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$; ν – кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$; ϑ – скорость, $\text{м}/\text{с}$; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; σ – поверхностное натяжение, $\text{Н}/\text{м}$; τ – время, с ; ξ – коэффициент аэродинамического сопротивления; c – теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; C – концентрация, $\text{кг}/\text{кг}$; d – диаметр, м ; D – диаметр распылительной камеры, м ; f – площадь, м^2 ; G – расход, $\text{кг}/\text{с}$; H – высота рабочей зоны распылительной камеры, м ; k – коэффициент запаса; m – масса, кг ; M – мольная масса, $\text{кг}/\text{моль}$; n – расход капель, с^{-1} ; p – давление, Па ; R – радиус, м ; r – теплота парообразования воды, $\text{Дж}/\text{кг}$; t – температура, $^\circ\text{C}$; T – температура, К ; x , y – координаты, м .

Индексы: v_x – входной; v_{yx} – выходной; $г$ – газ в полости факела распыла; $к$ – капля; $макс$ – максимальный; $о$ – основной; $п$ – водяной пар в полости факела распыла; $п.г.$ – парогазовая смесь; $пов$ – поверхностный; $р$ – раствор; $рав$ – равновесный; $р.г.$ – распыливающий газ; $с.в.$ – сухое вещество; $с.г.$ – сушильный газ; $см$ – газожидкостная смесь; $т$ – тепловой; $ф$ – факел; $ц$ – циркуляционный; i – номер струйки дисперсной фазы; N – общее количество струек, на которые разбивается факел; 32 – средний объемно-поверхностный.

Аббревиатуры: ДТА – дифференциальный термографический анализ; ИКС – инфракрасная спектроскопия; РФА – рентгено-фазовый анализ; СКР – спектроскопия комбинационного рассеивания.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Ферапонтов Ю.А., Гладышев Н.Ф., Жданов Д.В. и др. Синтез надперекиси калия // Проблемы химии и химической технологии: Труды VIII Региональной научно-технической конференции. Воронежский госуниверситет. – Воронеж. – 2000. – С. 340-343.

2. Жданов Д.В. Гурьев А.А. Разработка прогрессивной технологии синтеза надперекиси калия // Труды ТГТУ: Сборник научных статей молодых ученых и студентов. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 2000. – Вып. 6. – С. 209-213.

3. Жданов Д.В., Гурьев А.А., Ферапонтов Ю.А. Моделирование процесса получения надперекиси калия в аппарате распылительного типа // Труды ТГТУ: Сборник научных статей молодых ученых и студентов. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 2001. – Вып.8. – С.210-219.

4. Ферапонтов Ю.А., Симаненков С.И., Путин С.Б., Гурьев А.А., Жданов Д.В. Разработка экологически безопасной технологии синтеза надперекисей щелочных металлов. Синтез надперекиси калия из перекиси водорода и гидроксида калия // Вестник ТГТУ. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 2001. – Т. 7. – №3. – С. 422-430.

5. Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Гладышев Н.Ф. Анализ процесса синтеза надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия в распылительной сушилке // Материалы XV Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях». – Тамбов. – 2002. – Т.3. – С. 161-166.

6. Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Гладышев Н.Ф. Синтез надпероксида калия и исследование хемосорбционных свойств регенеративного продукта на его основе // Материалы 7-го Всероссийского

симпозиума с участием иностранных ученых. Сб. тез. докладов «Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ» РАН. – Москва-Клязьма. – 2002. – С. 88.

7. Положительное решение ФИПС от 10.02.2003 г. о выдаче патента РФ по заявке РФ № 2002117816, МПК А62Д9/00. Регенеративный продукт и способ его получения. Приоритет от 02.07.2002./ Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Гладышев Н.Ф.

8. Положительное решение ФИПС от 25.02.2003 г. о выдаче патента РФ по заявке РФ № 2002117817, МПК А62Д9/00. Регенеративный продукт. Приоритет от 02.07.2002./ Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Гладышев Н.Ф.

9. Жданов Д.В., Ломовцева Е.Е., Ферапонтов Ю.А. и др. Исследование физико-химических свойств раствора пероксосольвата перекиси калия // Труды ТГТУ: Сборник научных статей молодых ученых и студентов. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 2003. – Вып.13. С. 109-114.

10. Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И., Жданов Д.В. и др. К вопросу о выборе стабилизатора щелочного раствора пероксида водорода // Вестник ТГТУ. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. (Принято к печати, 2003 г.).

11. Жданов Д.В., Гладышев Н.Ф., Ульянова М.А. и др. Исследование хемосорбционных свойств регенеративного продукта на основе надпероксида калия // Материалы 8-го Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. Сб. тез. докладов «Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ». РАН. – Москва-Клязьма. (Принято к печати, 2003 г.).

12. Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И., Жданов Д.В. и др. К вопросу о выборе стабилизатора взаимодействия щелочи и пероксида водорода при синтезе супероксида калия// Журн. прикл. химии. (Принято к печати, 2003 г.).