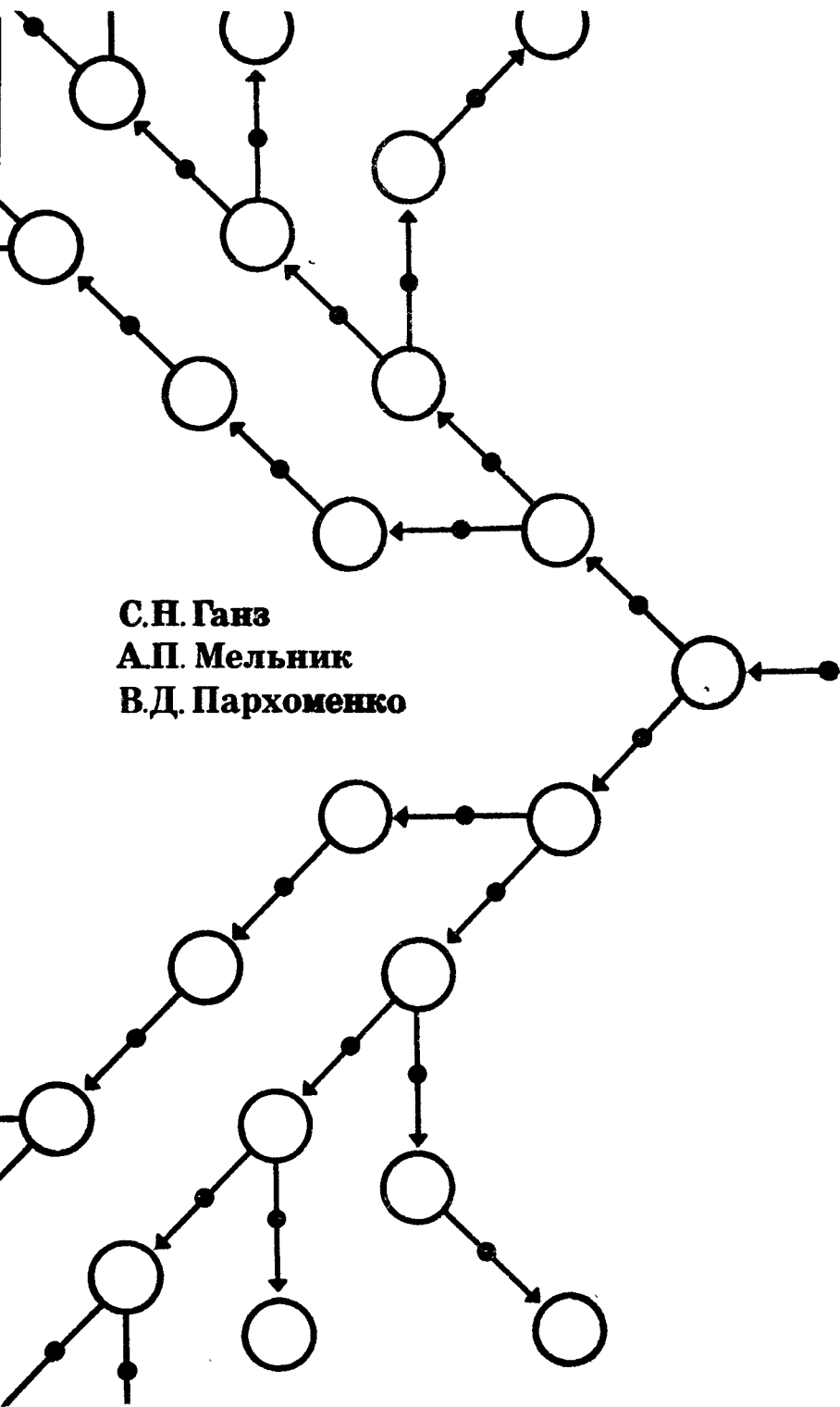


КИЕВ — 1969





661
17:19

Плазма в химической технологии

4284

УФМСКИЙ ХИЗМЕТ
Техническая
БИБЛИОТЕКА

6П7.1
Г19

УДК 533.9 : 66.02.

Плазма в химической технологии. С. Н. Г а н з,
А. П. М е л ь н и к, В. Д. П а р х о м е н к о. «Тех-
ніка», 1969, 178 стр.

В книге даны характеристики свойств низкотемпературной плазмы и описаны особенности протекания химических реакций в ней. Представлены конструкции плазмотронов и методы применения плазмы в различных химико-технологических процессах. Подробно изложены физико-химические основы процессов получения в плазме окислов азота, ацетилена, цианистых соединений, нитридов и карбидов, металлов, монокристаллов. Приведены классификация и методика расчета плазменных генераторов, описаны технологические и электрические схемы установок.

Книга предназначена для инженерно-технических работников химической, нефтяной и газовой промышленности. Она может быть также использована студентами, аспирантами химико-технологических вузов и научными работниками научно-исследовательских институтов.

Табл. 39, илл. 42, библи. 144.

Рецензент канд. техн. наук *И. Н. Карп*

Редакция литературы по химии, нефти и газу

Зав. редакцией инж. *Л. П. Уманская*

ХАРЬКОВСКАЯ КНИЖНАЯ ТИПОГРАФИЯ «КОММУНИСТ»

3-14-2

134-69М

661 + 533.9

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы во всех технически развитых странах ведутся интенсивные работы по применению низкотемпературной плазмы в химической технологии. Интерес к этой проблеме обусловлен тем, что процессы осуществляются при высоких температурах и непосредственном воздействии электрического и магнитного полей. При таких условиях можно осуществить процессы, которые в обычных условиях не протекают и ускорить течение этих процессов в сотни и тысячи раз. Химические реакции в условиях низкотемпературной плазмы протекают мгновенно.

Высокая скорость химических реакций позволяет создавать реакторы очень высокой производительности и небольших размеров, с предельной степенью превращения исходных веществ в необходимые продукты.

В плазме можно получить связанный азот из воздуха в виде окислов азота, цианистые соединения, водород и ацетилен из природного газа, жидкие углеводороды, фтор-углеводородные и фторазотные соединения, монокристаллы, нитриды металлов, аэросил, пигментную двуокись титана и т. д.

В настоящее время отработан технологический режим и разработаны конструкции плазмотронов для производства нитрозного газа с постоянным содержанием до 5—6% окислов азота. При условии рекуперации энергии горячих газов стоимость одной тонны азота, получаемого плазменным способом, приближается к стоимости одной тонны связанного азота, получаемого в процессе синтеза аммиака. Вместе с тем плазменный способ требует в 8—10 раз меньше капитальных затрат. Эти установки компактны и

процесс получения связанного азота является одностадийным.

Значительный интерес представляют работы по получению ацетиленов из природного газа в струе водородной плазмы. Энергозатраты на 1 м³ ацетиленов в процессе пиролиза метана составляют 9,5—10 квт · ч, что характеризует плазменный метод как наиболее экономичный по сравнению с другими методами получения ацетиленов.

Наиболее перспективным методом переработки природного газа и других углеводородов в плазме является комплексная переработка с получением связанного азота, ацетиленов и водорода. В результате проведенных исследований установлено, что при атмосферном давлении и температуре 2000° К пиролизом метана в азотной плазме можно получить одновременно до 10,5% цианистого водорода и до 13,5% ацетиленов. Получение в больших количествах синильной кислоты без использования аммиака и дорогостоящих катализаторов (платиновых, платинородиевых) с одновременным получением ацетиленов и водорода имеет важное значение, так как в этом случае стоимость продуктов связанного азота незначительна. Полученная плазменным методом синильная кислота может быть использована для производства высококачественных удобрений и дефолианта, пластмасс и других ценных продуктов.

Следует также отметить, что для технологических процессов в плазме применяется дешевое сырье (воздух, природный газ, нефть, уголь, соли, вода).

Из сказанного выше можно сделать вывод, что плазмохимические процессы являются перспективными для производства химических продуктов.

Отзывы и пожелания просьба направлять по адресу: Киев, 4, Пушкинская, 28, издательство «Техніка».

ГЛАВА I

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА, ЕЕ ПОЛУЧЕНИЕ. УСТРОЙСТВО ПЛАЗМОТРОНОВ

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Низкотемпературная плазма представляет собой газообразное вещество, состоящее из электронов, ионов, атомов и молекул. Физические свойства плазмы значительно отличаются от свойств газов. Известно, что газы являются изоляторами электрического тока, не излучают свет и не испытывают влияния магнитных сил. Плазма, наоборот, обладает хорошей электрической проводимостью, ярко светится и подвержена влиянию магнитных сил. Подробное описание свойств плазмы и методов ее получения дано в источниках [5, 9, 34, 46, 58, 82, 88, 89, 93, 94, 97, 102].

Различают нетермическую и термическую плазму. В нетермической плазме температура свободных электронов гораздо выше средней температуры газа. Нетермическая плазма образуется, например, в электрических разрядах, возникающих в условиях низкого давления. Термическая же плазма характеризуется равенством температур всех ее частиц. Получение термической плазмы с температурой до $50\,000^{\circ}\text{C}$ возможно в электрической дуге, нетермической — в высокочастотных и сверхвысокочастотных разрядах.

При термическом равновесии плазмы основную роль играют процессы обмена энергией между компонентами плазмы.

При наложении электрического поля в плазме происходит обмен энергией по следующей схеме: энергия электрического поля — кинетическая энергия электронов — энергия теплового хаотического движения частиц плазмы. Движущим фактором процесса обмена энергией в плазме является некоторая разность температур между электродом и газом.

Установлению термического равновесия в плазме благоприятствуют процессы ионизации и возбуждения частиц и обратный процесс рекомбинации их. Процессы ионизации и возбуждения частиц плазмы соответственно характеризуются температурами ионизации и возбуждения.

Процесс ионизации нейтральных частиц в плазме, в основном, поддерживается двумя элементарными актами: фотоионизацией под действием квантов излучения и ионизацией электронным ударом. Этим элементарным актам соответствуют фоторекомбинации с испусканием кванта излучения и рекомбинации тройным столкновением в результате перераспределения энергии между ионом и двумя электронами.

При концентрации электронов в плазме $n_e < 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (что соответствует степени ионизации $< 10\%$ и реализуется в электрических дугах небольшой силы тока при атмосферном давлении) связь между температурой ионизации и концентрацией компонентов плазмы характеризуется приближенным уравнением Элверта [97]:

$$\frac{n_e}{n_0} = \frac{3^{\frac{3}{2}}}{16\alpha^3} \cdot \frac{\xi_n}{n} \cdot \frac{E_{I,H}^2}{E_I^3} \cdot \frac{kT}{g} \exp\left(-\frac{E_I}{kT}\right), \quad (1)$$

где α — постоянная Зоммерфельда; n — число валентных электронов; ξ_n — квантовое число орбиты валентных электронов; $E_{I,H}$ — энергия ионизации водорода; E_I — энергия ионизации газа; g — величина, изменяющаяся в пределах от 1,4 до 4 в зависимости от конкретных условий; k — постоянная Больцмана; T — температура, °К.

Если концентрация электронов в плазме $n_e > 7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (такое состояние имеет место в дугах большой силы тока), то связь температуры ионизации с концентрацией компонентов плазмы выражается уравнением Эггерта — Саха [97]:

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \frac{2Z_i}{Z_0} \cdot \frac{(2\pi m_e kT)}{h^3} \exp\left(-\frac{E_I}{kT}\right), \quad (2)$$

где Z_i и Z_0 — соответственно статистическая сумма для ионов и нейтральных частиц; h — постоянная Планка; n_0 и n_i — концентрация нейтральных частиц и ионов.

При химических превращениях в плазме реагирующие компоненты имеют значительные величины свободных про-

бегов, что практически дает возможность путем резкого охлаждения системы получить некоторые важные продукты (например, ацетилен из природного газа, окись азота из воздуха, гремучего газа из воды и т. д.).

Наряду с условием локального термического равновесия (понятие локальности термического равновесия между различными частицами в элементарном объеме плазмы дуги обусловлено неравномерным распределением температуры по сечению и длине столба электрической дуги), важным и необходимым условием существования термической плазмы электрической дуги является ее квазинейтральность. Квазинейтральность плазмы означает равенство объемных концентраций положительно и отрицательно заряженных частиц плазменной среды. Ввиду квазинейтральности частицы плазмы за пределами пространства, которое они занимают, не возбуждают электрического поля. Во многих теоретических работах [89, 97] квазинейтральность плазмы электрической дуги объясняется отсутствием достаточных сил для значительного нарушения ее электрического равновесия. Так, Дж. Самервиллом подсчитано [89], что при имеющихся в плазме любой электрической дуги плотностях заряженных частиц для отклонения системы от положения квазинейтральности с получением в объеме плазмы хотя бы небольшой доли заряженных частиц одного типа требуется колоссальная напряженность электрического поля, достигающая $10^9 - 10^{10}$ в/см.

Отклонений от квазинейтральности в результате диффузии частиц и под влиянием сил собственных магнитных полей не происходит, пока скорость дрейфа электронов значительно меньше скорости света [97].

Для термической плазмы электрической дуги применимы законы идеального газа, так как ввиду высокой температуры плотность частиц в плазме очень мала даже при высоких давлениях (порядка 1000 ат) [97].

Наиболее полно теория электрических дуг и термической плазмы дана в монографии В. Финкельнбурга и Г. Меккера [97].

Электрической дугой называется газовый разряд, характеризующийся большим током (более 1 а) и относительно низкими приэлектродными падениями потенциалов (не более нескольких десятков вольт). При рассмотрении явлений, происходящих в электрических дугах, последние условно разделяют на три области: область катодного

падения потенциала, столб дуги и область анодного падения потенциала. Столб электрической дуги представляет собой термическую плазму, которая обладает свойствами локального термического равновесия и квазинейтральности.

Температура в столбе электрической дуги поддерживается от 4000 до $50\,000^\circ\text{K}$ в зависимости от условий процесса. Обычно в открытой электрической дуге температура составляет около 4500°K и может быть несколько увеличена за счет повышения напряжения (скорости движения электронов) или силы тока (числа электронов). При этом не удается получить плазму положительного столба электрической дуги с температурой выше 7000°K . Это объясняется следующим. Температура в электрической дуге является функцией плотности тока. С увеличением силы тока электрической дуги, плотность тока в дуге увеличивается лишь до известного предела. При дальнейшем увеличении силы тока происходит увеличение сечения дуги и объема плазмы без повышения температуры.

Значительного увеличения температуры в столбе электрической дуги можно достигнуть путем увеличения частоты столкновения частиц в плазме. Для этого можно использовать тепловые и магнитно-гидродинамические эффекты. Сущность теплового эффекта сжатия [5] электрической дуги (пинч-эффект первого рода) состоит в ограничении объема плазмы электрической дуги путем охлаждения наружных слоев плазмы. Охлаждение внешней области плазмы снижает ионизацию в этой области и ток электрического разряда стремится сконцентрироваться в более горячей центральной части электрической дуги. Это приводит к увеличению плотности тока в стриммере электрической дуги, а следовательно, и к увеличению температуры. При дальнейшем увеличении плотности тока в электрической дуге первостепенное значение приобретает эффект магнитного сжатия столба разряда (пинч-эффект второго рода) [82].

Действительно, если рассмотреть электрическую дугу как множество элементарных параллельных проводников, по которым ток течет в одном направлении, то под влиянием собственного магнитного поля эти проводники притягиваются, а сильный электрический разряд сжимается. Сила магнитного сжатия дуги за счет собственного магнитного поля прямо пропорциональна квадрату силы тока и об-

ратно пропорциональна квадрату радиуса канала дуги. При магнитном сжатии плазмы шнур дуги отделяется от стенок электродугового устройства, приводя к увеличению плотности тока в центре разряда и к уменьшению потерь тепла за счет теплоизлучений. Стенки реакционной камеры нагреваются меньше, что дает возможность получить плазму с температурой до $250\,000^\circ\text{C}$ при токе 8000 а [82].

Приэлектродные области электрической дуги расположены между плазмой столба и электродами. Прохождение тока как у катода, так и у анода характеризуется своеобразными явлениями, отличными от процессов в столбе электрической дуги. В зависимости от характера катодных явлений различают электрические дуги без катодного пятна, с неподвижным катодным пятном, а также дуги с катодным пятном, хаотически перемещающимся по поверхности катода.

Независимо от типа электрической дуги катодное падение потенциала, в основном, зависит от материала катода, а также от вида и давления рабочей среды. Катодное падение напряжения в широких пределах мало зависит от силы тока и длины дуги. Экспериментальные данные по катодному падению потенциала очень противоречивы. Для вольфрамовых, медных и железных электродов преобладают значения катодного падения потенциала $U_{\text{к}} = 15\text{--}16\text{ в}$, которые при больших токах (порядка 200 а) могут снижаться до 7 в .

На современном уровне знаний единой теории катодного падения потенциала нет. Известны три основные теории катодного падения потенциала: теория термоэлектронной эмиссии, теория автоэлектронной эмиссии и ионная теория.

Многие элементарные процессы у анода электрической дуги также исследованы недостаточно. Расхождения в измерениях анодного падения потенциала различными авторами достигает $\pm 2\text{ в}$. В основе расхождений лежат физические причины, которые еще не выяснены. Наиболее хорошо исследованы дуги с угольными анодами.

Дуги с металллическими анодами, температура которых ограничена температурой плавления металла, исследованы сравнительно слабо. Анодное падение потенциала в дугах малой силы тока в воздухе с анодом из металлов или их оксидов составляет $3\text{--}12\text{ в}$. С увеличением тока электрической дуги происходит уменьшение анодного падения

потенциала. Анодное падение потенциала на медном водоохлаждаемом электроде (например, в дуге, горящей в азоте) протекает линейно от 17 до 2 в, при увеличении силы тока от 50 до 200 а. На металлических анодах при горении дуг в окисляющих газах, как правило, образуется сильно сжатое анодное пятно, перемещающееся с большой скоростью по поверхности анода. Например, при горении дуги в воздухе на металлическом аноде, перемещающемся относительно дуги, в зависимости от силы тока (40—400 а), скорости перемещения анодного пятна и материала анода, плотность анодного тока составляла $13\,000\text{ а/см}^2$.

Теории катодного падения потенциала нельзя применить к области анодного падения потенциала, так как элементарные процессы в областях катодного и анодного падения потенциала отличаются, несмотря на то, что в обоих случаях происходит обмен электричества между термической плазмой столба и низкотемпературными электродами. Основным явлением в прикатодной области, как отмечалось выше, является образование носителей электричества, так как в области катодного падения потенциала образуется 99% электронов и ионов, определяющих ток электрической дуги. В области анодного падения потенциала образуется всего лишь 1% носителей заряда в виде электронов, движущихся к аноду, и ионов, движущихся к столбу, в то время, как 99% электронов, попадающих на поверхность анода, поступает из столба дуги. Единой теории анодного падения потенциала для всех типов дуг пока нет. В настоящее время существует две теории анодного падения потенциала: теория анодного падения с ионизацией полем [94, 97] и теория анодного падения с термической ионизацией.

Зная основные свойства плазмы и принципы ее получения, а также основные закономерности электрических дуг, можно обоснованно конструировать плазмотроны с заданными электротехническими и теплотехническими параметрами.

ЭЛЕКТРОДУГОВЫЕ ПЛАЗМОТРОНЫ

Плазмотроны, предназначенные для осуществления технологических процессов, имеют специфические конструктивные особенности.

По методу получения низкотемпературной плазмы существующие типы генераторов можно разделить на две группы: генераторы с электродами, так называемые электродуговые плазмотроны и безэлектродные генераторы (высокочастотные и сверхвысокочастотные плазмотроны).

В настоящее время наиболее широко распространены электродуговые плазмотроны, работающие на постоянном и переменном токе.

Известно несколько десятков схем электродуговых плазмотронов, условная классификация которых представлена на рис. 1. В этой классификации не учтена степень обжаривания дуги, способ охлаждения электродов и фазовое состояние рабочего тела.

С учетом протекания химических реакций плазмотроны можно разделить на следующие группы:

1. Генераторы с инертными средами (аргон, гелий, азот), предназначены для получения монокристаллов, для плавки металлов, синтеза HCN и т. д.

2. Генераторы с восстановительными средами (водород, метан и другие углеводороды), предназначены для получения ацетилена, этилена, хлорирования метана, синтеза тетрахлорэтилена и других процессов.

3. Плазмотроны с окислительными средами (кислород, хлор и др.). Например, в этих генераторах осуществляют процессы по окислению азота кислородом, по получению пигмента двуокиси титана.

4. Генераторы, в которых используется жидкая и твердая фазы (водяная плазма, TiCl_4 , порошкообразный графит, сажа, различные металлы и неметаллы). В таких реакторах осуществляется синтез циана (дициана), получение монокристаллов, двуокиси титана, переработка углеводородов, сфероидизация частиц, наплавление поверхности жидкими металлами и т. д.

Конструктивные особенности современных плазмотронов более подробно рассмотрены ниже.

Вольтамперные характеристики плазмотронов определяют параметры источников питания генераторов плазмы. Существует несколько зависимостей напряжения от силы тока. Возможные вольтамперные характеристики плазмотронов показаны на рис. 2.

При увеличении тока возрастает мощность, расходуемая в единице объема дугового столба, а вместе с ней возрастает и температура. Соответственно увеличивается

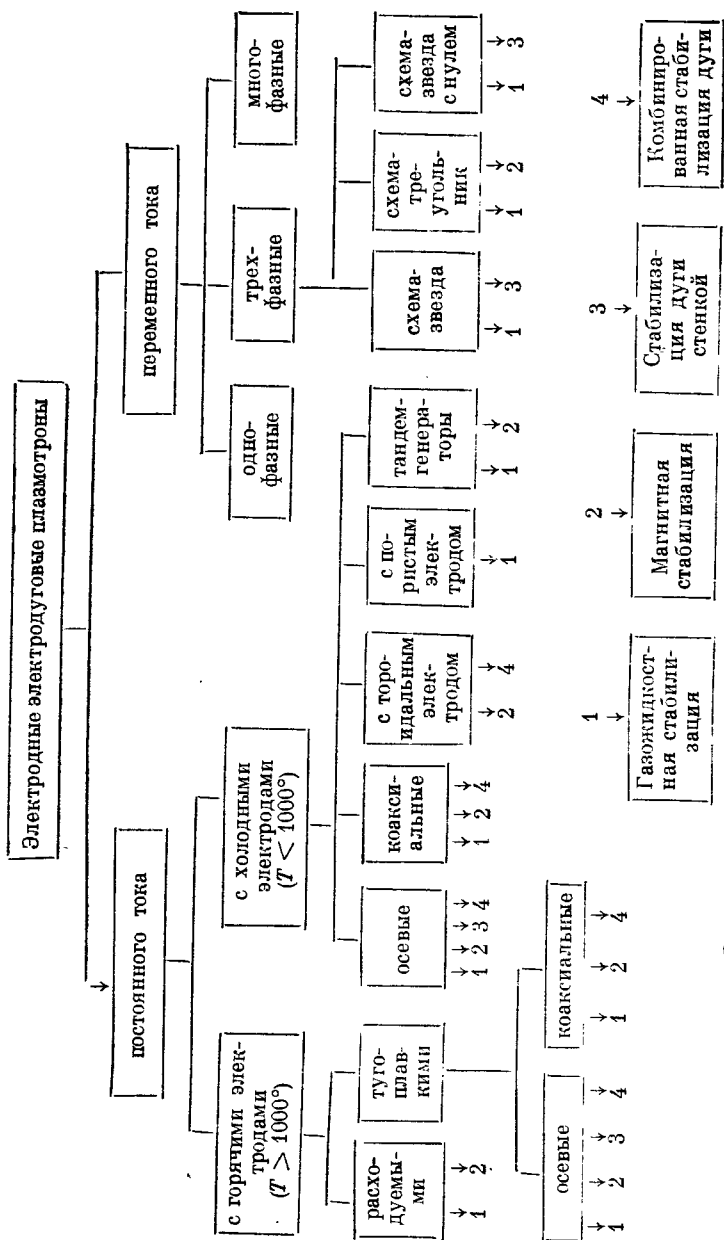


Рис. 1. Схема классификации электродуговых генераторов.

электропроводность плазмы, а также и диаметр дуги, если не применяются специальные меры для ограничения размеров дугового столба. Все это приводит к уменьшению общего сопротивления дуги при увеличении тока. При этом у нестабилизированных дуг сопротивление уменьшается быстрее, чем возрастает ток. Поэтому вольтамперные характеристики таких дуг оказываются падающими (кривая 3). У сильно обжатых дуг уменьшение сопротивления с возрастанием тока замедляется и вольтамперная характеристика оказывается возрастающей (кривая 4). Вкладываемая мощность увеличивается с увеличением тока в обоих случаях, но в последнем расход мощности растет интенсивнее.

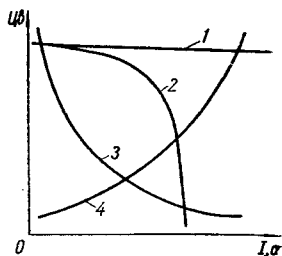


Рис. 2. Вольтамперные характеристики плазмотрона:

1 — пологопадающая; 2 — крутопадающая; 3 — падающая; 4 — возрастающая.

Возрастающая вольтамперная характеристика плазмотрона имеет существенные преимущества по сравнению с другими. В этом случае можно использовать простые источники напряжения вместо источников тока. Однако, получение такой характеристики сопряжено с необходимостью ограничения размеров дуги.

В настоящее время большинство плазмотронов имеют падающие вольтамперные характеристики. Для обеспечения работы таких плазмотронов небольшой мощности применяются источники питания с крутопадающей (кривая 2) вольтамперной характеристикой. В мощных установках такие характеристики получаются путем применения активных или индуктивных балластных сопротивлений, или же специальных схем автоматической стабилизации тока. Но при этом напряжение на дуге получается ниже напряжения источника питания, и установленная мощность источника полностью не используется. Кроме того, снижаются к. п. д. установки и коэффициент мощности. Поэтому электроснабжение таких плазмотронов связано со значительным увеличением капитальных вложений и эксплуатационных расходов.

Опытным путем установлено, что при некоторых конструктивных решениях можно получить возрастающие вольтамперные характеристики генераторов [29, 91]. Для

получения возрастающей вольтамперной характеристики достаточно определить длину дуги при минимальном токе работы плазмотрона и каким-либо образом ограничить уменьшение длины дуги при возрастании тока. Например, ограничение длины дуги достигается применением нейтральной межэлектродной вставки [31, 33] или применением обжимающих диафрагм, длина которых равна или больше указанного выше максимального значения длины дуги. Эти методы управления дугой плазмотрона также позволяют в широких пределах регулировать свойства низкотемпературной плазмы, вытекающей из сопла плазмотрона.

Возрастающие вольтамперные характеристики дают возможность работать от источника питания с жесткой характеристикой на номинальном напряжении без применения какого-либо балластного реостата. Безреостатное включение необходимо осуществлять на возрастающем участке вольтамперной характеристики до точки перегиба кривой.

Механизм шунтирования. Под шунтированием подразумевается осевое перемещение приэлектродного пятна дуги. Шунтирование дуги происходит в том случае, если силы, противодействующие напору газа, не могут удерживать радиальный участок дуги на месте и он сдувается вниз по потоку. Дуга при этом удлиняется, а напряжение в приэлектродном слое газа возрастает. Между дугой и электродом происходит пробой, разряд проходит по более короткому пути, что приводит к снижению напряжения на дуге.

Поскольку скорость газа в центре потока выше скорости газа у стенок, то дуга приобретает форму петли. При этом может произойти пробой или между выдвинутым вперед концом петли и электродом, или между частями петли (микрошунтирование).

Явление шунтирования связано с явлением эрозии электродов и с вольтамперной характеристикой плазмотрона. В результате экспериментов установлено, что эрозия электродов плазмотронов определяется главным образом большими тепловыми потоками через приэлектродные пятна электрической дуги. Электрод в месте нахождения пятен дуги приобретает форму, соответствующую распределению плотности тока по длине района шунтирования электрической дуги. В плазмотронах с вихревой стабилизацией

и самоустанавливающейся в процессе шунтирования длинной дуги при одинаковых конструктивных размерах, расходах газа и токах длина и напряжение дуги при обратной полярности подключения электродов больше, чем в случае прямой полярности.

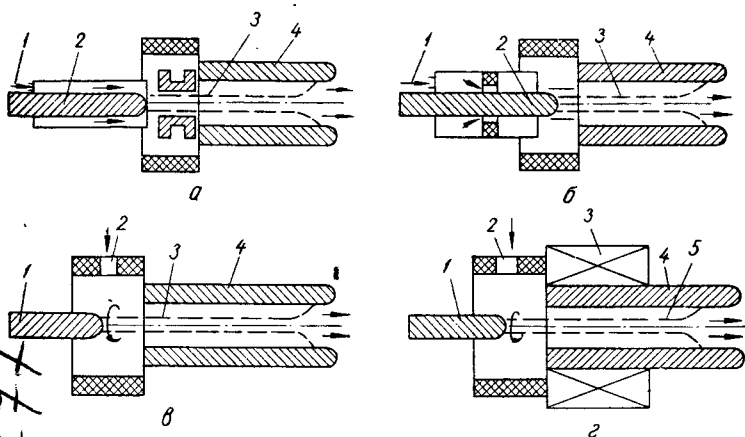


Рис. 3. Схемы плазматронов с различными методами стабилизации дуги.

Установлено [33] также наличие поперечных колебаний столба дуги и увеличение диаметра его по мере приближения к концу дуги. Последнее объясняется увеличением температуры газа вдоль сопла — электрода.

Методы стабилизации дуги. В плазматронах применяют различные способы стабилизации электрической дуги: стенками электродуговой камеры, газовым слоем, вихревым, магнитно-вихревым и магнитным газовыми потоками.

Схема плазматрона со стабилизацией электрической дуги стенками камеры изображена на рис. 3, а. В этом случае диаметр анода 4 делается соизмеримым с диаметром дуги 3. Газовый поток 1 подается в плазматрон в осевом направлении, омывая катод 2. Газ поступает в электрическую дугу плазматрона, где за счет Джоулева тепла дуги нагревается до плазменных температур.

В схеме плазматрона со стабилизацией электрической дуги газовым слоем (рис. 3, б) электроды 2, 4 изготавливают такой конфигурации, чтобы газовый поток 1

протекал в осевом направлении, изолируя электрическую дугу 3 от стенок анода-сопла 4.

Способы стабилизации электрической дуги стенками электродуговой камеры или же газовым слоем эффективны лишь в плазмотронах малой мощности (до 200 *квт*) с рабочим током 300—500 *а*.

В плазмотронах средней мощности (до 1000—1500 *квт*) применяется вихревой метод стабилизации дуги. Принципиальная схема простейшего плазмотрона малой мощности с вихревой стабилизацией дуги, представлена на рис. 3, *в*. Катодом 1 служит вольфрамовый стержень, анодом 4 — медное сопло с интенсивным водяным охлаждением. Дуга 3 обдувается потоком газа 2 при быстром вращении ее в межэлектродном зазоре.

Рабочая среда подается в камеру 2 плазмотрона тангенциально. За счет тангенциального ввода рабочей среды в электродуговую камеру столб электрической дуги локализуется по оси плазмотрона, а прианодная область электрической дуги с большой скоростью перемещается по круговой траектории на рабочей внутренней поверхности анода. Поток рабочей среды равномерно нагревается и выходит из плазмотрона.

В плазмотронах вихревой системы большой мощности оба электрода выполняются трубчатыми. Рабочее напряжение на дуге может достигать 2500 *в*.

Известны конструкции плазмотронов с истечением плазмы через одно или два трубчатых электрода. В свою очередь, плазмотроны с односторонним истечением низкотемпературной плазмы могут быть одно- и двухкамерного исполнения. В однокамерном исполнении, как было показано выше, тангенциальная подача рабочей среды осуществляется через одну вихревую камеру, в двухкамерных — через две. Изменяя соотношение потоков газа через вихревые камеры, можно регулировать длину дуги, рабочее напряжение, а следовательно, и мощность плазмотронов.

Плазмотроны большой мощности (до 2000—10 000 *квт*) выполняются с магнитной или магнитно-вихревой стабилизацией дуги, схема которой показана на рисунке 3, *г*. Дуга 5 горит между катодом 1 и анодом 4. В этих случаях газ 2 подается в плазмотрон в осевом или тангенциальном направлении. Для уменьшения износа электродов на приэлектродные области электрической дуги накладываются магнитное поле, создаваемое соленоидом 3.

В результате взаимодействия магнитного поля с током электрической дуги изогнутые приэлектродные концы дуги начинают перемещаться по поверхности электродов (аналогично якорию электродвигателя).

Воздействие магнитного поля на дугу было обнаружено Г. Дэви в 1821 г., а затем исследовано многими учеными [10, 11, 91]. В результате исследований установлено, что при наложении на электрическую дугу внешнего магнитного поля последняя приходит во вращательное движение. При таком движении дуга устойчива к воздействиям, стремящимся переместить ее в пространстве, а тепловая энергия дуги рассеивается в гораздо большем объеме газа, чем занимает сам столб дуги. Скорость вращения электрической дуги в магнитном поле пропорциональна магнитной индукции поля.

Скорость перемещения приэлектродных пятен по поверхности электродов под влиянием внешнего магнитного поля зависит от материала электродов; на электродах, изготовленных из металлов с хорошей теплопроводностью (медь, серебро, ртуть и др.), пятна перемещаются с большой скоростью, на угольных электродах — с малой скоростью.

В 1921—1924 гг. Г. Е. Евреинов исследовал вращение электрической дуги постоянного тока в магнитном поле. Им была установлена зависимость вольтамперной характеристики электрической дуги плазмотрона от способа включения магнитной катушки, магнитная индукция которой приводит во вращение дугу. Оказалось, что если магнитная катушка и электрическая дуга питаются током независимо, то вольтамперная характеристика электрической дуги является падающей, если же магнитная катушка и электрическая дуга включены последовательно, то вольтамперная характеристика электрической дуги при увеличении тока является, как правило, возрастающей, т. е. вращающаяся дуга обладает фактором, ограничивающим силу тока дуги. Следует отметить, что вращающаяся дуга имеет более высокое напряжение, чем неподвижная дуга при одинаковых токах, расстояниях между электродами и расходах подогреваемого газа.

Коэффициент полезного действия и ресурс работы плазмотронов. К наиболее важным характеристикам плазмотронов относятся коэффициент полезного действия, среднemasовая температура нагреваемого газа и ресурс работы плазмотрона.

Тепловой коэффициент полезного действия плазмотрона

$$\eta = \frac{N_{\text{в}}}{N_{\text{д}}},$$

где $N_{\text{в}}$ — мощность, переданная газовому потоку в плазмотроне, *квт*; $N_{\text{д}} = N_{\text{в}} + N_{\text{п}}$ — общая мощность электрической дуги, *квт*; $N_{\text{п}}$ — мощность, эквивалентная теплу, потерянному через стенки электродов с охлаждающей водой, *квт*.

Коэффициент полезного действия плазмотрона зависит от его типа, режима работы и вида рабочего газа. В современных плазмотронах к. п. д. достигает 75—85% [127].

При использовании в качестве плазмообразующей среды двухатомных и многоатомных газов, к. п. д. плазмотронов выше, чем при использовании одноатомных газов.

Исходя из зависимости эффективности нагрева газа в плазмотроне от режима его работы, можно сделать вывод, что при любой мощности целесообразно наибольшее напряжение на дуге. Напряжение электрической дуги плазмотрона определяется аэродинамикой потока в межэлектродном пространстве, конфигурацией электродуговой камеры и свойствами плазмообразующего газа.

С увеличением температуры нагрева газа в плазмотроне и рабочего давления, к. п. д. плазмотрона уменьшается. Одним и тем же количеством энергии одноатомные газы можно нагреть до более высоких температур, чем многоатомные. Это вызвано большей затратой энергии на процесс диссоциации двухатомных газов. При охлаждении двухатомный газ, проходя через область диссоциации, выделяет на единицу падения температуры энергии больше, чем одноатомный газ.

Перспективны плазмотроны с регенеративным охлаждением электродов [95]. В этих плазмотронах газ в процессе охлаждения электродов предварительно подогревается перед поступлением в плазмотрон. За счет этого тепловой к. п. д. таких плазмотронов можно значительно увеличить.

До сих пор полностью не решен вопрос об обеспечении ресурса работы плазмотронов. Длительность работы плазмотрона определяется скоростью износа электродов. Износ электродов происходит из-за тепловых перегрузок и в результате химического взаимодействия материала элект-

Таблица 1

Теплофизические константы некоторых электродных материалов

Показатель	Единица измерения	Al	Cu	Fe	Ni	Mo	W	T	Zr	Mg
Температура плавления	°C	660	1083	1530	1452	2600	3200	1720	1860	650
Удельная теплоемкость	кал·г ⁻¹ ·град ⁻¹	0,212	0,092	0,11	0,108	0,064	0,043	0,124	0,07	0,25
Скрытая теплота плавления	кал·г ⁻¹	92,4	41,6	32	73,8	44	44	104	60	70
Плотность	г·см ⁻³	2,7	8,9	7,8	8,8	10,2	19,15	4,5	6,25	1,74
Теплопроводность	кал·см ⁻¹ ·сек ⁻¹ ·град ⁻¹	0,48	0,92	0,12	0,14	0,346	0,38	0,035	0,2	0,37

тродов с плазмообразующим газом. Последняя причина сравнительно легко преодолевается.

Для предотвращения износа электродов из-за длительных местных перегревов от приэлектродного пятна дуги применяются различные способы перемещения дуги по поверхности электродов. Наиболее распространено перемещение приэлектродных концов дуги относительно рабочих поверхностей электродов с помощью вихревой подачи рабочего газа в плазмотрон и магнитного поля. Иногда, наоборот, электрод перемещают относительно дуги, неподвижно зафиксированной в канале. Могут применяться и комбинации этих способов. В существующих конструкциях плазмотронов скорость перемещения приэлектродных пятен на поверхности электродов достигает 200 м/сек при плотности тока в приэлектродных пятнах до 10^8 — 10^9 а/м².

Электродные узлы плазмотрона охлаждаются водой или газом. При этом потеря энергии с охлаждающей водой необратима.

В качестве материала электродов плазмотронов используются металлы, обладающие высокой температурой плавления, высокой теплопроводностью и необходимой химической устойчивостью по отношению к рабочему газу. Наибольшее распространение получили медь, лантанированный вольфрам, молибден, графит. В окислительной среде наиболее устойчивы к эрозии медь и цирконий, что объясняется образованием в начальный момент на их поверхности тонких оксидных пленок, предохраняющих электроды от разрушения в процессе дальнейшей работы плазмотрона. Теплофизические константы ряда электродных материалов приведены в табл. 1.

В качестве изолирующих материалов в плазмотронах используют нитрид бора, асбоцемент, фторопласт, эбонит, слюду и другие материалы. Остальные узлы и детали плазмотронов изготовлены из обычных недефицитных материалов.

Конструкции и характеристики плазмотронов

В плазмохимических процессах в равной степени могут быть применены как плазменные генераторы постоянного тока, так и переменного, хотя в настоящее время более детально исследованы плазмотроны постоянного тока.

Разработка технологических процессов многотоннажного производства требует создания плазмотронов мощностью в несколько тысяч киловатт. Мощность же плазмотронов зависит от электрических параметров дуги, напряжения и силы тока. Следовательно, повышение мощности генератора возможно либо за счет увеличения силы тока, либо за счет роста напряжения. Возможен случай одновременного увеличения и силы тока и напряжения. Однако с возрастанием силы тока резко возрастают и тепловые потери в электродах:

$$Q_a = \Delta U_a I;$$

$$Q_k = \Delta U_k I,$$

где ΔU_a и ΔU_k — соответственно приэлектродные потери напряжений на аноде и катоде, e ; I — сила тока, a .

Так как ΔU_a и ΔU_k мало зависят от величины силы тока, то потери в электродах пропорциональны току дуги. Концентрирование тепловой энергии в приэлектродных пятнах снижает ресурс непрерывной работы плазмотрона. Поэтому увеличение мощности за счет увеличения силы тока нежелательно. Необходимо стремиться поднять напряжение на дуге как можно выше за счет выбора наиболее рациональной конструкции плазмотрона. В этой связи большой интерес представляют плазмотроны переменного тока, в которых напряжение на дуге достигает 6 кВ.

Плазмотроны постоянного тока. Плазмотроны с горячими тугоплавкими электродами (вольфрамовыми, циркониевыми), как правило, проектируются на мощность в несколько десятков и реже — сотен киловатт. Основным недостатком этой группы плазмотронов является быстрый износ электродов из-за значительных тепловых концентраций на торцевой части электрода. Кроме того, наблюдается недостаточная стойкость материала электродов к восстановительной и окислительной средам. Эти факторы ограничивают до некоторой степени их применение в химических производствах. В большой мере такие плазмотроны применяются в машиностроении для резки металлов и напыления металлами различных поверхностей. При использовании подобных конструкций в химической технологии для защиты электродов от коррозии предусматривают специальную обдувку их инертным газом.

Правильно сконструированный плазмотрон с горячими электродами работает длительное время. В качестве примера можно привести данные работы [95] по плазменному электродуговому ракетному двигателю постоянного тока с регенеративным охлаждением. В этом двигателе в качестве рабочего тела используется водород. Двигатель мощностью 30 кет работает в течение 500 ч с общим к. п. д., равным 55%. Размеры типового водородного электродугового двигателя постоянного тока с регенеративным охлаждением имеет следующие размеры:

Диаметр рабочей камеры на входе, мм	6,35
Максимальный диаметр рабочей камеры, мм	7,9
Номинальная длина рабочей камеры, мм	28,6
Диаметр критического сечения сопла, мм	4,75
Угол раствора расширяющегося конического участка сопла, град	30

Отношение площади среза сопла к площади его критического сечения	60 : 1
Минимальный зазор между катодом и анодом, мм	1,5
Полный угол наконечника катода, град	60

В процессе 500-часовых испытаний электродугового двигателя получены следующие средние значения основных параметров [95]:

Электрическая мощность двигателя, <i>квт</i>	30,3
Напряжение дуги, <i>в</i>	261
Ток в дуге, <i>а</i>	116
Суммарная тяга, <i>кг</i>	0,338
Удельный импульс (при истечении в вакуум), <i>сек</i>	1013

Конструкция осевого плазмотрона с тугоплавким электродом показана на рис. 4. Плазмотрон предназначен для различных химических процессов.

Особенностью данной конструкции плазмотрона является наличие хорошей защиты катода от воздействия окис-

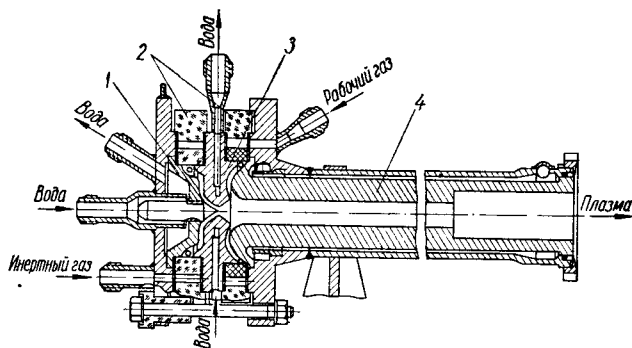


Рис. 4. Общий вид осевого плазмотрона с тугоплавким электродом:

1 — катод с вольфрамовым стержнем; 2 — изоляторы; 3 — межэлектродная вставка; 4 — медный водоохлаждаемый анод.

лительной среды. Достигается это наличием специальной конфигурации межэлектродной вставки и подачи защитного инертного газа в катодную область.

В ряде процессов плазмохимии оправдано применение плазмотронов с горячими расходующимися электродами. Особенно эффек-

тивно их применение в том случае, если в присутствии электрода увеличивается выход плазмохимического процесса. Например, при пиролизе природного газа с применением графитовых расходоуемых электродов увеличивается выход ацетилена.

Электропитание такого типа плазмотрона возможно постоянным и переменным током.

В литературе дано описание плазмотрона мощностью до 4 тыс. $\text{квт} \cdot \text{ч}$ с удельным расходом электроэнергии до 5,3 $\text{квт} \cdot \text{ч}/\text{нм}^3$ водорода [136]. Эксплуатационные показатели дуги этого плазмотрона, предназначенного для нагрева водорода при двух режимах, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эксплуатационные показатели плазмотрона с горячими расходоуемыми электродами

Показатель	Единица измерения	Мощность, квт	
		2500	3600
Коэффициент мощности ($\cos \varphi$)	—	0,75—0,80	0,80—0,85
Диаметр электродов	мм	70	70
Расход электродов в пересчете на углерод	$\text{г}/\text{квт} \cdot \text{ч}$	0,60	0,75
Количество водорода	$\text{нм}^3/\text{ч}$	700	820
Удельный расход электроэнергии	$\text{квт} \cdot \text{ч}/\text{нм}^3$	3,57	4,25
Потери через стенку (от общего количества энергии)	%	7	9

К недостаткам плазмотронов с горячими расходоуемыми электродами следует отнести сложность уплотнения электродов, так как при этом нужно сохранить их подвижность в осевом направлении, и также трудность электрической изоляции.

В плазмотронах с холодными электродами меньше коррозионно-эрозионный износ за счет снижения температуры стенки электродов. Эти генераторы можно условно разделить по конструктивному оформлению электродуговой камеры на осевые плазмотроны, генераторы коаксиального типа, плазмотроны с тороидальными и пористыми электродами и тандем-генераторы. В свою очередь, каждый из указанных типов генераторов может иметь свои особенности. Так, осевые плаз-

матроны изготавливаются, в зависимости от назначения, с односторонним и двухсторонним истечением газов; с двумя полыми электродами или же с двумя стержневыми водоохлаждаемыми электродами. Проектируются также и генераторы комбинированного исполнения. В качестве основного материала для изготовления водоохлаждаемых электродов и электродуговой камеры применяется медь высокой чистоты.

Ниже кратко описаны конструкции некоторых плазмотронов.

Разрез осевого плазмотрона показан на рис. 5. Каждый электрод состоит из полого медного цилиндра 1 и латунного корпуса 2. По зазорам между цилиндром и корпусом циркулирует охлаждающая вода. Обжимающая часть электрода состоит из кольца 8, полого медного цилиндра 3,

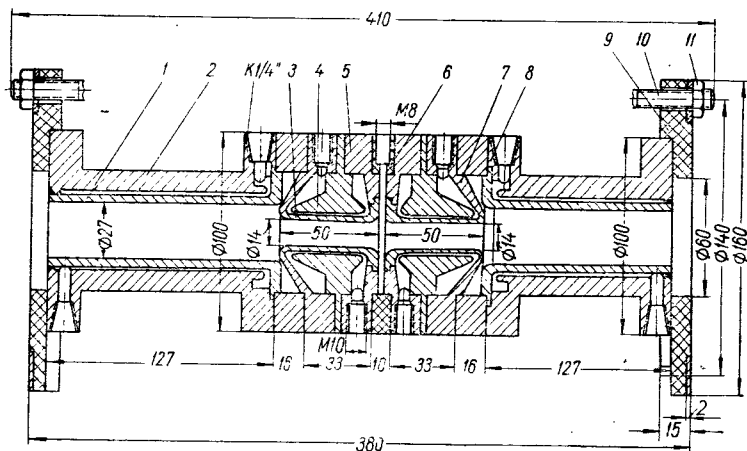


Рис. 5. Разрядная камера осевого генератора с двухсторонним истечением газа.

корпуса 5, крышки корпуса 7 и обтекателя 4. Газоподводящее кольцо 6 выполнено из текстолита. Тангенциально к внутренней поверхности в нем просверлены отверстия для подачи газа. Возможна установка металлического газоподводящего кольца с электроизоляцией — текстолитовыми кольцами. Вся разрядная камера через изолирующие фланцы 9 стягивается шпилькой 10 с гайками 11. Истечение плазменной струи происходит в обе стороны.

В процессе работы под воздействием газового потока опорные точки электрической дуги непрерывно перемещаются по длине электродов в результате процесса шунтирования дуги. С увеличением тока при постоянном расходе газа за счет увеличения температуры нагрева газа, место шунтирования дуги перемещается ближе к оси симметрии плазмотрона.

При некотором значении тока и расхода газа, минимальная длина дуги определяется суммарной длиной диафрагм, а место шунтирования дуги находится сразу же после диафрагмы. При увеличении тока или уменьшении расхода газа опорные точки дуги должны перемещаться в диафрагму. Однако, это происходит не сразу, так как диаметр диафрагмы значительно меньше диаметра электрода. Для пробоя пристеночного слоя в диафрагме сила тока должна достигь определенной величины. Благодаря обжатию дугового столба в диафрагме и фиксированной длине дуги вольтамперная характеристика плазмотрона получается возрастающей. При дальнейшем увеличении тока или при уменьшении расхода газа начинается пробой пристеночного слоя в диафрагмах. При этом установка превращается в обычный линейный плазмотрон с падающей вольт-амперной характеристикой.

В институте теоретической и прикладной механики Сибирского отделения АН СССР созданы и исследуются плазмотроны коаксиального типа [51, 52]. Характерной особенностью плазмотронов этой конструкции является удержание электрической дуги на цилиндрической поверхности электродов с одновременным вращением ее в межэлектродном зазоре с числом оборотов до нескольких десятков тысяч в минуту. При этом скорость перемещения приэлектродных пятен по поверхности электродов превышает 150 м/сек. Удержание и вращение дуги происходит в результате взаимодействия ее с магнитным полем специальной конфигурации напряженностью в области электрической дуги порядка 10—15 тыс. э. Электромагниты-соленоиды, предназначенные для создания магнитных полей таких высоких напряжений, выполняются из медных водоохлаждаемых трубок и питаются источниками постоянного тока с номинальной силой тока 5000—10 000 а при напряжении порядка 6—20 в. С увеличением напряженности магнитного поля, действующего на электрическую дугу, уменьшается износ электродов, но од-

новременно увеличиваются затраты электроэнергии на питание электромагнита. Поэтому в последнее время разрабатываются электромагниты для плазмотронов с использованием принципа сверхпроводимости металлов при очень низких температурах.

Адамсом [105] в процессе исследования взаимодействия сильноточной электрической дуги с магнитным полем

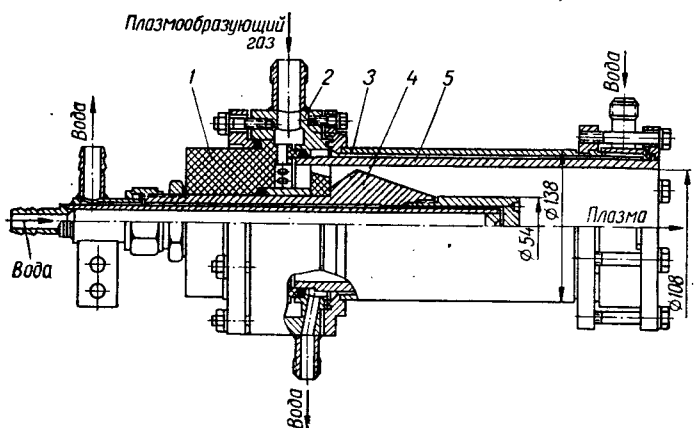


Рис. 6. Общий вид коаксиального плазмотрона.

было установлено, что электрическая дуга в коаксиальном плазмотроне имеет форму эвольвенты с вершиной у поверхности внутреннего электрода.

Спинком и Гайлом [134] также исследовано перемещение электрической дуги с током до 10 000 а под влиянием внешнего магнитного поля. В результате этих исследований установлено влияние параметров электрической дуги и магнитного поля на линейную скорость движения дуги, а также найдены эмпирические формулы, описывающие вольтамперные характеристики плазмотрона в зависимости от силы тока дуги, величины межэлектродного зазора, напряженности магнитного поля и других параметров.

На рис. 6 приведен общий вид коаксиального плазмотрона. Основными элементами плазмотрона являются изолятор 1, выполненный из органического стекла, с отверстиями для подачи плазмобразующего газа, латунный корпус 2, текстолитовая газораспределительная шайба 3, латунная штанга 4, предназначенная для подвода воды

к медному внутреннему электроду и для зажигания электрической дуги в минимальном межэлектродном зазоре, медный водоохлаждаемый наружный электрод 5.

Для управления электрической дугой и увеличения ресурса работы плазмотрона применена магнитная система, схема которой показана на рис. 7. Магнитное поле создается соленоидом, обмотка 4 которого

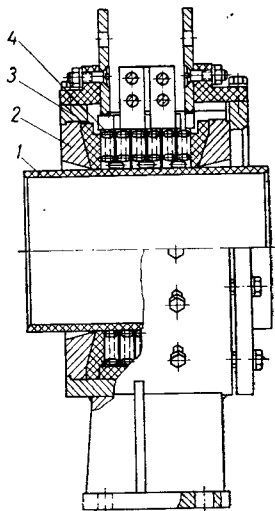


Рис. 7. Соленоид.

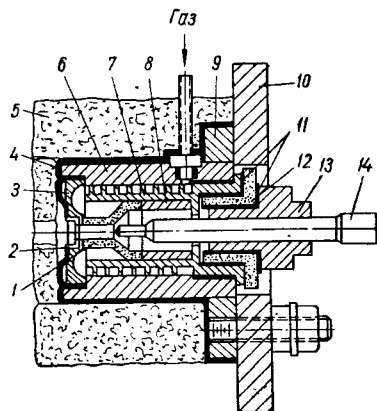


Рис. 8. Устройство плазмотрона с цилиндрическим пористым анодом:

1 — пористый графитовый анод; 2 — наконечник из нитрида бора; 3 — графитовое кольцо; 4 — огнеупорный цемент; 5 — огнеупорный кирпич; 6 — наружный кожух из графита; 7 — внутренний кожух из графита; 8 — калибровочное кольцо; 9 — зажимное кольцо из графита; 10 — опорная плита; 11 — асбестовая прокладка; 12 — втулка из базальта; 13 — втулка из графита; 14 — катод графитовый.

состоит из трех секций, включенных в электрическую цепь последовательно. Секции изготовлены из медной профилированной трубки, уложенной в два ряда. Профиль трубки — эллиптический. Каждая секция обмотки охлаждается водой.

Для уменьшения магнитного сопротивления и создания необходимой топологии магнитного поля, корпус 3 и башмаки 2 электромагнита изготовлены из ферромагнитных материалов. Электромагнит соединяется с плазмотроном через изолятор 1.

Плазмотроны с пористыми электродами. С целью снижения тепловых потерь и повышения к. п. д. плазмотрона электроды изготавливают из

пористых материалов. Основные потери мощности в генераторах происходят за счет охлаждения анода водой. Поэтому применение пористого графита для изготовления анода позволило повысить к. п. д. плазмотрона до 90%, при этом температура плазмы не превышает 4000°K . На рис. 8 показана конструкционная схема генератора с ци-

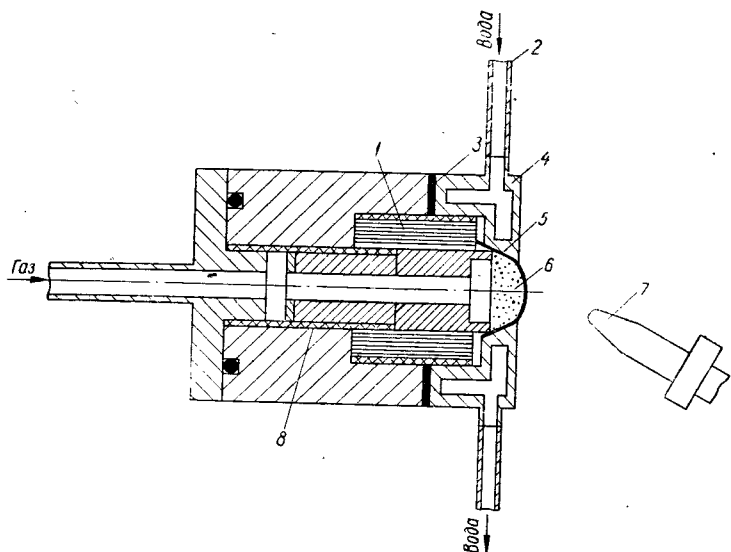


Рис. 9. Общий вид плазмотрона со стержневым пористым анодом: 1 — штек; 2 — штуцер подачи охлажденной воды; 3 — изолятор; 4 — корпус; 5 — асбестовая прокладка; 6 — пористый графит; 7 — графитовый катод; 8 — медная втулка.

линдрическим пористым анодом, а на рис. 9 — со стержневым пористым анодом [108, 146]. В качестве конструкционного материала используется как пористый графит, так и материал, изготовленный из спрессованной смеси порошков металлов или углерода с минералами.

К недостаткам этого плазмотрона следует отнести сложность изготовления пористых электродов и заплывание пор при нарушении оптимальных режимов работы плазмотрона.

Пористые электроды могут работать в аргоновой, метановой, водородной и других средах.

Разработаны схемы плазмотронов с комбинированной подачей газа, при этом часть газа проходит через порис-

тый электрод, а другая — через специальное газовое кольцо.

Плазмотроны с тороидальными электродами работают как на переменном, так и на постоянном токах. Плазмотроны такого типа разработаны фирмой Вестингауз (США) [127]. Мощность таких плазмотронов достигает 20 000 *квт*. В настоящее время фирмой разрабатываются плазмотроны этого типа мощностью до 100—300 тыс. *квт*.

Обычно в плазмотроне с тороидальными электродами дуга горит в зазоре между ними. Вращение дуги осуществляется с помощью магнитного поля, радиальная составляющая которого получается за счет встречного включения соленоидов. Подача газа в межэлектродный зазор может осуществляться различными способами.

Существует несколько конструкций плазмотронов с тороидальными электродами. В качестве примера можно привести генератор мощностью 3000 *квт* типа Марк-30, предназначенный для превращения метана в этилен, ацетилен и синильную кислоту. Общий вид генератора представлен на рис. 10. К основным узлам его следует отнести корпус диаметром 300 и длиной 450 мм, электроды и соленоиды электромагнитов. Дуга вращается со скоростью 1000 об/сек. Подвод газа осуществляется через шесть отверстий: два потока проходят через дугу, остальные не контактируют с дугой. Возможная температура нагрева газовой смеси 8300° К.

Плазмотроны переменного тока. Необходимость создания плазмотронов, работающих на переменном токе, вызвана высокой стоимостью силового оборудования для плазмотронов постоянного тока. Плазмотроны переменного тока условно можно разделить по применяемому току на однофазные, трехфазные и многофазные. Наиболее широко распространены трехфазные плазмотроны, которые, в свою очередь, отличаются электрическими схемами соединения электродов и типом последних. Электроды в таких плазмотронах могут быть соединены звездой, треугольником и звездой с нулевой точкой в плазме. По типу электродов трехфазные плазмотроны можно разделить на генераторы со стержневыми, цилиндрическими, тороидальными и расходуемыми электродами.

Отечественные трехфазные плазмотроны переменного тока большой мощности состоят из медных водоохлаж-

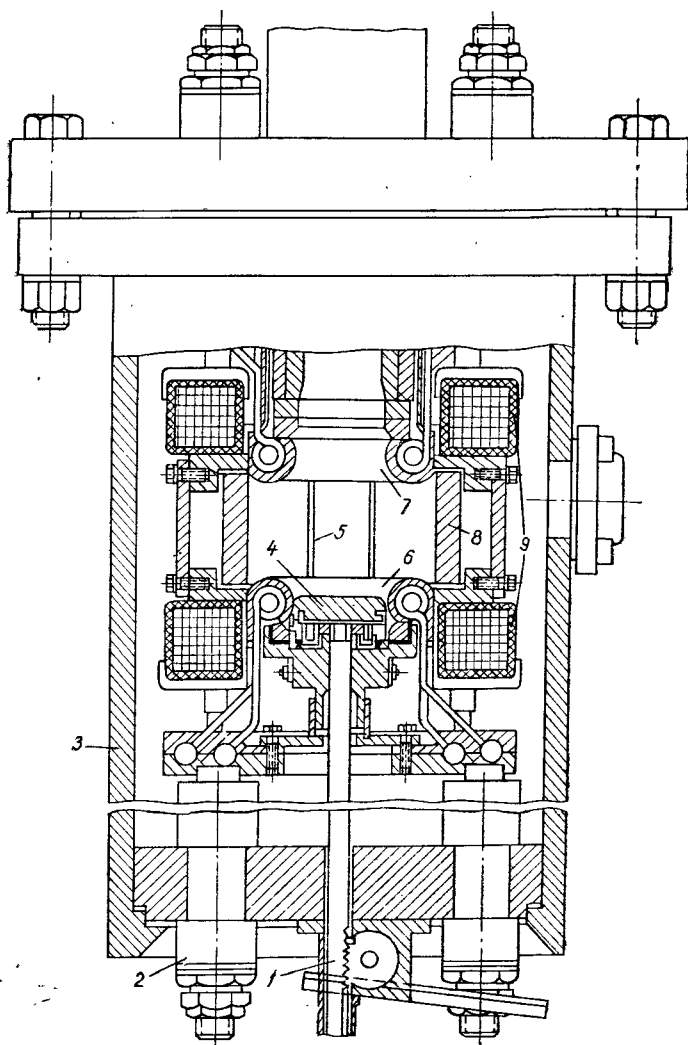


Рис. 10. Общий вид плазмотрона с тороидальными электродами:
 1 — рсечно-шестеренчатый механизм; 2 — токоподводы; 3 — дуговая камера;
 4 — подвижный электрод для поджига плазмотрона; 5 — прорезы для поступ-
 ления газа; 6, 7 — неподвижные электроды; 8 — керамический цилиндр; 9 —
 катушки для создания магнитного поля.

даемых трубчатых электродов, расположенных в одной плоскости под углом 120° по отношению один к другому с нулевой точкой в плазме. Рабочий газ подводится в равных количествах к каждому из трех электродов. Фазные концы электрической дуги перемещаются под действием магнитного поля, создаваемого электромагнитами переменного тока, которые включены последовательно в силовую цепь плазмотрона.

Рабочее напряжение плазмотронов этого типа достигает нескольких тысяч вольт при рабочем токе в несколько тысяч ампер.

Из анализа литературных данных можно сделать вывод, что ряд конструкций плазмотронов прошел проверку в промышленных установках и может быть рекомендован к дальнейшему использованию. К таким конструкциям следует отнести плазмотроны с расходуемыми графитовыми электродами (применение возможно при осуществлении ряда синтезов с использованием в качестве одного из исходных компонентов углерода) [136], с тороидальными (кольцевыми) электродами [127], с коаксиальным расположением электродов [51, 52], осевые плазмотроны с фиксированной длиной дуги и др. Указанные типы плазмотронов обеспечивают достаточно большой ресурс работы при значительных мощностях генератора.

Основы расчета электродуговых плазмотронов

В настоящее время Г. Ю. Даутовым, М. Ф. Жуковым, В. С. Киселем, В. Я. Смоляковым, С. С. Кутателадзе, О. И. Ясько и др. исследователями разрабатывается критериальный метод расчета плазменных генераторов [28—33, 51, 52, 57, 90, 91, 104].

С. С. Кутателадзе и О. И. Ясько [57] показали, что совокупность вольтамперных характеристик электрических дуг плазмотронов можно представить в виде следующего критериального уравнения:

$$\frac{U d \sigma_0}{I} = f \left(\frac{I^2}{G d \sigma_0 h_0} \right), \quad (3)$$

где $\frac{I^2}{G d \sigma_0 h_0}$ — критерий Кутателадзе.

Для какого-то газа физические свойства σ_0 и h_0 постоянны, а уравнение (3) принимает такой вид:

$$\frac{Ud}{I} = f\left(\frac{I^2}{Gd}\right). \quad (4)$$

Для воздуха и азота уравнение может быть записано следующим образом:

$$\frac{Ud}{I} = a\left(\frac{I^2}{Gd}\right)^{-b}, \quad (5)$$

где a и b — экспериментальные коэффициенты.

О. И. Ясько [104] представляет характеристики движущейся дуги в плазмотроне следующими критериальными уравнениями:

$$\frac{Ed_0^2\sigma_0}{I} = f\left(\frac{I^2}{\rho_0 h_0 \sigma_0 d_0^3 W}\right) \quad (6)$$

или

$$\frac{EI}{d_0 \rho_0 h_0 W} = f\left(\frac{I^2}{\rho_0 h_0 \sigma_0 d_0^3 W}\right), \quad (7)$$

где E — напряженность электрического поля дуги; W — скорость обдува дуги; d_0 — диаметр дуги; $\frac{I^2}{\rho_0 h_0 \sigma_0 d_0^3 W}$ — критерий Кутателадзе для рассматриваемого случая.

В. С. Кисель, Б. А. Урюков, В. И. Ядров разработали критериальный метод расчета коаксиальных плазмотронов с магнитной стабилизацией дуги [51, 52]. Вольтамперные характеристики дуги такого плазмотрона описываются в общем виде формулой

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = f(\eta, d) = 1 + a(d)\eta^{(d)}. \quad (8)$$

Здесь $\Phi = Ur_1\sigma/I$ — критерий напряжения на дуге; Φ_0 — значение Φ при отсутствии рабочего газа в плазмотроне:

$$\Phi_0 = \frac{\beta}{2} i_*^{-\frac{4}{3}} (d^2 - 1),$$

где $\beta = \text{const}$; $i_* = \frac{I}{\sqrt{r_1^3 \rho \nu_0 \sigma h}}$ — энергетический критерий (I — сила тока в дуге; r_1 — радиус внутреннего элект-

трода; ρ — плотность рабочего газа; σ — электропроводность газа; h — энтальпия газа);

$$\eta = (v_z/V_0)^2,$$

где v_z — скорость потока газа в межэлектродном зазоре; V_0 — скорость перемещения элементов дуги под действием магнитного поля при отсутствии обдува дуги газом.

Если предположить, что характерные значения σ и h зависят лишь от рода рабочей среды, то для одного и того же газа эти величины должны оставаться неизменными. Тогда, используя зависимость v_0 от силы тока и магнитного поля [51] $v_0 \approx c^{1/2} I^{1/2}$ уравнение (8) можно преобразовать к виду

$$\frac{\psi}{\psi_0} = f(\eta, d), \quad (9)$$

где $\psi = \frac{1}{UI^{2/3}}$, а ψ_0 — величина, постоянная для $r_1(d^2 - 1)B_z^{3/2}$

одного и того же газа и давления; B_z — осевая составляющая магнитной индукции вб/м².

Осевая скорость в электродуговой камере определяется уравнением

$$V_z = \frac{G}{\pi r_1(d^2 - 1)\gamma}, \quad (10)$$

где G — расход газа, кг/сек; $d = \frac{r_2}{r_1}$; r_1 — радиус внутреннего электрода; r_2 — внутренний радиус наружного электрода; γ — плотность воздуха.

Скорость перемещения элементов дуги под действием магнитного поля при отсутствии обдува дуги газом определяется уравнением [38]

$$V_0 = 53 \left(\frac{I}{\gamma^2} \right)^{1/3} \sqrt{B_z}. \quad (11)$$

Окончательная зависимость для расчета коаксиальных плазмотронов имеет следующий вид:

$$\psi = 2,27 \cdot 10^4 d^{-1,23} [1 + 2,51 d^{2,31} \eta^{0,655d-0,125}]. \quad (12)$$

В качестве примера приводим расчет коаксиального плазмотрона мощностью $N = 400$ кВт *. Конструкция

* Расчет выполнен совместно с инженерами В. С. Киселем, В. И. Ядровым и Б. А. Урюковым.

плазмотрона и электромагнита изображены на рис. 6 и 7. При выборе исходных данных учитывали следующие технологические параметры: производительность по газу, состав газа, температура его нагрева и давление.

Ниже приведены принятые исходные данные.

Расход воздуха через плазмотрон G , кг/сек	0,179
Плотность воздуха γ , кг/м ³	1,29
Ток дуги I , а	10^3
Осевая скорость воздуха в электродуговой камере V_z , м/сек	20
Осевая составляющая магнитной индукции B_z , вб/м ²	1
Охлаждение плазмотрона и электромагнита — водяное	

При принятых значениях I , V_z и B_z обеспечивается горение электрической дуги на цилиндрической поверхности внутреннего электрода. Вынужденное перемещение электрической дуги плазмотрона и удержание приэлектродных областей ее на цилиндрической поверхности электродов осуществляется с помощью электромагнитной системы [51].

Используя формулы (10) и (12), находим зависимости $U = f_1(d)$ и $r_2 = f_3(d)$. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость параметров плазмотрона от соотношения радиусов электродов

Показатель	$d = r_2/r_1$				
	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
r_1 , м	$3,78 \cdot 10^{-2}$	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
r_2 , м	$6,05 \cdot 10^{-2}$	$5,67 \cdot 10^{-2}$	$5,43 \cdot 10^{-2}$	$5,16 \cdot 10^{-2}$	$5,05 \cdot 10^{-2}$
U_d , в	405	441	475	552	641

В дальнейшем расчет производим для $d = r_2/r_1$. Принимаем округленные значения $r_1 = 27$ мм; $r_2 = 54$ мм; $d = 2$.

Наружный радиус рубашки охлаждения определяем по следующей зависимости:

$$R_2 = r_2 + \delta_2 + \delta_b + \delta_p,$$

где δ_a , δ_v , δ_p — соответственно толщина наружного электрода, водяного зазора и водяной рубашки.

Откуда $R_2 = 54 + 8 + 3 + 4 = 69$ мм.

Расчет охлаждения плазмотрона. Тепловой поток в электроды определяется тепловыми потоками от дугового пятна и конвективным потоком нагреваемого газа.

Тепловой поток от дуговых пятен

$$\begin{aligned} & \text{для анода } Q_i = u_i I; \\ & \text{для катода } Q_e = u_e I, \end{aligned}$$

где u_i и u_e — соответственно прианодное и прикатодное падение электрического потенциала.

Для воздуха $u_i = 8 \div 12$ в; $u_e = 10 \div 20$ в [102].

Тогда при средних значениях u_i и u_e

$$\begin{aligned} Q_i &= 10 \cdot 10^3 = 10^4 \text{ вт}; \\ Q_e &= 15 \cdot 10^3 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ вт}. \end{aligned}$$

Коэффициент полезного действия коаксиального плазмотрона при температуре $3000-5000^\circ \text{ К}$ равен 70%. Предполагая, что в наружный электрод приходится 70% тепловых потерь от нагреваемого газа и учитывая, что внутренний электрод — анод, получим

$$\begin{aligned} Q_a &= Q_i + 0,3 [(1 - \eta) N - (Q_i + Q_e)]; \\ Q_a &= 10^4 + 0,3 (0,3 \cdot 4 \cdot 10^5 - 2,5 \cdot 10^4) = 39,5 \cdot 10^3 \text{ вт}; \\ Q_k &= Q_e + 0,7 [(1 - \eta) N - (Q_i + Q_e)]; \\ Q_k &= 1,5 \cdot 10^4 + 0,7 (0,3 \cdot 4 \cdot 10^5 - 2,5 \cdot 10^4) = 81,5 \cdot 10^3 \text{ вт}. \end{aligned}$$

Принимая температурный перепад воды $\Delta t = 40^\circ \text{ С}$ ($t_1 = 20^\circ \text{ С}$ и $t_2 = 60^\circ \text{ С}$), определим расход воды, охлаждающей электроды:

$$G = \frac{0,24 Q}{\Delta t}.$$

Для анода (внутренний электрод)

$$G_a = \frac{0,24 \cdot 39,5}{40} = 0,231 \text{ кг/сек.}$$

Для катода (наружный электрод)

$$G_k = \frac{0,24 \cdot 81,5}{40} = 0,49 \text{ кг/сек.}$$

Р а с с ч е т э л е к т р о м а г н и т а . Количество ампер-витков электромагнита определяется по формуле для кольцевого витка [49]:

$$In = 2R_c H_z, \quad (13)$$

где I — сила тока, a ; n — число витков; R_c — средний радиус соленоида, m ; H_z — напряженность магнитного поля, a/m .

Заданной магнитной индукции электромагнита — соленоида — $B_z = 1$ вб/м² соответствует напряженность магнитного поля около $8 \cdot 10^5$ а/м.

Принимая средний радиус электромагнита $R_c = 9,5 \times 10^{-2}$ м, находим необходимое количество ампер-витков по формуле (13):

$$In = 2 \cdot 9,5 \cdot 10^{-2} \cdot 8,10^5 = 1,52 \cdot 10^5 \text{ ампер-витков.}$$

Учитывая увеличение напряженности магнитного поля за счет установки ферромагнитного корпуса, получим

$$In_c = 0,8 In = 0,8 \cdot 1,52 \cdot 10^5 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ ампер-витков.}$$

При токе электромагнита $I_a = 4 \cdot 10^3$ а среднее количество витков электромагнита составит $n_c = 30$.

При длине намотки l_n из медной трубки $\varnothing 10 \times 1$, сплюсненной до $\delta = 6$ мм можно уложить в шесть рядов, разделив их на три секции (n_c'') по два ряда в каждой. Каждый ряд имеет шесть спиральных витков (n_c). Таким образом, $n_c = 36$.

Внутренний радиус соленоида

$$R_{1c} = R_2 + \delta_n = 69 + 6 = 75 \text{ мм,}$$

где δ_n — толщина изоляционной втулки между обмоткой электромагнита и водяной рубашкой плазмотрона.

Наружный радиус намотки с учетом изоляции между витками (δ_{np})

$$R_{2c} = R_{1c} + n_c' (\delta + \delta_{np}) = 75 + 6 (6 + 0,2) = 112,2 \text{ мм.}$$

Средний радиус соленоида

$$R_c = \frac{R_{1c} + R_{2c}}{2} = \frac{75 + 112,2}{2} = 93,6 \text{ мм.}$$

Уточненное значение напряженности поля в центре соленоида

$$H_z = \frac{I_a n_c}{0,8 \cdot 2R_c} = \frac{4 \cdot 10^3 \cdot 36}{1,6 \cdot 9,36 \cdot 10^{-2}} = 9,62 \cdot 10^5 \text{ а/м,}$$

что соответствует магнитной индукции $1,2 \text{ вб/м}^2$ и несколько больше принятого ранее значения.

Длина трубки одной двойной секции

$$L_c = 2 \cdot 2\pi R_c n_1 = 12,56 \cdot 9,36 \cdot 10^{-2} \cdot 6 = 7,07 \text{ м.}$$

Сечение трубки

$$S_m = \pi d_c \delta = 3,14 \cdot 9,5 \cdot 1 = 28,3 \text{ мм}^2 = 0,283 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Электрическое сопротивление секции

$$R_3 = \rho \frac{L_c}{S_m} = R_3 = 1,7 \cdot 10^{-2} \frac{7,07}{28,3} = 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ ом.}$$

Падение напряжения на электромагните

$$U_3 = n_c R_3 I_3 = 3 \cdot 4,24 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^3 = 51 \text{ в.}$$

При охлаждении электромагнита дистиллированной или химически очищенной водой можно допустить, что $\Delta t = 80^\circ \text{ C}$ ($t_2 = 100^\circ$, $t_1 = 20^\circ \text{ C}$). Тогда

$$G_c = \frac{0,24 R_3 I_3^2}{\Delta t} = \frac{0,24 \cdot 4,24 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^7 \cdot 10^{-3}}{80} = 0,204 \text{ кг/сек.}$$

Полный расход воды на охлаждение электромагнита

$$G_n = n_c G_c = 0,204 \cdot 3 = 0,612 \text{ кг/сек.}$$

Площадь проходного сечения сплюсненной трубки

$$S_b = \frac{\pi \delta_1 (2d_T - \delta_1)}{4} = \frac{3,14 \cdot 4 (2 \cdot 8 - 4)}{4} = 37,7 \text{ мм}^2 = 0,377 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2,$$

где $d_T = 8 \text{ мм}$ — внутренний диаметр трубки; $\delta_1 = 4 \text{ мм}$ — величина просвета сплюсненной трубки.

Скорость воды в трубке

$$V = \frac{G_c}{\gamma S_b} = \frac{0,204}{10^3 \cdot 3,77 \cdot 10^{-5}} = 5,42 \text{ м/сек.}$$

Гидравлические потери в секции

$$\Delta P = \lambda \gamma \frac{V^2}{2} \cdot \frac{L_c}{D_r}.$$

Гидравлический диаметр сплющенной трубки

$$D_r = \frac{4S_v}{\pi d_r} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 77 \cdot 10^5}{3,14 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} = 5,98 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$$

Критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{VD_r}{\nu} = \frac{5,42 \cdot 5,98 \cdot 10^{-3}}{0,4 \cdot 10^{-6}} = 8,1 \cdot 10^4,$$

где ν — кинематическая вязкость воды; при $t = 60^\circ \text{C}$
 $\nu = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек.}$

При $Re = 8,1 \cdot 10^4$ коэффициент гидравлических потерь

$$\lambda = 0,027;$$

$$\begin{aligned} \Delta P &= 2,7 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 \cdot \frac{5,42^2}{2} \cdot \frac{7,07}{5,98 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 4,68 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2 = 4,77 \text{ кг/см}^2. \end{aligned}$$

Необходим насос на давление $(5-7 \text{ кг/см}^2)$ производительностью $Q \approx 2,5 \text{ м}^3/\text{ч.}$

При охлаждении электромагнита водопроводной водой и $\Delta t = 40^\circ \text{C}$ ($t_2 = 60^\circ$, $t_1 = 20^\circ \text{C}$).

$$G_v = \frac{0,24 \cdot 4,24 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^7 \cdot 10^{-3}}{40} = 0,408 \text{ кг/сек.}$$

$$V = \frac{0,408}{10^3 \cdot 3,77 \cdot 10^{-5}} = 10,84 \text{ м/сек.}$$

$$Re = \frac{10,84 \cdot 5,98 \cdot 10^{-3}}{0,5 \cdot 10^{-6}} = 1,28 \cdot 10^5.$$

$$\text{При } Re = 1,28 \cdot 10^5$$

$$\lambda = 3 \cdot 10^{-2}.$$

$$\text{При } \Delta t = 40^\circ \text{C} \quad \nu = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек.}$$

$$\begin{aligned} \Delta P &= 3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 \cdot \frac{10,84^2}{2} \cdot \frac{7,07}{5,98 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 20,9 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2 = 21,3 \text{ кг/см}^2. \end{aligned}$$

При охлаждении электромагнита сырой водой необходим насос на давление 25 кг/см^2 производительностью $Q \approx 5 \text{ м}^3/\text{ч.}$

Проверка охлаждения электромагнита по коэффициенту теплоотдачи. Согласно формулам теплопередачи при

турбулентном режиме воды в трубках соленоида [61] коэффициент теплоотдачи

$$\alpha = B \frac{(\gamma V)^{0,8}}{D_r^{0,2}}.$$

При температуре нагрева воды $t = 60^\circ \text{C}$ коэффициент $B = 9,3$ [61]; $\gamma = 10^3 \text{ кг/м}^3$; $V = 5,42 \text{ м/сек}$; $D_r = 5,98 \times 10^{-3} \text{ м}$;

$$\alpha = 9,3 \frac{(5,42 \cdot 10^3)^{0,8}}{(5,98 \cdot 10^{-3})^{0,2}} = 2,68 \cdot 10^4 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}.$$

По формуле

$$\alpha_1 = \frac{Q}{F(t_{\text{ст}} - t)},$$

где $t_{\text{ст}}$ — температура стенки соленоида ($t_{\text{ст}} = 100^\circ \text{C}$); ($t = 60^\circ \text{C}$) — температура нагрева воды; F — площадь теплообменной поверхности,

$$F = \pi d_r L_c = 3,14 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \cdot 7,07 = 0,178 \text{ м}^2,$$

а так как

$$Q = 0,24 R_3 I_3^2 t = 0,24 \cdot 4,24 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^7 \cdot 10^{-3} \cdot 3,6 \cdot 10^{-3} = 5,87 \cdot 10^4 \text{ ккал/ч},$$

то

$$\alpha_1 = \frac{5,87 \cdot 10^4}{0,178 \cdot 40} = 8,24 \cdot 10^3 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град},$$

т. е. $\alpha_1 < \alpha$.

Из неравенства следует, что местное кипение не происходит.

БЕЗЭЛЕКТРОДНЫЕ ПЛАЗМОТРОНЫ

Плазменные безэлектродные генераторы обладают специфическими особенностями, что имеет важное значение в осуществлении ряда технологических процессов. Для этих генераторов характерны высокая степень чистоты плазмы без загрязнения продуктами эрозии электродов; значительный ресурс работы; устойчивость горения плазмы; возможность осуществления как гомогенных, так и гетерогенных процессов.

Высокочастотная плазма представляет собой ионизированный газ, нагретый до высокой температуры в переменном электромагнитном поле. Нагрев в электромагнитных полях условно можно рассматривать как обычное выделение джоулева тепла при прохождении переменного тока через проводящую среду. Существует два метода получения плазмы в токах высокой частоты: индукционный безэлектродный (плазма возбуждается в переменном высокочастотном поле индуктора и носит характер кольцевого безэлектродного разряда) и электродный (разряд возбуждается в электрическом электромагнитном поле между двумя электродами). Большой практический интерес представляет безэлектродный метод получения плазмы. В этом случае максимальная температура в центре факела плазмы в зоне индуктора составляет $14\,000\text{--}19\,000^\circ\text{K}$ и зависит от общей мощности, выделяемой в разряде, и скорости протекания газа через плазмотрон [35].

В высокочастотном плазмотроне движение плазменной струи, как правило, ламинарное. Однако, путем изменения геометрических характеристик разрядной камеры можно получить либо плазму большого объема, но с малой скоростью истечения, либо сжатую плазму с большой скоростью струи [35].

Передача мощности веществу в ВЧ-плазмотроне зависит от частоты тока, которая в свою очередь, связана с удельным сопротивлением вещества. По мере уменьшения проводимости среды частота тока возрастает. Так, частота тока для аргона составляет 1 Мгц , кислорода и азота — 5 Мгц , водорода — 25 Мгц .

Максимальную мощность факела ВЧ-плазмотрона можно определить по формуле [135]

$$N = nAVR \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ квт}, \quad (14)$$

где $n = 2,7 \cdot 10^{19}$ — коэффициент; $A^* = \frac{\pi d^2}{4}$ — площадь поперечного сечения плазменного факела, см^2 ; d — диаметр плазменного столба; V — скорость потока газа, см/сек ; R — энергия рекомбинации, эв.

Определим мощность факела для азотной плазмы:

$$V = 20 \text{ см/сек}; \quad A = 3 \text{ см}^2; \quad R = 9,76 \text{ эв};$$

$$N = 2,7 \cdot 1,6 \cdot 3 \cdot 20 \cdot 9,76 = 2,5 \text{ квт}.$$

Увеличив скорость истечения азота до $V = 1000 \text{ см/сек}$ и площадь плазменного столба дуги до $A = 6 \text{ см}^2$, получим мощность факела

$$N = 2,7 \cdot 1,6 \cdot 6 \cdot 1000 \cdot 9,76 = 250 \text{ квт.}$$

Диаметр плазменного столба определяется в конечном счете частотой тока:

$$d = 3,5 \sqrt{\frac{2}{2\pi\sigma f}},$$

где μ — магнитная проницаемость среды; σ — проводимость нагрузки; f — частота тока.

Выбор внутреннего диаметра разрядной камеры зависит от рода газа и частоты тока. Установлено, что двухатомные газы легче перевести в плазменное состояние более низкими частотами по сравнению с одноатомными. С ростом частоты уменьшается диаметр разрядного промежутка. Так, для аргона можно привести следующие данные:

Частота, Мгц	Диаметр, мм
1	30—50
5	15—25

Практически высокотемпературная плазма, получаемая в разряде с индуктивной связью при атмосферном давлении, стала применяться в 1960 г. после создания Ридом плазмотрона для выращивания монокристаллов при контролируемых внешних условиях [133].

В простейшей форме высокочастотный индукционный плазмотрон представляет собой кварцевую трубку, через которую проходит плазмообразующий газ. Для передачи энергии от генератора высокой частоты к плазмообразующему газу служит индуктор из медной водоохлаждаемой трубки, навитый на кварцевую трубку (в количестве 4—6 витков).

Существует несколько методов поддержания термической устойчивости в разрядной камере ВЧ-плазмотрона. Наиболее широко распространен газовихревой метод стабилизации плазмы. Газ подается в кварцевую трубку тангенциально, вследствие чего газовый поток движется по спирали. При этом в центре трубки возникает пониженное давление, плазма центрируется и, таким образом, обеспечивается охлаждение стен разрядной камеры газовым потоком.

Реже применяется способ стабилизации плазмы в ВЧ-плазмотронах осевым газовым потоком и магнитным сжатием разряда.

Кроме того, в высокочастотных плазмотронах может быть использован комбинированный воздушно-водяной способ термозащиты стенок камеры. В этом случае кварцевая трубка снаружи охлаждается водой, одновременно вдоль внутренних ее стенок продувается газ.

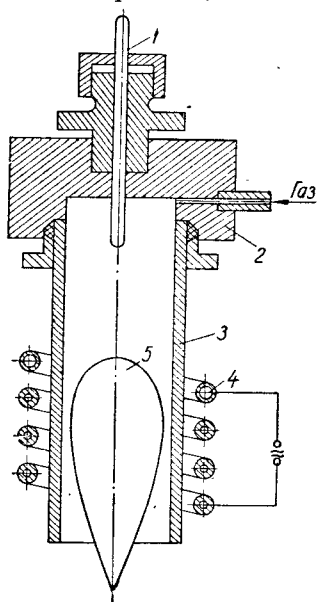


Рис. 11. Принципиальная схема высокочастотного плазмотрона:

1 — графитовый стержень; 2 — корпус; 3 — кварцевая трубка; 4 — индуктор; 5 — факел.

Термическая устойчивость камеры повышается при возвратно-поступательном движении кварцевой трубки. При этом разряд вместе с индуктором остается неподвижным, а кварцевая трубка совершает относительно него колебательные движения с определенной амплитудой. Зона нагрева кварцевой трубки при этом может быть растянута на длину 300—400 мм.

Принципиальная схема высокочастотного плазмотрона приведена на рис. 11. Ввиду отсутствия электродов в плазмотроне рабочим веществом может служить любой газ — аргон, гелий, азот, кислород, водород и т. д., а также любая смесь газов, включая воздух.

В настоящее время к. п. д. ВЧ-плазмотрона достигнут 60%, при этом мощность плазмотрона доведена до 500 *квт*. Дальнейшее увеличение мощности лимитируется отсутствием более мощных источников питания. Непрерывная продолжительность работы ВЧ-плазмотрона определяется продолжительностью работы источника питания.

Необходимо отметить, что общий к. п. д. установки еще мал и определяется коэффициентами полезного действия плазмотрона, ВЧ-преобразователя (60—70%) и рабочей камеры (10%).

Увеличение к. п. д. и мощности генератора возможно с одновременным использованием ВЧ-плазмотрона и электродугового подогревателя [74, 75].

Индукционный разряд при атмосферном давлении непосредственно в поле индуктора получить невозможно вследствие большого потенциала зажигания. Поэтому используются косвенные способы получения безэлектродного разряда, например, введение в зону индуктора «посторонней» плазмы. В качестве поджигающей плазмы может быть использован дуговой или факельный разряд. Кроме того, разряд можно получить, вводя в зону индуктора графитовый стержень, который нагревается в высокочастотном поле до высокой температуры.

Тепловой к. п. д. СВЧ-плазмотрона достигает 90%, однако ввиду потерь электроэнергии в генераторе общий к. п. д. установки не превышает 50—60%. Ресурс работы СВЧ-плазмотрона определяется сроком службы СВЧ-генератора, который в настоящее время составляет более 1000 ч. Мощность СВЧ-генератора непрерывного действия не превышает 150 *квт* и дальнейшее увеличение мощности установки возможно за счет параллельного включения нескольких СВЧ-генераторов [2].

Большой интерес представляют импульсные СВЧ-генераторы, мощность которых может быть увеличена до десятков мегаватт. Рабочая частота генератора составляет 2500—3500 *Мгц*.

ГЛАВА II

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Плазма в химической технологии либо непосредственно участвует в реакциях, либо служит источником тепла. Инертные газы — аргон, гелий — в плазменном состоянии обычно используются как источники тепла; водород, азот и другие газы могут участвовать в химических превращениях, являясь одним из компонентов реакционной смеси.

Существует два варианта осуществления реакций в плазме: подача реагентов в разрядную зону (в этом случае плазмотрон совмещен с реактором) и подача реагентов в высокотемпературную струю вне зоны разряда (плазмоструйные реакторы). В первом случае сама электрическая дуга участвует в теплопередаче и ее энергия используется непосредственно в технологическом процессе. Во втором случае реакция осуществляется в реакторе с использованием тепла электронейтральной плазменной струи.

Одной из особенностей осуществления плазмохимических реакций является протекание их в зоне высоких температур. При высоких температурах реакционная смесь претерпевает сложные физико-химические изменения. Образующиеся частицы обладают большим запасом потенциальной энергии, в результате чего молекулы реакционной газовой смеси возбуждаются. Высокая реакционная способность частиц при высокой температуре создает возможности для параллельного протекания многочисленных химических процессов, что приводит в конечном счете к получению сложной смеси разнообразных продуктов [3].

Если первично образовавшиеся продукты своевременно не выводить из сферы действия разряда, то они, в свою очередь, будут также подвергаться различным превраще-

ниям, давая вторичные продукты, что усложняет состав конечных продуктов.

Другая особенность плазмохимических процессов определяется нетермичностью плазмы, когда температура электронов значительно превышает температуру других компонентов плазмы.

Наличие двух вариантов осуществления химических реакций в плазме дает возможность предположить, что во втором случае роль электрической энергии * ничтожно мала и протекание процесса, в основном, определяется температурой.

При осуществлении процесса непосредственно в разрядной зоне роль электрической энергии значительна и зависит от формы разряда и его электрических параметров.

В тихом разряде и во многих формах тлеющего разряда течение химической реакции всецело определяется энергией, передаваемой молекулам смеси заряженными частицами. В этом случае нейтральный газ имеет температуру нескольких сотен градусов, а заряженные частицы обладают энергией, соответствующей температурам в десятки тысяч градусов.

В СВЧ-плазме и в плазме, создаваемой действием ионизирующих излучений, также значительное влияние на протекание химических реакций оказывают электрически заряженные частицы. В высокоионизированных плазмах имеется значительное количество «горячих» (быстрых) электронов, обеспечивающих ионизацию и первичные химические превращения.

В дуговом разряде при атмосферном давлении влияние электрического поля на протекание химических процессов менее значительное, так как средняя кинетическая энергия всех видов частиц, находящихся в газе, примерно одинакова, вследствие чего практически одинакова и температура нейтрального, ионного и электронного газов.

Кинетическая энергия заряженных частиц, получаемая непосредственно от электрического поля, может заметно

* Энергию, сообщаемую газовым разрядом, иногда условно делят на тепловую и электрическую, подразумевая под первой преимущественно энергию, подводимую частицами, находящимися в беспорядочном тепловом движении. Второй считают энергию электрически заряженных частиц электронов и ионов, отдающих при соударениях энергию, заимствованную из электрического поля и переходящую в химическую энергию (обуславливающую течение той или иной реакции).

превышать среднюю энергию всех частиц только в приэлектродных областях. Так как протяженность этих областей незначительна, а время воздействия заряженных частиц на молекулу реагента коротко, то электродные области столба на общий выход продуктов реакции почти не влияют. Основной характеристикой столба является его температура, приблизительно одинаковая для всех видов частиц.

Следовательно, в плазме дугового разряда при давлениях, близких к атмосферному, роль реакций, протекающих с участием возбужденных частиц, незначительна, а наличие ионов и электронов обеспечивает лишь определенный достаточно высокий уровень электропроводности и теплопроводности среды и определяет соответственно способность реагирующей системы получать джоулево тепло или отводить тепло из реакционной зоны. С понижением давления температура свободных электронов становится выше температуры тяжелых частиц (их скорость возрастает), плазма становится нетермичной, и в этом случае роль реакций с участием электронов и ионов возрастает.

Плазма, полученная в ВЧ-плазмотронах, также слабоионизированная, поэтому химические реакции протекают в основном за счет взаимодействия нейтральных частиц.

Наличие в реакционной смеси частиц с высокой энергией создает условия для неравновесности плазмы, в результате чего действительные выходы продуктов значительно отличаются от теоретически рассчитанных по обычным формулам термодинамики. Количественная теоретическая оценка неравновесности плазмохимических процессов представляет большую практическую ценность для плазмохимической технологии [79 и 99].

Третья особенность плазмохимических реакций — зависимость их от газодинамических факторов. Плазмохимические процессы протекают с большой скоростью, поэтому наличие вредных завихрений, зон застоя, плохого смешения компонентов приводит к снижению показателей процесса. В этом случае протекают нежелательные побочные реакции и процесс становится трудно управляемым.

О влиянии газодинамических факторов на ход процесса указано в работах Заболоцкого Т. В. [37], Гуляева Г. В., Полака Л. С. [25] и др. В первой работе показано влияние капиллярного эффекта на выход окиси азота при изуче-

нии метода прямого окисления азота из воздуха. В работе [25] показано наличие градиента концентраций ацетилена по сечению реакционного канала в процессе пиролиза метана в водородной плазме. Снижение концентрации ацетилена по оси реактора свидетельствует о несовершенной организации смешения холодной струи метана с высокотемпературной водородной плазмой. Недооценка газодинамических факторов приводит к снижению среднемассовой концентрации получаемых продуктов в плазме. В условиях протекания плазмохимических процессов смесительные устройства, реализующие принцип взаимодействия турбулентной свободной струи с окружающей средой [1, 43, 59] оказываются недостаточно эффективными. При смешении струй в поперечном потоке [8, 42, 76] трудно создать равномерное распределение их по сечению, так как струи тяжелого газа обладают большей инерцией движения, что особенно важно при изменениях (колебаниях) расхода этого газа. Затруднительна в этом случае и защита стенок смесителя от перегрева. В интенсивных смесителях, снабженных завихрителями, турбулизаторами, порогами, сужениями и т. п. [69, 70], нельзя избежать перегрева стенок, либо больших тепловых потерь.

Значительный интерес представляет процесс смешения осевого газового потока с поперечными струями газа, сталкивающимися внутри осевого потока [100]. При расчете реактора с учетом процесса смешения необходимо учитывать газодинамические факторы. В зависимости от времени протекания реакции (τ_1) следует задаться соответствующим временем перемешивания потоков (τ_2). В большинстве случаев $\tau_2 \leq \tau_1$. Зная расходы компонентов, один из которых движется вдоль реакционного канала, служащего одновременно и смесителем, а другой под углом 90° к оси, можно определить скорость (W_1) подачи первого потока, исходя из следующей зависимости [1, 100]:

$$\tau_2 = 0,004\beta \sqrt{\frac{T}{P}} \cdot \sqrt{\frac{V_1}{W_1^3}}, \quad (15)$$

$$\text{где } \beta = \frac{1+g}{1+g/2}; \quad g = P_2 V_2 / P_1 V_1.$$

Диаметр реакционного канала находим по формуле

$$D = \sqrt{\frac{4}{3600 \cdot 273\pi} \cdot \frac{V_1 T}{P W_1}} = 0,00114 \sqrt{\frac{T}{P}} \cdot \sqrt{\frac{V_1}{W_1}}. \quad (16)$$

Из условия полного перемешивания компонентов длину зоны смешения можно определить из соотношения [100] $L/D = 3,2$.

Однако, необходимо учитывать, что величина L — длина реактора — должна тоже проверяться по кинетическим характеристикам процесса с целью обеспечения оптимального времени реакции. Число отверстий для ввода поперечных струй рассчитывают, задаваясь диаметром и дальностью по уравнениям для круглой струи:

$$\frac{h}{d} = K \frac{W_2}{W_1} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}. \quad (17)$$

При этом $D/d = 6 \div 8$.

В формулах (15) — (17) приняты следующие обозначения: d — диаметр входного отверстия поперечной струи, м; D — диаметр реакционного канала — смесителя, м; ρ_1 — плотность плазменного газа движущегося вдоль оси реактора, кг/м³; ρ_2 — плотность газа поперечной струи, кг/м³; W_1 и W_2 — соответственно скорость осевого и поперечного газовых потоков, м/сек; K — коэффициент, зависящий от угла встречи потоков ($K = 2,0$ при $\alpha = 90^\circ$; $K = 1,85$ при $\alpha = 60$ и 120°); h — дальность поперечной струи, м; L — длина реакционного канала — смесителя, м; V_1 и V_2 — объемные расходы газов, соответственно вдоль оси и поперечного потока, м³/ч; P — рабочее давление, ат; T — температура осевого плазменного потока на входе в реакционный канал, °К.

После расчета указанных основных параметров производят выбор остальных размеров, исходя из конструктивных соображений. Приведенный метод расчета дает удовлетворительные результаты, когда смешение газов и времени протекания реакции не ниже 10^{-3} — 10^{-4} сек.

Четвертой особенностью осуществления плазмохимических процессов является наличие зоны закалки. Обеспечение необходимого режима закалки в значительной мере определяет выход продукта в плазмохимических реакторах.

По мнению Л. С. Полака [79], все плазмохимические реакции с рациональным осуществлением закалки можно разделить на две группы. К первой группе можно отнести те реакции, которые протекают через ряд последовательных промежуточных стадий, причем некоторые из них желательно сохранить. Примером такой реакции может слу-

жить превращение метана и ацетилена. Для таких реакций существенна не только скорость закалки, но и момент начала снижения температуры. Ко второй группе реакций относятся те, у которых получаемое вещество является конечным продуктом реакции, протекающей при высокой температуре, и достаточно устойчивым при комнатной температуре. Задача закалки в этом случае — охладить продукт реакции настолько быстро, чтобы он не успел разложиться в промежуточном диапазоне температур. Примером такой реакции является процесс термического образования окиси азота из воздуха. В этом случае не следует начинать закалку до установления равновесия системы.

Существует несколько способов закалки:

1. Закалка горячего потока распыленной жидкостью или потоком холодного газа. Этот метод обеспечивает скорость закалки до 10^8 град/сек. Основной недостаток — разбавление продуктов реакции.

2. Закалка с помощью кипящего слоя твердых частиц. Этот метод может быть использован для быстрого охлаждения газов при высоких температурах. Скорость закалки этим методом значительно выше, чем скорость закалки в сопле Лавалья или при поверхностной теплопередаче. Начальная скорость закалки составляет 10^8 град/сек, а средняя скорость закалки до 1000°C — $1 \cdot 10^6$ град/сек. Кроме того, кипящий слой удобно использовать для утилизации энергии плазмы. Эта энергия может быть использована для предварительного нагрева реагентов или для проведения вторичных процессов при температурах до 1500°C . Кипящий слой позволяет одновременно проводить закалку газообразных продуктов и агломерацию твердых продуктов (например, углерода), образующихся в процессе охлаждения. При закалке в кипящем слое можно осуществить вторичные реакции для получения ценных продуктов, например, цианамида кальция из HCN и CaO .

3. Закалка в рекуператорах. Скорость закалки равна 10^5 град/сек. Основным недостатком этого метода является отсутствие материалов, стойких при высоких температурах.

4. Закалка с помощью теплообменной аппаратуры. Скорость закалки составляет 10^6 град/сек.

5. Закалка в сопле Лавалья. Скорость закалки в этом случае достаточно велика и достигает 10^8 — 10^9 град/сек.

Охлаждение газа при изоэнтропийном течении его в сопле Лавала достигается вследствие увеличения кинетической энергии газового потока за счет уменьшения внутренней энергии, которая определяет статическую температуру газа. Последняя зависит от скорости движения газового потока

$$T = T_1 - \frac{v^2}{2c_p},$$

где T_1 — температура торможений, °К; v — скорость газа; c_p — удельная теплоемкость газа.

Сверхзвуковой газовый поток, полученный в сопле Лавала при адиабатических условиях, при полном торможении принимает начальное значение температуры, в результате чего теряется холодильный эффект. Поэтому сопло Лавала можно использовать для закалки лишь в комбинации с другими методами охлаждения, позволяющими необратимо отводить тепло от газа.

Термодинамика химических процессов в плазме. Плазмохимические процессы в большинстве случаев сопровождаются глубокой химической перестройкой молекул исходного сырья. Анализ условий, благоприятствующих проведению реакций и подавлению нежелательных побочных превращений, регулирование и управление этими реакциями базируется на исследовании термодинамических закономерностей изучаемых процессов. Главными вопросами, которые при этом возникают, являются термодинамическая вероятность реакций в определенных условиях и степень превращения исходного сырья при достижении равновесия.

Термодинамические вопросы многих плазмохимических процессов разработаны в настоящее время достаточно подробно: определено большое количество констант равновесия химических реакций, разработаны методы расчета термодинамических величин и констант равновесия.

Известно, что термодинамическая вероятность процесса определяется величиной изменения свободной энергии (изобарного потенциала) системы в результате реакции:

$$\Delta Z = Z_{\text{к}} - Z_{\text{н}}.$$

Свободной энергией при постоянном давлении (Z) называется та часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу. Известно, что свобод-

ная энергия связана с другими основными термодинамическими функциями — энтальпией (H) и энтропией (S):

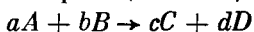
$$Z = H - TS.$$

Изменение свободной энергии

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S,$$

где T — абсолютная температура, °K.

Если $\Delta Z < 0$, то реакция возможна, если $\Delta Z > 0$ — реакция неосуществима; при $\Delta Z = 0$ система находится в равновесии. Итак, знак при ΔZ указывает на термодинамическую вероятность прямой реакции. Чем больше абсолютное значение отрицательной величины ΔZ , тем глубже может идти реакция и тем больше будут равновесные концентрации продуктов реакции. Абсолютные значения свободной энергии различных веществ не известны, но подсчет $\Delta Z = Z_{\text{к}} - Z_{\text{н}}$ вполне возможен, если воспользоваться табличными данными для, так называемых, $\Delta Z_{\text{обр}}$ начальных и конечных продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов реакции. Так, для реакции



$$\Delta Z^0 = c\Delta Z_{\text{обр}C} + d\Delta Z_{\text{обр}D} - a\Delta Z_{\text{обр}A} - b\Delta Z_{\text{обр}B},$$

где $\Delta Z_{\text{обр}}^0$ — для конечных продуктов берутся со знаком плюс, так как они получаются в результате реакции, а для исходных веществ со знаком минус, так как они, наоборот, расходуются в процессе реакции. Символом $\Delta Z_{\text{обр}}^0$ обозначается изменение свободной энергии, характеризующее образование данного вещества из элементов, находящихся в стандартном состоянии. Под стандартным состоянием элемента подразумевается его обычная стабильная форма при 25° C. Для углерода — это графит, а для водорода — двухатомный газ (H_2).

Изменение свободной энергии (ΔZ) в большой степени зависит от температуры.

По величине ΔZ можно рассчитать константу равновесия по уравнению

$$-\Delta Z = RT \ln K_p = 4,57 T \lg K_p,$$

где $R = 1,987$ кал/моль · град — газовая постоянная.

Откуда

$$\lg K_p = - \frac{\Delta Z}{4,57T}.$$

Зная константу равновесия, легко подсчитать и возможные выходы продуктов реакции.

В области температур $1 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ °К возникают отклонения, связанные с неравновесностью и релаксационными свойствами систем, коллективными эффектами и специфическими особенностями элементарных актов. Поэтому в ряде процессов выходы продуктов отличаются от равновесных. Особенно это возможно там, где электрическая дуга или электрическое поле участвует непосредственно в теплопередаче.

Кинетика химических реакций. Механизм процесса и его кинетическая оценка имеют большое значение для теории и практики. К сожалению, в настоящее время отсутствуют обоснованные данные по механизму большинства химических реакций в низкотемпературной плазме.

Кинетика гомогенных процессов. В связи с тем, что в зоне электрического разряда за очень короткий промежуток времени ($10^{-3} - 10^{-5}$ сек) образуется большое число различных активных частиц — свободных атомов и радикалов, ионов, возбужденных атомов и молекул и т. д., — возникают значительные трудности исследований кинетики.

Как известно, скорость химической реакции V_p пропорциональна концентрации реагирующих веществ:

$$V_p = \frac{dc}{d\tau} = kC^n,$$

где k — константа скорости реакции; C — концентрация; τ — время реакции; n — порядок реакции.

Большинство химических реакций в плазме относится к реакциям первого и второго порядков. Тогда константы скорости реакций определяются следующим образом:

для реакций первого порядка

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C},$$

где C_0 — первоначальная концентрация исходного вещества; C — то же, к моменту времени τ ;

для реакций второго порядка

$$k = \frac{1}{\tau C_0} \cdot \frac{C_0 - C}{C}.$$

Константы скоростей плазмохимических реакций, протекающих при температурах выше 2500° К, определяются в ударных трубах или методом адиабатического сжатия.

Скорость любой химической реакции связана с числом столкновений реагирующих молекул, однако, подсчеты показывают, что если бы все столкновения молекул реагирующих веществ вызывали реакции, то последние бы протекали со сверхвзрывной скоростью. Следовательно, не все столкновения реагирующих веществ приводят к химическому взаимодействию и скорость реакции определяется числом столкновений только активированных, реакционноспособных молекул, т. е. молекул, обладающих достаточным количеством энергии для того, чтобы вступить в реакцию.

Чтобы определить количество активных столкновений, необходимо знать энергию активации молекул. Элементарный химический акт состоит из трех стадий: активирование молекул путем столкновения двух частиц; химическое превращение активных молекул и дезактивирование активной молекулы путем отдачи ей части энергии неактивной молекуле. Последнее также осуществляется при бинарном соударении активных и неактивных молекул.

Активные молекулы обладают избыточной энергией, которая необходима для преодоления отталкивания электронных облаков реагирующих молекул. Отдаление электронного облака от приближающейся молекулы вызывает увеличение расстояния между ядрами и ослабление связи между ними. Поэтому, необходимо осуществить деформацию электронного облака и сблизить ядра реагирующих молекул.

Из кинетической теории газов следует, что общее число столкновений молекул газа

$$n = 2 \frac{V_1 V_2}{\sigma} \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} r^2,$$

где V_1, V_2 — соответственно число молекул A и B в единице объема; σ — коэффициент симметрии; ($\sigma = 1$ — для различных молекул и $\sigma = 2$ — для тождественных молекул); $r = \frac{D_1 + D_2}{2}$ — сумма радиусов сталкивающихся частиц; D_1, D_2 — соответственно диаметры молекул A и B ; μ — приведенная масса; m_1, m_2 — соответственно массы молекул A и B ; k — постоянная Больцмана.

Число активных столкновений

$$n_a = Ze^{-\frac{\varepsilon}{RT}}.$$

Здесь ϵ — энергия активации, рассчитанная на одну молекулу.

При активных соударениях составляющая кинетической энергии относительного движения молекул вдоль линии их центров превышает энергию активации ϵ . Последняя связана с теплотой активации (экспериментально определяемой) соотношением

$$E = q - \frac{1}{2} RT.$$

В процессе реакции между активными и нормальными молекулами сохраняется равновесие; это состояние характеризуется термодинамическим уравнением изохоры реакции:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{g}{RT^2},$$

где k — константа равновесия между активными и нормальными молекулами; g — тепловой эффект процесса перехода нормальных молекул в активные, так называемая, теплота активации.

Теплота активации молекулы зависит от температуры:

$$dg = \frac{RT^2}{dT} \cdot 2,3d \lg k^*. \quad (18)$$

В этом уравнении k^* — константа скорости реакции; g — теплота активации в $\text{кал/г} \cdot \text{град}$; T — температура газа; R — газовая постоянная, $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$.

Энергией активации и называется минимальное значение энергии, необходимое для преодоления отталкивания электронных облаков реагирующих молекул.

Если константа реакции при температуре T_1 равна k_1 , а при T_2 — k_2 , то, интегрируя выражение (18) в пределах от T_1 до T_2 и от k_1 до k_2 , получим

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{g_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (19)$$

Здесь g_p — теплота активации данной реакции, т. е. изменение ее теплосодержания, ккал/кмоль .

По уравнению (19) подсчитывается энергия активации молекул.

В газовых разрядах, как правило, протекают параллельные последовательные и сопряженные реакции. В таких условиях скорость зависит от скорости наиболее медлен-

ных промежуточных стадий процесса. Поэтому кинетическое уравнение является сложной функцией стехиометрических уравнений ряда промежуточных стадий данной реакции.

В конечном счете, кинетические уравнения предназначены для определения константы скорости реакции в зависимости от концентрации исходных веществ. Для этого необходимо определить порядок реакции по отношению к каждому из реагирующих веществ, составить дифференциальное уравнение для скорости реакции и проинтегрировать его. Порядок реакции, как правило, определяется опытным путем на основании измерения скорости реакции.

Если в реакции принимает участие одно исходное вещество, то скорость его расходования в реакции n -го порядка запишется в виде

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^n,$$

или

$$\lg V_p = \lg \left(\frac{dC}{d\tau} \right) = \lg k + n \lg C.$$

Скорость реакции может быть определена графическим дифференцированием кинетической кривой. Зависимость скорости реакции простого типа от концентрации в координатах $\lg V_p - \lg C$ изображается прямой линией, угловым коэффициент которой дает порядок реакции. Наряду с графическим методом, можно определить порядок реакции по значениям скорости реакции при двух различных концентрациях (C_1 и C_2).

При этом

$$-\frac{dC_1}{d\tau} = kC_1^n; \quad -\frac{dC_2}{d\tau} = kC_2^n, \quad \frac{V}{V_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^n,$$

откуда

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_1 - \lg C_2}.$$

В практической работе часто приходится пользоваться полупериодом распада того или иного химического соединения или элемента.

Для реакций первого порядка ($n = 1$)

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x).$$

При $x = \frac{a}{2}$ величина полупериода распада

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{2,3}{k} \lg \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = \frac{2,3}{k} \lg 2,$$

или

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{K}.$$

Для реакций второго порядка аналогично получим

$$k = \frac{x}{\tau a (a - x)} \cdot \frac{a/2}{\tau a \left(-\frac{a}{2}\right)}$$

или

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka}.$$

В приведенных уравнениях a — начальная концентрация вещества A ; x — количество прореагировавших исходных веществ, или количество образующихся конечных продуктов за время τ от начала реакции.

Если в реакции принимают участие несколько веществ, то обычно возникает задача определения порядка реакции по каждому из этих веществ. Эту задачу можно решить, если в ходе реакции изменяется концентрация только одного из веществ. Последнее имеет место в трех случаях: 1) остальные вещества играют роль катализаторов и в реакции не расходуются; 2) концентрация остальных веществ поддерживается постоянной на протяжении опыта; 3) все вещества берутся в избытке по сравнению с тем веществом, по которому определяется порядок, т. е. относительным изменением их концентрации на протяжении реакции можно пренебречь.

В этих случаях можно воспользоваться для определения порядка реакции по исследуемому веществу любым из описанных выше методов. Действительно, если в реакцию вступают вещества A , B и C , то кинетическое уравнение реакции имеет следующий вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}C_C^{n_3}.$$

Если на протяжении реакции или серии реакций, изученных при разных начальных концентрациях (C_A), все

остальные концентрации C_B и C_C были постоянными, то в этой серии опытов величину $f(C_A)$ можно рассматривать как постоянную и тогда

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k' C_A^n.$$

Кинетика гетерогенных процессов. Реакции, протекающие на поверхности раздела фаз, называются гетерогенными реакциями. Часто под гетерогенными реакциями подразумевают процессы, включающие как одну из стадий химические превращения.

Для осуществления ряда плазмохимических процессов в зону реакции вводится газовая и твердая фазы. Так, одним из методов получения дициана предусматривается ввод в азотную плазму сажистого углерода. Процессы получения нитридов, карбидов, монокристаллов и других продуктов являются гетерогенными.

Для протекания гетерогенных процессов необходим непрерывный подвод реагирующих веществ. При установившемся процессе количество подводимого вещества к поверхности раздела фаз всегда равно количеству веществ, расходуемых в процессе реакции. Подвод веществ, осуществляющийся самопроизвольно и ведущий к равномерному выравниванию концентраций молекул во всем объеме фазы, называется диффузией.

Для гетерогенных реакций лимитирующей стадией процесса обычно является диффузия молекул к поверхности твердого вещества. Влияние диффузии на скорость процесса выражается уравнением Фика:

$$\frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx},$$

где D — коэффициент диффузии; S — поверхность раздела фаз; $\frac{dC}{dx}$ — градиент концентраций.

Уменьшение вещества в объеме газа пропорционально количеству адсорбированного вещества твердой поверхностью за соответствующий промежуток времени.

По диффузионной теории Нернста в неподвижном слое вблизи поверхности раздела фаз происходит изменение концентрации вещества. Для такого случая уравнение Фика принимает вид:

$$\omega_{\text{диф}} = \frac{dm}{d\tau V} = \frac{DS}{V\delta} (C_n - C_0), \quad (20)$$

где $\omega_{\text{диф}}$ — скорость диффузии; V — объем поглощаемого вещества; $C_n - C_0$ — движущая сила адсорбции; $\frac{DS}{V\delta}$ — константа скорости диффузии ($k_{\text{диф}}$); δ — толщина слоя, где концентрация вещества в объеме меняется линейно.

В уравнении (20) $D = f(T^{1,5+2})$.

Очевидно, скорость реакции увеличивается с повышением температуры быстрее, чем скорость диффузии, и при высоких температурах превышает последнюю. Следовательно, при повышении температуры диффузия лимитирует скорость химической реакции.

Для увеличения $\omega_{\text{диф}}$ необходимо увеличить поверхность раздела фаз, движущую силу процесса $C_n - C_0$ и уменьшить толщину линейного слоя газа δ . Последнее достигается повышением турбулизации газового потока.

Следует отметить, что кинетические исследования как гомогенных, так и гетерогенных процессов в плазме чрезвычайно сложны, в связи с этим в настоящее время отсутствуют значения констант скоростей для большинства плазмохимических реакций. Теоретическое и экспериментальное определение констант является одной из важнейших задач науки.

ГЛАВА III

ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСИ АЗОТА В ПЛАЗМЕ

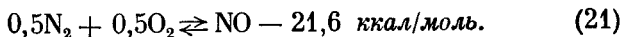
Первые исследования по получению окиси азота из воздуха в электрической дуге были проведены в 1781—1784 гг. Кавендишем и Пристлеем. В XIX в. этот способ был осуществлен в промышленном масштабе рядом исследователей (Лавджой и Брэдлей, Биркеланд и Эйде, братья Паулинг, Мосцицкий, Горбов, Миткевич и др.). Ими были созданы оригинальные конструкции электродуговых печей. В этих установках получался газ с содержанием 1—2% окислов азота со средним энергетическим выходом до 1,3 моль NO на 1 кВт-ч.

В XX в. электродуговой метод фиксации азота был вытеснен более экономичным методом — синтезом аммиака, который в настоящее время обеспечивает выработку более 95% NH_3 .

Несмотря на техническое совершенство этого метода в СССР и за рубежом вновь проводятся интенсивные исследования по прямой фиксации атмосферного азота с применением низкотемпературной плазмы. Преимущества этого метода: простота, одностадийность, доступность и неограниченность источника сырья (воздуха).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТА В ПЛАЗМЕ

Термодинамика процесса. Окисление азота при высоких температурах протекает по уравнению



Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{P_{NO}}{P_{N_2}^{0,5} P_{O_2}^{0,5}}, \quad (22)$$

или

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}}. \quad (23)$$

Впервые зависимость концентрации окиси азота, образующейся по реакции (21), от температуры была опре-

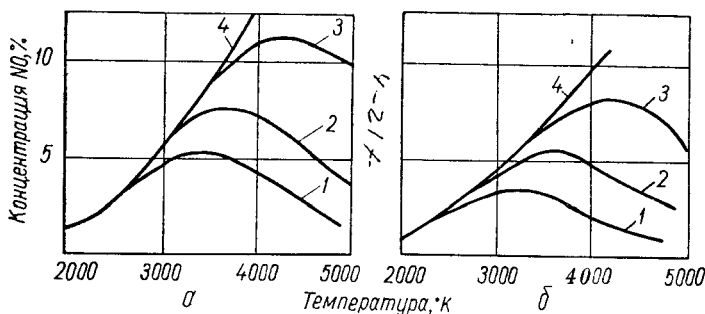


Рис. 12. Зависимость равновесной концентрации окиси азота от температуры при различных давлениях:

(а — O₂: N₂ = 1:1; б — O₂: N₂ = 1:4); 1 — 0,1 ат; 2 — 1 ат; 3 — 10 ат; 4 — 0.

делена Нернстом, Финком, Еллинеком и Габером, которые изучили равновесие этой реакции при температурах 2000° С. Результаты этих исследований приведены в работах [6, 7].

На основании этих работ было найдено уравнение изохоры реакции взаимодействия азота с кислородом при более высоких температурах:

по Нернсту

$$K_p = - \frac{9452}{T} + 1,0884; \quad (24)$$

по Габеру

$$K_p = - \frac{9460}{T} + 1,0740. \quad (25)$$

Справедливость уравнений (24) и (25) для области температур до 3000° С в дальнейшем была подтверждена опытным путем.

Нернст, Габер и их сотрудники, а также и многие другие исследователи придерживались мнения, что давление не оказывает влияния на процесс синтеза окиси азота из элементов.

Е. И. Еремин и А. Н. Мальцев [36] в 1956 г. показали, что при термодинамическом расчете процесса окисления азота при высоких температурах необходимо учитывать процессы диссоциации кислорода и азота на атомы. Содержание окиси азота в равновесной газовой смеси зависит от температуры, давления и соотношения между азотом и кислородом в исходной смеси.

Л. С. Полак с сотрудниками [26] произвели термодинамический расчет процесса окисления азота с учетом процесса диссоциации кислорода на атомы для воздуха и эквимолекулярной азотно-кислородной смеси в интервале температур 2000—5000° К для давлений 0,1; 1 и 10 ат. Результаты их расчета приведены в виде кривых на рис. 12.

Зависимость состава воздуха от температуры по данным работы [141] представлена на рис. 13.

Расчетные данные авторов даны в табл. 4. В расчете использованы значения констант равновесия соответствующих реакций из работы [27]. При проведении расчета было установлено, что в интервале температур 2000—2500° К процессом диссоциации кислорода и азота на атомы можно пренебречь. В этом диапазоне температур расчет производился по уравнению (22).

В диапазоне температур 2600—4000° К учтена диссоциация кислорода на атомы:

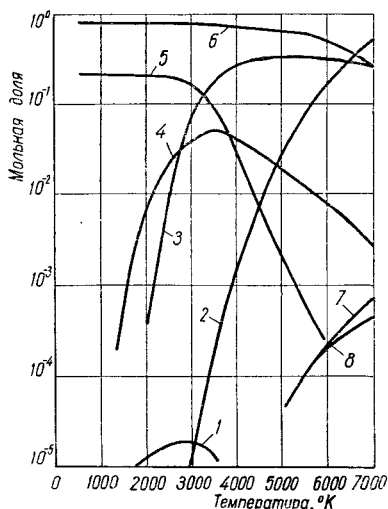


Рис. 13. Зависимость состава воздуха от температуры:

1 — NO₂; 2 — N; 3 — O; 4 — NO; 5 — O₂; 6 — N₂; 7 — O⁻; 8 — NO⁺.



Таблица 4

Равновесный состав продуктов нагрева азотно-кислородных смесей (моль компонента на моль исходной смеси) при давлении 1 ат

Температура, °К	$N_2 : O_2 = 4 : 1$					$N_2 : O_2 = 1 : 1$				
	x_{NO}	x_{N_2}	x_{O_2}	x_O	x_{NO}	x_{NO}	x_{N_2}	x_{O_2}	x_O	x_{NO}
2000	0,0078	0,796	0,196	—	0,00978	0,495	0,495	0,495	—	—
2400	0,0189	0,791	0,191	—	0,0238	0,488	0,488	0,488	—	—
2500	0,02255	0,789	0,186	—	0,0284	0,486	0,486	0,486	—	—
2600	0,02611	0,7869	0,1820	0,009861	0,03309	0,4835	0,4754	0,4754	0,016	0,02409
2700	0,0301	0,7849	0,1778	0,01424	0,03825	0,4804	0,4688	0,4688	0,0521	0,0521
2900	0,0382	0,7809	0,1656	0,0305	0,0491	0,4760	0,4499	0,4499	0,1042	0,1042
3100	0,0456	0,7772	0,1463	0,06173	0,0598	0,4701	0,418	0,418	0,2374	0,2374
3400	0,0532	0,7734	0,1088	0,1292	0,07324	0,4634	0,2433	0,2433	0,434	0,434
3700	0,0534	0,7733	0,0663	0,214	0,0795	0,4602	0,1418	0,1418	0,641	0,641
4000	0,047	0,7765	0,03305	0,2869	0,0754	0,4623				

Константа равновесия этой реакции выражается уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2}}. \quad (27)$$

В диапазоне температур 2600—4000° К равновесный состав продуктов окисления азота был найден, исходя из системы уравнений (22) и (27). Процессом диссоциации азота при этих температурах можно пренебречь. При температурах выше 5000° С диссоциация азота на атомы оказывает значительное влияние на равновесный состав продуктов окисления азота. Равновесная концентрация окиси азота в зависимости от температуры имеет максимум при атмосферном давлении в интервале 3100—3400° К. Недостаточный нагрев или перегрев реагирующей системы относительно оптимальной температуры приводит к уменьшению содержания окиси азота в равновесной смеси. В диапазоне температур 2000—2500° К давление почти не влияет на равновесие системы. С увеличением температуры выше 2500° К давление влияет на равновесие. Действительно, реакция диссоциации кислорода (26) протекает с увеличением объема, поэтому увеличение давления сдвигает равновесие этой реакции в сторону повышения концентрации молекулярного кислорода, а, следовательно, и концентрации окиси азота в системе.

С увеличением давления оптимальная температура процесса окисления азота сдвигается в сторону более высоких температур.

Нагрев азотно-кислородных смесей. Для нагрева 1 кмоль любой газовой смеси от температуры 293,15° К до какой-либо температуры T необходимо затратить количество энергии, равное полному теплосодержанию газовой смеси при температуре T . Уравнение полного теплосодержания газовой смеси имеет следующий вид:

$$q_T = \sum_i (I_T^0)_i x_i, \quad (28)$$

где q_T — полное теплосодержание газовой смеси при температуре T , ккал/кмоль исходной смеси; $(I_T^0)_i$ — полное теплосодержание i -го компонента газовой смеси при температуре T , ккал/кмоль; x_i — количество кмоль i -го компонента газовой смеси при температуре T , соответствующее 1 кмоль исходной смеси.

Пересчет *ккал/моль* в *квт/кмоль* производится по уравнению

$$N = \frac{q_T}{860},$$

где N — мощность, *квт/кмоль* исходной смеси.

Для случая нагрева азотно-кислородных смесей от 293,15° К до 2000—4000° К уравнение (28) принимает вид:

$$q_T = (I_T^0)_{N_2} x_{N_2} + (I_T^0)_{O_2} x_{O_2} + (I_T^0)_{NO} x_{NO} + (I_T^0)_O x_O.$$

Здесь $(I_T^0)_{N_2}$, $(I_T^0)_{O_2}$, $(I_T^0)_{NO}$, $(I_T^0)_O$ — соответственно полное теплосодержание компонентов N_2 , O_2 , NO и O при температуре T , *ккал/кмоль*; x_{N_2} , x_{O_2} , x_{NO} , x_O — концентрации компонентов азотно-кислородной смеси при температуре T .

Значения x_{N_2} , x_{O_2} , x_{NO} , x_O приняты из табл. 4.

Результаты расчета удельного расхода электрической энергии на нагрев азотно-кислородных смесей от 293,15° К до 2000—4000° К приведены в табл. 5.

Таблица 5

Полное теплосодержание (*ккал/кмоль*) азотно-кислородных смесей и расход электроэнергии (*квт/кмоль*) при давлении 1 ат

Температура, °К	$N_2 : O_2 = 4 : 1$		$N_2 : O_2 = 1 : 1$	
	g_T	N	g_T	N
2000	13 765	16,006	14 027	16,310
2400	17 523	20,381	17 891	20,803
2500	18 468	21,474	18 902	21,979
2600	20 044	23,307	20 879	24,278
2700	21 289	24,754	22 594	26,040
2900	24 240	28,196	26 194	30,459
3100	28 121	32,703	31 439	36,556
3400	35 142	40,862	42 693	49,643
3700	43 039	50,103	57 522	66,786
4000	50 185	58,854	73 206	85,123

Кинетика образования окиси азота. Скорость образования окиси азота из воздуха в зависимости от температуры при атмосферном давлении впервые была определена К. Еллинеком [47]. Полученные им данные представлены в табл. 6.

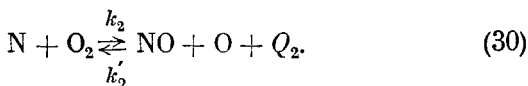
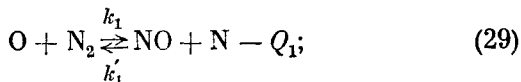
Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий [39] изучали реакцию окисления азота при горении ряда горючих газов.

Таблица 6

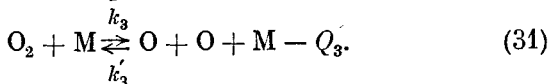
Зависимость времени, необходимого для образования половины равновесной концентрации окиси азота, от температуры

Температура, °К	Время, сек	Температура, °К	Время, сек
1000	$2,5 \cdot 10^{10}$	2100	5
1500	$1,1 \cdot 10^5$	2300	$2 \cdot 10^{-1}$
1700	$3,6 \cdot 10^3$	2500	10^{-2}
1900	$1,2 \cdot 10^2$	2900	$3 \cdot 10^{-5}$

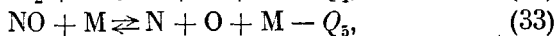
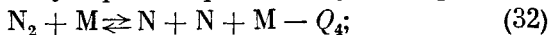
Они установили, что образование окиси азота зависит от количества кислорода и азота в продуктах реакции и от температуры взрыва, но не зависит от природы горючего. Физическое тепло предварительного подогрева исходной смеси эквивалентно химической энергии взрыва. Во всех опытах выход окиси азота был ниже равновесного при максимально достигнутой температуре. Это указывает на то, что способ нагревания азотно-кислородной смеси не влияет на термическую природу реакции окисления азота. Реакция окисления азота протекает по цепному неразветвленному механизму [39]:



Концентрация атомарного кислорода, который является инициатором, в процессе реакции постоянна и определяется равновесием реакции диссоциации кислорода:



При этом важную роль играют следующие реакции:



где M — какая-либо частица.

Значения энергий диссоциаций кислорода, азота и окиси азота на атомы при абсолютном нуле соответственно равны: $Q_3 = 117\,973$ кал/моль, $Q_4 = 225\,072$ кал/моль и $Q_5 = 150\,043$ кал/моль [27]. Исходя из этих значений,

можно определить тепловые эффекты реакций (29) и (30): $Q_1 = 75\,029$ кал/моль и $Q_2 = 32\,070$ кал/моль.

При цепном механизме процесса окисления азота абсолютные значения констант скорости реакций образования и разложения окиси азота соответственно выражаются уравнениями

$$k' = \frac{1,1 \cdot 10^3}{\sqrt{(O_2)}} \exp\left(-\frac{135\,000}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{сек};$$

$$k = \frac{53}{\sqrt{(O_2)}} \exp\left(-\frac{92\,000}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{сек},$$

где (O_2) — концентрация кислорода г/см³.

Энергия активации реакции образования окиси азота складывается из энергии, необходимой для образования одного атома кислорода, и энергии активации первой реакции (29) цепи. Эффективное значение энергии образования одного атома кислорода в температурном диапазоне 2000—5000° К равно $E' = 61$ ккал/моль.

Глик и другие [116], исследуя кинетику образования окиси азота в интервале температур 2000—3000° К с применением ударной трубы, нашли значение энергии активации образования окиси азота ($E = 135 \pm 5$ ккал/моль) и зависимость константы скорости этой реакции от температуры, которые совпадают с данными работы [39]. Величина энергии активации реакции (29) ($E_1 = E - E' = 74 \pm \pm 5$ ккал/моль) совпадает с величиной теплового эффекта ее.

Уравнение скорости реакции образования — разложения окиси азота, приведенное в работе [40], для интервала температур 2000—3000° К имеет такой вид:

$$\frac{d(NO)}{dt} = \frac{5 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{86\,000}{RT}\right)}{\sqrt{(O_2)}} \{[NO]^2 - (NO)^2\}. \quad (34)$$

Характерное время реакции, за которое образуется равновесное количество окиси азота, выражается уравнением [40]

$$\tau = \left\{ \frac{5 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{86\,000}{RT}\right)}{\sqrt{(O_2)}} [NO] \right\} \text{ сек}. \quad (35)$$

В уравнениях (34) и (35) $[NO]$ — равновесная концентрация окиси азота, моль/л:

$$[NO] = 8 \sqrt{\frac{(O_2)(N_2)}{3}} \exp\left(-\frac{43\,000}{RT}\right);$$

(O₂), (N₂), (NO) — мгновенные концентрации кислорода и азота, *моль/л.*

Л. С. Полак и В. С. Щипачев [26, 80, 101] показали распространение кинетического уравнения Я. Б. Зельдовича и др. [40—41] на температуры в пределах от 3000 до 4500° К. Авторы предлагают это уравнение в следующем виде:

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = \frac{8,45 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{135\,000}{RT}\right)}{\sqrt{(\text{O}_2)}} (\text{O}_2)(\text{N}_2), \quad (36)$$

где (O₂), (N₂), (NO) — концентрация компонентов, *моль/см³*.

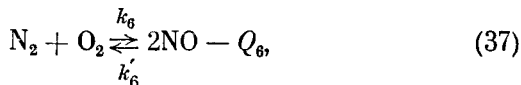
Уравнение (36) справедливо при отсутствии разложения окиси азота.

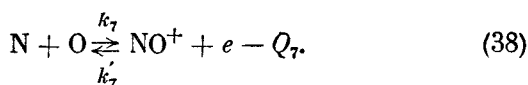
Р. Дафф и Н. Дэвидсон [109] решили систему уравнений для определения скорости обратимых реакций (29) — (33) для воздуха при температурах до 7000° К. При этом оказалось, что при температурах более 3500—4000° К действительные концентрации окиси азота могут значительно превышать равновесные концентрации.

К. Рей [84] исследовал химическую кинетику образования окиси азота из воздуха в температурах от 3000 до 8000° К. По К. Рею зависимости констант равновесия реакций (29) — (33) от температуры характеризуются соответственно следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} K_1 &= 4,5 \exp\left(-\frac{75\,000}{T}\right); \\ K_2 &= 4,16 \exp\left(-\frac{32\,020}{T}\right); \\ K_3 &= 1,2 \cdot 10^3 T^{-0,5} \exp\left(-\frac{118\,000}{T}\right); \\ K_4 &= 18 \exp\left(-\frac{224\,900}{T}\right); \\ K_5 &= 4,0 \exp\left(-\frac{150\,000}{T}\right). \end{aligned}$$

При расчете процесса образования окиси азота из воздуха во времени в указанном выше температурном диапазоне, кроме реакций (29) — (33), учтены также следующие реакции:





Константы равновесия уравнений (37) и (38)

$$K_6 = 19 \exp\left(-\frac{42\,980}{T}\right);$$

$$K_7 = 3,6 \cdot 10^{-10} \cdot T^{1,5} \exp\left(-\frac{63\,000}{T}\right).$$

К. Рей [84] приводит также температурные зависимости для констант скоростей реакций (29) — (33), (37), (38) соответственно в следующем виде:

$$\begin{aligned} k_1 &= 7 \cdot 10^{13} T \exp\left(-\frac{75\,500}{RT}\right); \\ k_2' &= 3,2 \cdot 10^9 T \exp\left(-\frac{39\,100}{RT}\right); \\ k_3(\text{Ar}, \text{N}, \text{NO}) &= \\ &= 2,5 \cdot 10^{11} T^{0,5} \left(\frac{118\,000}{RT}\right)^{1,5} \exp\left(-\frac{118\,000}{RT}\right); \\ k_3(\text{N}_2) &= 2k_3(\text{Ar}, \text{N}, \text{NO}); \quad k_3(\text{O}_2) = 9k_3(\text{Ar}, \text{N}, \text{NO}); \\ k_3(\text{O}) &= 25k_3(\text{Ar}, \text{N}, \text{NO}); \\ k_4(\text{Ar}, \text{O}, \text{O}_2, \text{NO}) &= \\ &= 1,7 \cdot 10^{13} T^{0,5} \frac{224\,900}{RT} \exp\left(-\frac{224\,900}{RT}\right); \\ k_4(\text{N}_2) &= 4,2 \cdot 10^{13} T^{0,5} \frac{224\,900}{RT} \exp\left(-\frac{224\,900}{RT}\right); \\ k_4(\text{N}) &= 3,2 \cdot 10^{13} T^{0,5} \frac{224\,900}{RT} \exp\left(-\frac{224\,900}{RT}\right); \\ k_5(\text{Ar}, \text{O}_2, \text{N}_2) &= \\ &= 7,0 \cdot 10^{10} T^{0,5} \left(\frac{150\,000}{RT}\right)^2 \exp\left(-\frac{150\,000}{RT}\right); \\ k_5(\text{NO}, \text{O}, \text{N}) &= 20k_5(\text{Ar}, \text{O}_2, \text{N}_2); \\ k_6 &= 9,1 \cdot 10^{24} T^{-2,5} \exp\left(-\frac{128\,500}{RT}\right); \\ k_7 &= 6,4 \cdot 10^9 T^{0,5} \exp\left(-\frac{63\,290}{RT}\right). \end{aligned} \quad (39)$$

В уравнениях (39) химические символы в круглых скобках означают вид каталитической частицы M (Ar, O₂, N₂, NO, O, N).

Разложение окиси азота. К. Еллинек впервые экспериментально определил скорость разложения окиси азота в интервале температур при атмосферном давлении 690—1750° С и на основании найденной закономерности рассчитал эту скорость. Эти данные приведены в табл. 7.

Таблица 7

Зависимость времени полураспада окиси азота от температуры

Температура, °К	Время, сек	Температура, °К	Время, сек
900	4,43·10 ⁵	1700	15
1100	3,6·10 ⁴	1900	1
1300	2,64·10 ³	2100	1,8·10 ⁻²
1500	1,8·10 ³	2300	5·10 ⁻³

В дальнейшем кинетику разложения окиси азота изучали многие исследователи [39—41, 84—87, 109, 111, 116, 120, 142—143].

Кинетическое уравнение Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого [39—41] для обратимой реакции окисления азота имеет следующий вид:

$$\frac{d(\text{NO})}{d\tau} = \frac{2k_1'k_2'\sqrt{(\text{O}_2)}}{k_2'(\text{O}_2) + k_1'(\text{NO})} \{[\text{NO}]^2 - (\text{NO})^2\}, \quad (40)$$

где k_1' , k_2' — константы скорости элементарных реакций, обратных реакциям (29) и (30); k_1 — константа скорости реакции (29); k_3 — константа равновесия реакции (34); τ — время, сек; (O_2) , (NO) — мгновенные концентрации кислорода и окиси азота; $[\text{NO}]$ — равновесная концентрация окиси азота.

Исходя из уравнения (34), при $k_2'(\text{O}_2) \gg k_1'(\text{NO})$ получено уравнение для скорости необратимого разложения окиси азота [39—41]

$$-\frac{d(\text{NO})}{d\tau} = 5 \cdot 10^{11} \frac{(\text{NO})^2}{\sqrt{(\text{O}_2)}} \exp\left(-\frac{86\,000}{RT}\right),$$

где (NO) и (O_2) — мгновенные концентрации окиси азота и кислорода, моль/л.

К. Веттер [142] установил, а Г. Вайз и М. Фреч [143] подтвердили каталитическое влияние кислорода на гомогенную реакцию разложения окиси азота в интервале температур 1500—1900° К. Г. Вайз и М. Фреч предложили эмпирическое уравнение для скорости разложения окиси азота:

$$-\frac{d(\text{NO})}{d\tau} = k_a(\text{NO})^2 + k_b(\text{NO})(\text{O}_2)^{1,5} [(\text{NO}) + (\text{O}_2)]. \quad (41)$$

При $(\text{NO}) \ll (\text{O}_2)$ уравнение (41) имеет вид:

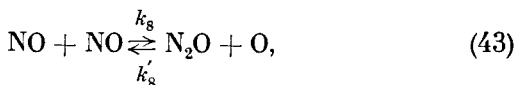
$$-\frac{d(\text{NO})}{d\tau} = k_a(\text{NO})^2 + k_b(\text{NO})\sqrt{\text{O}_2}. \quad (42)$$

В уравнениях (41) и (42)

$$k_a = 2,2 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{78\,200}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1};$$

$$k_b = 1,3 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{84\,800}{T}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

По мнению Г. Вайза и М. Фреча, цепной механизм разложения окиси азота должен быть дополнен следующей элементарной реакцией:



а в уравнении (42) температурные функции k_a и k_b приобретают физический смысл:

$$k_a = 2k_8; \quad k_b = 2k'_2\sqrt{k_1},$$

где k_8 и k'_2 — константы скорости реакции (43) и реакции обратной реакции (30).

Данные по кинетике разложения окиси азота крайне противоречивы [85—87]. Энергия активации процесса разложения окиси азота колеблется от 63 до 98 ккал/моль, а порядок реакции по кислороду от +0,5 до —0,5. Эти противоречия объяснены возможностью протекания процесса распада окиси азота в виде двух независимых реакций — бимолекулярной и цепной, скорости которых соизмеримы в широком интервале изменения условий разложения окиси азота.

По А. И. Розловскому [87] уравнение скорости необратимого распада окиси азота имеет следующий вид:

$$-\frac{d(\text{NO})}{d\tau} = \left[k'_6 + \frac{k'_1 k'_2 K_3 \sqrt{O_2}}{k_2(O_2) + k'(\text{NO})} \right] (\text{NO})^2, \quad (44)$$

где k'_2 — константа скорости реакции обратной реакции (37).

Для k_2 и k'_1 соответственно наиболее вероятны следующие значения: $1 \cdot 10^{12}$ и $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Л. С. Полак с сотрудниками [26, 80, 101] считает, что скорость процесса разложения окиси азота достовернее всего описывается уравнением Я. Б. Зельдовича и др. [40]. Это уравнение в последнее время неоднократно подтверждалось экспериментальными данными [116].

Закалка окиси азота. Содержание окиси азота в конечном газе, в основном, зависит от скорости охлаждения высокотемпературной системы $\text{NO}-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{N}-\text{O}$ до температур ниже 2000°K , при которых скорость термического разложения окиси азота незначительна. В процессе медленного охлаждения системы большая часть окиси азота разлагается. При быстром же охлаждении имеет место эффект закалки окиси азота, в результате чего концентрация окиси азота значительно превышает равновесные значения, так как окись азота, образовавшаяся при высоких температурах, является термически устойчивой и сохраняется после охлаждения (ввиду большого значения энергии активации, необходимой для ее разложения).

Эффект закалки окиси азота связан с временем релаксации окиси азота, которое можно определить по уравнению (41)

$$\tau = \frac{0,95 \cdot 10^{-2} \sqrt{O_2}}{(\text{NO})} \exp\left(\frac{92\,000}{RT}\right) \text{ сек.}$$

В табл. 8 приведена зависимость времени релаксации окиси азота от температуры воздуха при атмосферном давлении.

Таблица 8

Время релаксации окиси азота в воздухе

Температура, $^\circ\text{K}$	Время, сек	Температура, $^\circ\text{K}$	Время, сек
1000	$2,2 \cdot 10^{12}$	2300	$5,3 \cdot 10^{-3}$
1700	140	3000	$7,8 \cdot 10^{-5}$
2000	1	4000	$7,2 \cdot 10^{-7}$

При количественном анализе процесса закалки окиси азота установлено [60], что состояние закалки характеризуется некоторыми критическими значениями скорости охлаждения ($\varphi_{кр}$, град/сек) и температуры ($T_{кр} = ^\circ K$), которые могут быть определены по уравнениям

$$\varphi_{кр} = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{кр} = - 1,06 \cdot 10^8 RT_{кр} V(\overline{N_2}) \exp \left(- \frac{107\,500}{RT} \right); \quad (45)$$

$$(NO)_o = [NO] = 8 \sqrt{\frac{(O_2)(N_2)}{3}} \exp \left(- \frac{43\,000}{RT_{кр}} \right). \quad (46)$$

Здесь (O_2) и (NO) — мгновенные концентрации компонентов, *моль/л*, $[NO]$ — равновесная концентрация окиси азота; $(NO)_o$ — концентрация окиси азота, найденная из опыта.

В уравнении (45) знак минус указывает на то, что температура уменьшается. Сопоставление значений $\varphi_{кр}$, найденных из выражений (45) и (46), с величиной реальной скорости охлаждения $\psi_{T=T_{кр}}$, полученной в условиях опыта, позволяет оценить режим каждого эксперимента. Если выполняется равенство $\varphi_{кр} = \psi_{T=T_{кр}}$, то выход окиси азота лимитируется скоростью охлаждения и имеет место режим закалки. Если же $\varphi_{кр} \ll \psi_{T=T_{кр}}$, то лимитирующей стадией является низкая скорость реакции синтеза окиси азота ввиду недостаточной температуры нагрева азотно-кислородной смеси.

Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий [39] методами теории подобия определили зависимость выхода окиси азота при взрывах смесей, содержащих азот и кислород, от скорости охлаждения системы. При этом предполагалось, что значение температуры будет возрастать до максимального мгновенно, а одновременно с охлаждением газовой смеси будут протекать процессы образования и разложения окиси азота.

Как результат теоретического анализа процесса закалки окиси азота авторы приводят номограмму для определения выхода окиси азота от скорости охлаждения и условий процесса синтеза окиси азота. Эта номограмма может быть использована при рассмотрении любого термического способа синтеза окиси азота.

Л. С. Полак с сотрудниками [26, 80, 101] получил в результате интегрирования кинетического уравнения окис-

ления азота (полученного Я. Б. Зельдовичем, П. Я. Садовниковым и Д. А. Франк-Каменецким) следующую оптимальную функцию для скорости закалки окиси азота:

$$\frac{dT}{d\tau} = 1,5 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{86\,000}{RT}\right) \times \\ \times \frac{\{[\text{NO}]^2 - (\text{NO})^2\} (T_{\text{н}} - T_{\text{к}})}{V(\text{O}_2) \cdot 0,05 (\text{NO})_{\text{н}}}, \quad (47)$$

где $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$ — соответственно равновесная концентрация окиси азота и кислорода; (NO) — текущая концентрация окиси азота.

Уравнение (47) справедливо при условии, что разложение окиси азота при закалке происходит равномерно:

$$\frac{d(\text{NO})}{d\tau} = \text{const} = \frac{0,05 (\text{NO})_{\text{н}}}{T_{\text{н}} - T_{\text{к}}} \text{ моль/см}^3,$$

где $T_{\text{н}}$ и $T_{\text{к}}$ — соответственно температура в начале и в конце закалки; $(\text{NO})_{\text{н}}$ — концентрация окиси азота в начале закалки, равная равновесной концентрации окиси азота при температуре $T_{\text{н}}$; $(\text{NO})_{\text{к}}$ — концентрация окиси азота в конце закалки.

Результаты расчета Л. С. Полак и другие ученые приводят в виде графиков $\frac{dT}{d\tau} = f(T)$, построенных для различных начальных температур закалки, давлений газа и составов азотно-кислородной смеси. Определено, что необходимая скорость закалки при $T = T_{\text{н}}$ достигает максимума 10^6 — 10^8 град/сек и уменьшается до 10^4 град/сек при 1800°K .

В настоящее время существует ряд методов закалки окиси азота: охлаждение в теплообменнике; впрыск жидкости в высокотемпературный поток газа; смешение высокотемпературного потока с холодным газом; расширение в сопле Лаваля; охлаждение в кипящем слое и магнитно-гидродинамическим методом с одновременным получением электроэнергии и др.

Перечисленные способы закалки отличаются друг от друга как предельно достигаемой скоростью охлаждения высокотемпературного газового потока, так и энергетической эффективностью.

Метод закалки окиси азота в трубчатом холодильнике хорошо проверен многими исследованиями [18, 19, 26,

80, 101, 128]. Наиболее часто в качестве материала для изготовления трубки применяется медь, возможно также использование молибдена, вольфрама и других материалов. Наилучшим режимом работы закалочного устройства трубчатого типа является кипение охлаждающей жидкости, что обеспечивает высокий коэффициент теплопередачи, а следовательно, и повышенную скорость охлаждения газа. Скорость охлаждения газа в трубчатых холодильниках достигает 10^6 град/сек, что позволяет обеспечить почти полную закалку окиси азота при температуре не более 3000°K и атмосферном давлении [26, 80]. При более высоких температурах не обеспечивается необходимая скорость закалки окиси азота.

Метод закалки окиси азота впрыском жидкости в высокотемпературную систему, гораздо эффективнее первого метода. При охлаждении газа распыленной водой скорость понижения температуры составляет более 10^8 град/сек, что обеспечивает высокую степень закалки окиси азота.

Наиболее энергетически эффективным методом закалки является охлаждение системы путем смешения высокотемпературного потока газа с потоком холодного газа. В этом случае потеря работоспособности системы [4], является незначительной по сравнению с рассмотренными выше методами закалки окиси азота.

В качестве холодного закалочного газа используют воздух или же нитрозный газ. Последний вариант осуществляется путем частичной рециркуляции охлажденных продуктов реакции [19, 26, 80, 101, 117]. Как в случае закалки окиси азота воздухом, так и в случае закалки нитрозным газом при хорошей организации процесса перемешивания потоков скорость понижения температуры превышает 10^8 град/сек. Однако в первом случае имеет место эффект разбавления.

В литературе указывается на возможность использования для закалки окиси азота холодильного эффекта, получаемого при истечении газа из сопла Лавала [80, 98, 129]. Данные по скорости падения температуры в сопле Лавала различны — скорость закалки окиси азота, рассчитанная различными авторами колеблется от 10^6 [98] и $3,5 \cdot 10^8$ град/сек [129] до 10^8 град/сек [80].

При закалке окиси азота в кипящем слое твердого высокотемпературного теплоносителя скорость закалки мо-

жет превышать 10^8 град/сек, а тепло, переданное кипящему теплоносителю, может быть достаточно эффективно рекуперировано.

Большой интерес представляет магнитогидродинамический метод закалки окиси азота с одновременным получением электрической энергии. Однако, магнитогидродинамические генераторы в настоящее время находятся лишь в стадии теоретической разработки, поэтому этот метод закалки окиси азота следует рассматривать как перспективный.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АЗОТА В ПЛАЗМЕННЫХ РЕАКТОРАХ

Процесс окисления азота в низкотемпературной плазме исследовался в лабораторных условиях [15—21, 26, 54, 80, 101] на пилотных установках и в настоящее время осуществлен на опытно-промышленных установках [18, 19].

Л. С. Полаком и В. С. Щипачевым [26, 80, 101] впервые в Советском Союзе был исследован процесс получения окиси азота из воздуха при смешении его с аргонной и азотной плазмой на лабораторных установках мощностью до 40 квт.

Г. И. Козлов, Г. Н. Худяков, Ю. Н. Кобзев [54] исследовали процесс образования окислов азота при смешении воды с азотной плазмой.

Авторы [15—21] изучали процесс получения окиси азота из воздуха на плазмотроне мощностью 50 и 500 квт. В качестве плазмообразующих газов использовались аргон, смесь аргона с азотом в различных соотношениях, азот и непосредственно воздух. Применение аргона и аргонно-азотных смесей для получения плазмы было вызвано необходимостью моделирования процесса получения окиси азота и отработки конструктивных элементов плазменных реакторов, схемы и источников питания.

Задача исследований на установках мощностью 50 квт заключалась в выяснении влияния физико-химических факторов (состава плазмообразующего газа, температуры реакции, объемной скорости газа, послезакалочной температуры и состава исходной смеси), а также некоторых конструктивных элементов плазменных реакторов и

методов закалки окиси азота на процесс окисления азота в плазме.

Электрическая схема лабораторной установки для исследования процесса окисления азота в низкотемпературной плазме изображена на рис. 14. В качестве источников питания использовались генераторы постоянного тока типа ПН-550 и ПСО-500, включенные последовательно. Суммарное напряжение холостого хода источников питания составляло 320 в при допустимом токе 250—300 а. Электрическая дуга возбуждалась высокочастотным стартером. В схеме была предусмотрена защита источников питания и измерительных приборов от токов высокой частоты и защита стартера дуги от источников постоянного тока. Стабилизация электрической дуги была магнитновихревой. Измерение рабочего напряжения и силы тока электрической дуги плазмотрона осуществлялось вольтметром и амперметром. Установка включала приборы контроля и регулирования расходов, давлений и температур технологических потоков.

Среднемассовая температура газа в зоне реакции находилась расчетным путем из зависимостей удельного расхода электроэнергии для нагрева газа от температуры нагрева. При этом учитывались тепловые эффекты процессов диссоциации молекул исходной смеси на атомы, а также реакции образования окиси азота. Опытное значение удельной энергии определялось по формуле

$$N' = \frac{UI\eta}{n} \text{ квт/кмоль},$$

где U — напряжение, в; I — сила тока, а; n — расход газа через плазменный реактор, кмоль/ч; η — термический коэффициент полезного действия плазмотрона, который определялся из уравнения

$$\eta = 1 - \frac{(g_k \Delta t_k + g_a \Delta t_a + g_d \Delta t_d)}{860}. \quad (48)$$

В формуле (48) g_k , g_a , g_d — расход воды на охлаждение катода, анода и других узлов плазмотрона, $\text{дм}^3/\text{ч}$; Δt_k , Δt_a , Δt_d — разность температур воды, охлаждающей катод, анод и другие части плазмотрона, °С.

Содержание окиси азота в конечном газе определялось методом эвакуированных колб. Для удобства сравнения экспериментальных данных, полученных в разных плаз-

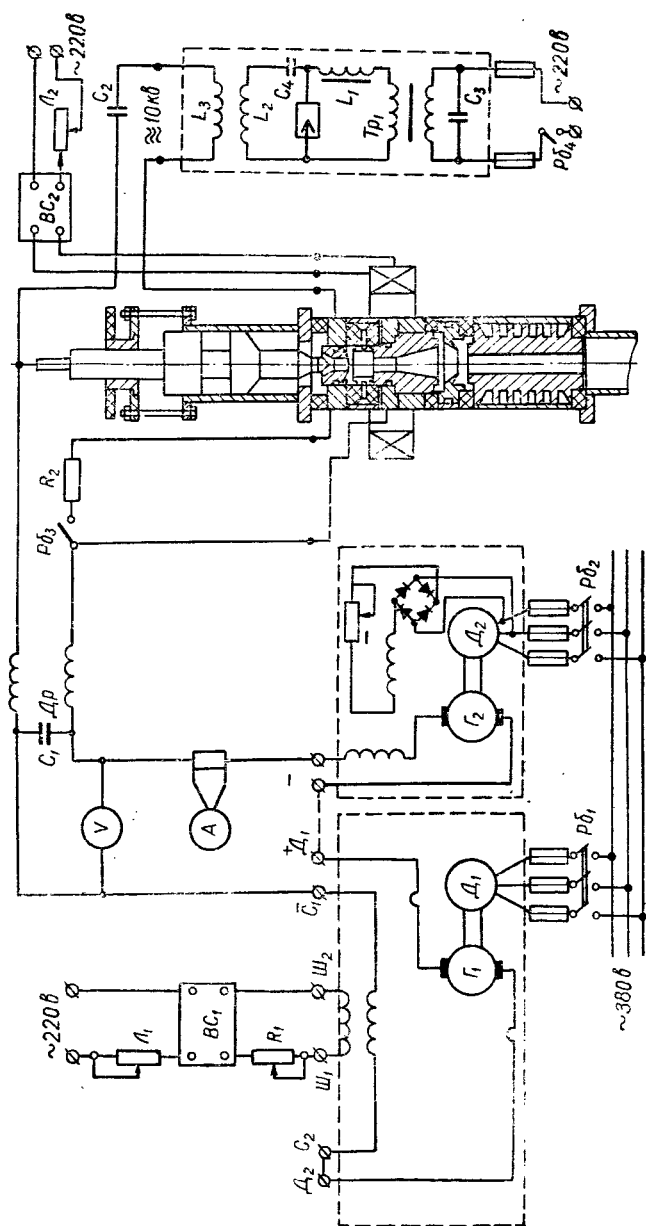


Рис. 14. Электрическая схема установки для исследования процесса образования окислов азота.

менных средах, энергетический выход окиси азота следует рассчитывать по формуле

$$\gamma_{\text{NO}} = \frac{n x_{\text{NO}}}{100 N'} \text{ кмоль/квт} \cdot \text{ч},$$

где x_{NO} — содержание окиси азота в конечном газе.

Синтез окиси азота из воздуха в аргонной, аргонно-азотной и азотной плазме. Процесс окисления азота воз-

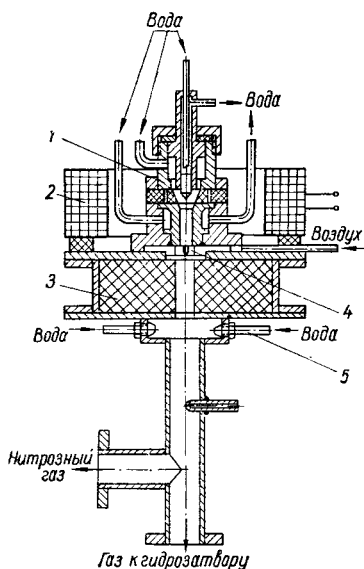


Рис. 15. Плазменный реактор:
1 — плазмотрон; 2 — магнитная катушка; 3 — реакционная камера; 4 — завихритель; 5 — форсунки.

духа в высокотемпературном поле аргонной, аргонно-азотной и азотной плазмы был исследован в плазменном реакторе, представленном на рис. 15. Плазмообразующий газ непрерывно поступал в межэлектродное пространство плазмотрона, где нагревался теплом электрической дуги и вытекал из сопла плазмотрона в реакционную камеру. Анодный конец электрической дуги под влиянием магнитного поля перемещался по внутренней поверхности сопла плазмотрона, что обеспечивало длительный срок службы анода и равномерный нагрев плазмообразующего газа.

Плазмотрон имел вольфрамовый катод диаметром 5 мм и медный водоохлаждаемый анод с центральным каналом диаметром 7 мм. Реакционная камера была изготовлена из хромагнетита и покрыта теплоизоляцией. Она размещалась в корпусе из нержавеющей стали. На верхнем фланце корпуса реакционной камеры закреплялась крышка, на которой с помощью шпилек устанавливался плазмотрон. Между крышкой реакционной камеры и фланцем плазменной головки был установлен медный завихритель для ввода в реактор воздуха. В реакционном пространстве при смешении воздуха с азотной плазмой происходило

образование окиси азота. На выходе из реактора окись азота подвергалась закалке путем быстрого охлаждения газа, что достигалось в результате смешения его с распыленной водой.

При исследовании зависимостей выходов окиси азота от состава аргонно-азотной плазмы, содержание азота в плазме колебалось от 0 до 25%. Содержание окиси азота в газе, полученное опытным и расчетным (в расчете на переработанный воздух) путями повышалось с увеличением дозировки азота в плазмообразующую среду.

На рис. 16 представлены теоретическая (1) и экспериментальная (2) кривые. Кривая 1 выражает зависимость равновесного содержания окиси азота от температуры воздуха при атмосферном давлении. Кривая 2 выражает зависимость содержания NO в пересчете на исходный воздух от среднемассовой температуры нагрева смеси в реакторе. Кривая 3 характеризует экспериментальные данные Л. С. Полака и В. С. Щипачева [26], полученные при смешении воздуха с аргонной плазмой.

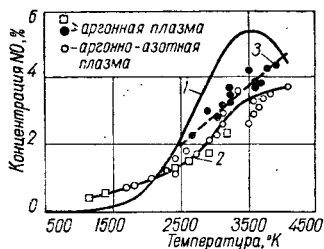


Рис. 16. Зависимость содержания окиси азота в конечном газе от среднемассовой температуры:

1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальная кривая при токе 200 а; 3 — экспериментальные данные Л. С. Полака и В. С. Щипачева.

Опытные данные, характеризующие зависимость концентрации окиси азота (в пересчете на воздух, смешиваемый с теплоносителем-плазмой) в зависимости от среднемассовой температуры фактически изображаются одной кривой независимо от состава плазмы. Отсюда можно сделать вывод об отсутствии какого-либо специфического активирующего действия азота, входящего в состав плазмы, на реакцию окисления азота. Увеличение концентрации NO в конвертированном газе с увеличением содержания азота в плазме объясняется повышением среднемассовой температуры реагирующей системы.

В результате исследований [15—21] установлено, что при синтезе окиси азота из воздуха при атмосферном давлении в аргонной или аргонно-азотной плазме при среднемассовой температуре реакции около 4000° K и

при закалке NO в водоохлаждаемом теплообменнике возможно получение нитрозного газа с содержанием NO свыше 4% и энергетическим выходом окиси азота $0,6 \cdot 10^{-3}$ кг · моль/квт · ч, а при синтезе окиси азота из эквимолекулярной азотно-кислородной смеси в аналогичных условиях возможно получение нитрозного газа с содержанием NO 5,5% и энергетическим выходом $0,75 \times 10^{-3}$ кг · моль/квт · ч.

Исследования процесса получения окиси азота из воздуха в азотной плазме [15—21] выполнены при следующих параметрах электрической дуги плазмотрона: напряжение 73—80 в, сила тока — 200 а, тепловой коэффициент полезного действия плазмотрона — 0,6—0,68. Среднемассовая температура азотной плазмы составляла примерно 7800—8000° К. Состав азотной плазмы: 80—90% атомарного азота, 1—2% ионизированных компонентов, остальное — молекулярный азот.

В этих условиях были определены зависимости выходов окиси азота от объемной скорости газа и среднемассовой температуры смеси в зоне реакции. Кроме этого, определено влияние некоторых конструктивных особенностей плазменного реактора на процесс синтеза окиси азота.

Опытные данные, характеризующие влияние объемной скорости газа на процесс окисления азота при смешении воздуха с азотной плазмой, приведены в табл. 9.

Объемная скорость газа изменялась от 50 000 до 850 000 л/м³ газа на 1 м³ реакционного объема камеры в час, что достигалось применением реакционных камер разного диаметра D (40, 30, 20 мм) при высоте камеры ($H = 40$ мм). В каждой реакционной камере соотношение воздуха — азотная плазма изменялось в диапазоне 1,015—7,05 путем изменения расхода воздуха, смешиваемого с постоянным количеством азотной плазмы. Воздух подавался в плазму тангенциально через завихритель с четырьмя каналами 2×4 мм.

При тангенциальной подаче воздуха в плазменный реактор непосредственно после зоны закалки газа наблюдалось неравномерное распределение концентрации окиси азота по сечению реактора. Концентрация окиси азота в центре реактора была значительно ниже концентрации окиси азота у стенок трубы. Из этого факта можно сделать вывод,

Таблица 9

**Зависимость выхода окиси азота от объемной скорости газа
при смешении воздуха с азотной плазмой**

Объемная скорость, $\times 10^3 \text{ л.м}^3/\text{м.ч}$	Удельная энергия плаз- мообразующе- го газа, квт.ч/кмоль	Среднемассо- вая темпера- тура смеси, $T, ^\circ\text{K}$	Концентра- ция окиси азота в сме- си на выхо- де из реак- тора (ана- лиз), %	Выход окиси азота, $\times 10^{-3}$ кмоль/квт.ч
---	---	--	--	--

$D = 40 \text{ мм}$

0,258	168	4400	2,56	0,303
0,53	171	4100	2,7	0,465
0,665	174	3850	2,63	0,513
0,83	179	3600	2,55	0,588
1,17	176	3120	2,53	0,785
1,46	172	2800	2,03	0,767
1,85	167	2440	1,40	0,651

$D = 30 \text{ мм}$

0,492	172,5	4350	2,54	0,32
0,908	159	4000	2,78	0,505
1,18	160	3900	2,61	0,542
1,47	164	3750	2,73	0,564
2,08	164	3030	1,92	0,652
2,6	165,5	2750	2,02	0,672
3,3	166,5	2440	0,456	0,187

$D = 20 \text{ мм}$

1,07	182,7	4400	2,83	0,322
2,04	159	4000	3,05	0,564
2,68	159,5	3700	2,96	0,64
3,3	178	3530	2,89	0,656
4,66	181	3170	2,80	0,587
5,85	182,5	2900	1,97	0,552
7,4	177	2540	1,52	0,555

что конструкция завихрителя с тангенциальным вводом воздуха не обеспечивает достаточно хорошего смешения воздуха с азотной плазмой в зоне реакции.

Влияние системы ввода воздуха на процесс окисления азота при смешении воздуха с азотной плазмой иллюстрируется кривыми, приведенными на рис. 17. Подача воздуха в плазму осуществлялась по перпендикулярным к оси реактора каналам размером $2 \times 4 \text{ мм}$. Каждая кривая отражает зависимость содержания окиси азота на выходе из реактора от объемной скорости газа в цилиндрической

реакционной камере диаметром $D = 20$ мм и высотой $H = 40$ мм. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют различным внутрен-

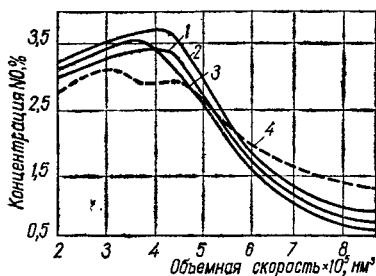


Рис. 17. Зависимость процесса образования окиси азота от системы ввода воздуха в плазму.

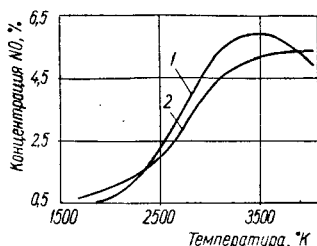


Рис. 18. Зависимость содержания окиси азота в конечном газе от температуры.

ним диаметрам воздушного завихрителя (10, 15 и 20 мм), кривая 4 соответствует данным табл. 9 для реакционной камеры с $D = 20$ мм и $H = 40$ мм с внутренним диаметром

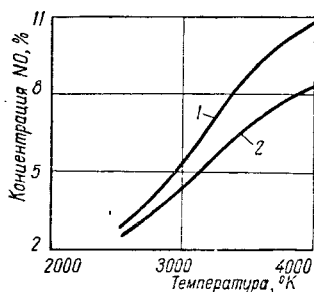


Рис. 19. Зависимость равновесной концентрации окиси азота от температуры азотно-кислородной смеси при давлении 10 ат и различных соотношениях кислорода и азота:

1 — $O_2 : N_2 = 1 : 1$; 2 — $O_2 : N_2 = 1 : 4$.

воздушного завихрителя 20 мм. Как видно из рисунка, радиальный ввод воздуха в плазму эффективнее тангенциального, так как обеспечивает наиболее полное перемешивание потоков в зоне реакции.

При температуре 4000°K из воздуха при закалке окиси азота водой можно получить нитрозный газ с содержанием NO выше 6% (рис. 18). Энергетический выход окиси азота в отдельных опытах этой серии превышал $1 \text{ кг} \cdot \text{моль/квт} \cdot \text{ч}$.

Л. С. Полак и В. С. Щипачев [80] исследовали процесс окисления азота при смешении азотно-кислородных смесей с азотной плазмой под давлением 5—10 ат (рис. 19). Закалка окиси азота осуществлялась в трубчатом холодильнике. Опытные данные пересчитаны на количество азотно-кислородной смеси, смешиваемой с азотной плаз-

мой. Из полученных данных видно, что с увеличением давления в системе значительно увеличивается выход окиси азота.

Синтез окиси азота из азотно-кислородных смесей в азотной плазме. При исследовании в качестве плазмообразующего газа использовался отбросной азот с содержанием 3—5% кислорода. Отличительные особенности применяемого в этой серии опытов плазменного реактора (рис. 20) следующие: 1) тангенциальный ввод плазмообразующего газа в электродугую камеру; 2) защита вольфрамового катода от воздействия окислительной среды кварцевым колпачком; 3) возможность перемещения катода относительно сопла-анода. Вольфрамовый катод диаметром 8 мм обдувался незначительным количеством чистого азота. Диаметр центрального канала сопла-анода был равен 10 мм. Расход плазмообразующего газа сохранялся постоянным и составлял $5,3 \text{ нм}^3/\text{ч}$, в том числе $5 \text{ нм}^3/\text{ч}$ технического азота (3—5% кислорода); $0,3 \text{ нм}^3/\text{ч}$ чистого азота.

Параметры электрической дуги изменялись в таких пределах: напряжение — от 100 до 130 в, сила тока от 170 до 300 а. Тепловой коэффициент полезного действия плазмотрона составлял 0,6—0,7.

Подача азотно-кислородных смесей на смешение с плазмой производилась перпендикулярно к плазменной струе.

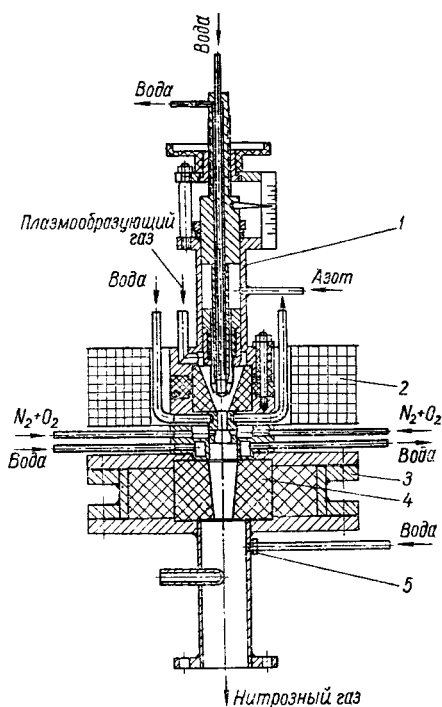


Рис. 20. Плазменный реактор:

1 — плазмотрон; 2 — магнитная катушка;
3 — корпус; 4 — реакционная камера; 5 — форсунки.

Реакционная камера из двуокиси циркония была выполнена в форме усеченного конуса.

В результате исследований были определены зависимости выходов окиси азота от состава исходной смеси, времени пребывания газа в зоне реакции и среднemasсовой температуры азотно-кислородной смеси. Каждая из этих за-

висимостей получена при постоянных прочих параметрах процесса, при за-
калке окиси азота впрыс-
ком воды через форсунки
в газовый поток после ре-
акционной камеры. Тем-
пература газа после закал-
ки составляла примерно
1800° K.

Опытные данные, ха-
рактеризующие влияние
концентрации кислорода
на выход окиси азота при
температуре 3100° K и
времени пребывания газа

Таблица 10
Зависимость выходов окиси азо-
та от концентрации кислорода
в исходной смеси

Содержание кислорода в исходной смеси, %	Концентра- ция окиси азота в смеси на выходе из реактора, % (анализ)	Выход оки- си азота, $\times 10^{-3}$ кмоль/кгт · ч
16	3,71	1,19
30	4,9	1,51
40	5,17	1,55
50	5,43	1,59
60	5,6	1,52
70	5,5	1,42

в зоне реакции $0,72 \cdot 10^{-3}$ сек, приведены в табл. 10. Концентрация кислорода принята по отношению к суммарному количеству азота (чистого и технического), поступающему в реактор, а также азота азотно-кислородной смеси, смешиваемой с плазмой.

Время пребывания азотно-кислородной смеси в зоне реакции определено по формуле

$$\tau = \frac{V_p}{V_r},$$

где V_p — объем зоны реакции, м³; V_r — расход газа, приведенный к условиям в зоне реакции, м³/сек.

Как видно из опытных данных, концентрация кислорода в исходной смеси в значительной мере влияет как на концентрацию окиси азота в конечном газе, так и на энергетический выход окиси азота. Экспериментальная зависимость концентрации окиси азота от содержания кислорода в исходной смеси отлична от теоретической, что объясняется недостаточным смешением реагирующих компонентов.

Экспериментальные данные, характеризующие зависи-

мость выходов окиси азота от времени пребывания газа в зоне реакции, приведены в табл. 11. Среднемассовая температура в зоне реакции предварительно рассчитывалась и соответственно корректировалась в ходе эксперимента.

Таблица 11

Зависимость выходов окиси азота от времени пребывания газа в зоне реакции

Время, $\times 10^{-3}$ сек	Концентрация окиси азота на выходе из реактора, % (анализ)	Выход окиси азота, $\times 10^{-3}$ кмоль/квт.ч	Концентрация окиси азота на выходе из реактора, % (анализ)	Выход окиси азота, $\times 10^{-3}$ кмоль/квт.ч
$T = 2800^\circ \text{K}$		$T = 3100^\circ \text{K}$		
0,427	2,4	0,95	3,75	0,615
	3,45	1,283	4,67	1,475
0,72	2,45	0,946	3,71	0,609
	3,5	1,315	4,9	1,548
1,71	2,38	0,432	3,32	0,545
	3,24	1,252	4,44	1,4
2,67	2,32	0,935	3,22	0,529
	3,1	1,19	4,2	1,325

Примечание. Над чертой приведены данные при 16% кислорода в исходной смеси, а под чертой — при 30% кислорода.

Из опытных данных следует, что даже минимальное время пребывания газа в зоне реакции достаточно для образования максимальной концентрации окиси азота. Увеличение времени пребывания газа в зоне реакции либо не меняет содержания NO, либо приводит к его уменьшению.

Влияние среднемассовой температуры на выходы окиси азота при постоянном составе исходной смеси, содержащей 30% кислорода, и времени пребывания газа в зоне реакции $\tau \approx 0,72 \cdot 10^{-3}$ сек представлено в табл. 12.

При постоянном времени контактирования и составе исходной смеси содержание окиси азота в конечном газе с повышением температуры приближается к значению, которое может быть увеличено за счет трех факторов: улучшения процесса смешения плазмы с азотно-кислородной смесью, уменьшения времени контактирования до уровней времени релаксации окиси азота при рабочей температуре и увеличения скорости закалки окиси азота.

Таблица 12

Зависимость выходов окиси азота от среднemasовой температуры

Среднемас- совая темпера- тура, °K	Концентра- ция окиси азота на вы- ходе из реак- тора, % (ана- лиз)	Выход окиси азота, $\times 10^{-3}$ кмоль/кгт. ч	Среднемас- совая темпера- тура, °K	Концентра- ция окиси азота на вы- ходе из реак- тора, % (ана- лиз)	Выход окиси азота, $\times 10^{-3}$ кмоль/кгт. ч
2650	3,66	1,56	3300	5,31	1,65
2800	3,82	1,38	3800	5,48	0,93
3100	4,9	1,55			

Синтез окиси азота в воздушной плазме. Для исследований был использован плазмотрон, схема которого представлена на рис. 21. Катод изготовлен из вольфрама, аноды — из меди. Электроды охлаждались водой. Для стабилизации электрической дуги применялась электромагнитная катушка (8000 *а-витков*). Основной поток плазмообразующего газа (воздух) подавался в электродуговую камеру плазмотрона через завихритель, который имел два ряда отверстий — осевых и тангенциальных. Изменение соотношения площадей осевых и тангенциальных отверстий завихрителя значительно влияло на электрическую характеристику плазмотрона. Направление действия магнитного поля магнитной катушки на электрическую дугу совпадало с направлением тангенциальной подачи газа в плазмотрон. Последний имел следующие параметры электрической дуги: напряжение 160—196 в, сила тока — 160 — 295 а. Тепловой коэффициент полезного действия плазмотрона изменялся от 0,58 до 0,74 в зависимости от параметров электрической дуги и расхода плазмообразующего газа. Расход плазмообразующего газа составлял 10,4 и 21,5 нм³/ч.

Среднемасовая температура плазмы составляла 2100 — 4000° K.

Закалка окиси азота производилась посредством смешения газовой смеси с воздухом или с нитрозным газом. При закалке окиси азота вторым способом часть нитрозного газа, получаемого в системе, охлаждалась и с помощью циркуляционного компрессора подавалась в закалочное устройство. Для защиты вольфрамового катода от эрозии использовался чистый азот, расход которого составлял 1—3% от расхода рабочего воздуха.

Влияние температуры на процесс синтеза окиси азота при непосредственном пропускании воздуха через электрическую дугу и закалке окиси азота воздухом иллюстрируется данными табл. 13. Среднемассовая температура заделки составляла около 2000°K .

Таблица 13

Зависимость выходов окиси азота от среднемассовой температуры воздушной плазмы при закалке окиси азота воздухом

Среднемассовая температура, $^{\circ}\text{K}$	Концентрация окиси азота в смеси на выходе из реактора (анализ), %	Выход окиси азота, $\times 10^{-3}$ кмоль/кгт. ч
--	--	--

Объемная скорость газа — 2×10^6 н.м³/м³ · ч

2120	1,92	1,18
2375	2,00	1,24
2600	2,08	1,25
2700	2,22	1,41
2900	2,22	1,34
2990	2,36	1,45
3120	2,28	1,47
3350	2,4	1,49
3500	2,61	1,6
3720	2,54	1,55
4000	2,66	1,62

Объемная скорость газа — $0,9 \times 10^3$ н.м³/м³ · ч

2950	1,93	1,1
3200	2,00	1,22
3450	2,17	1,42
3600	2,18	1,4
4000	2,4	1,44

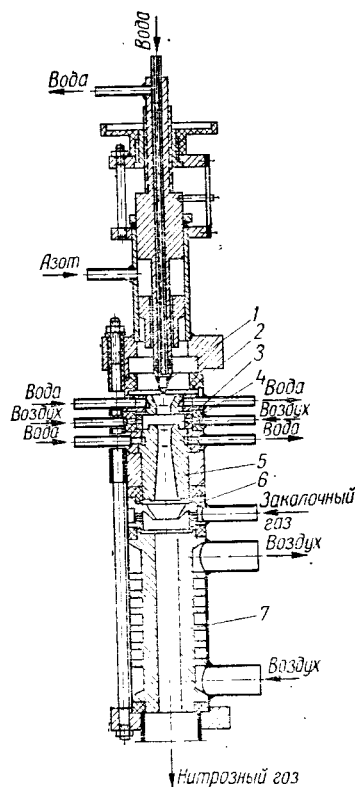


Рис. 21. Плазменный реактор:
1 — катод; 2 — дежурный анод; 3 и 4 — система ввода рабочего газа; 5 — основной анод; 6 — закалочное устройство; 7 — смешивательная камера.

Объемная скорость рассчитывалась по уравнению

$$W = \frac{V}{V_{\text{п}}}, \text{ н.м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч},$$

где V — расход плазмообразующего газа, н.м³/ч; $V_{\text{п}}$ — объем электродуговой части плазмотрона, м³.

Полученные результаты и расчетные данные по выходу NO в зависимости от температуры представлены на рис. 22. Кривая 1 на рисунке обозначает теоретическую зависимость содержания окиси азота в конечном газе от температуры воздуха. Кривая 2 показывает зависимость содержания NO от среднемассовой температуры воздушной плазмы при объемной скорости $2 \times 10^6 \text{ н.м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$. Кривая 3 — это экспериментально полученная зависимость содержания окиси азота от среднемассовой температуры в пересчете на плазмообразующий воздух при объемной скорости газа $2 \times 10^6 \text{ н.м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$.

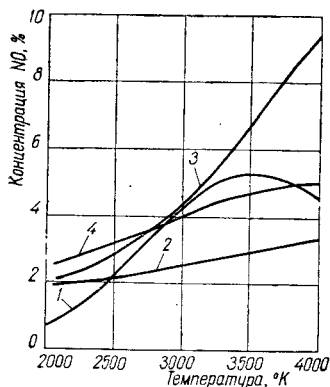


Рис. 22. Экспериментальные и расчетные зависимости концентрации окиси азота в газе от температуры реакции.

Как видно из рисунка, в исследованном температурном диапазоне кривая 3 лежит выше кривой 1, причем с увеличением температуры кривая 3 все значительнее отклоняется от кривой 1. Для объяснения хода кривой 3 были проведены дополнительные опыты с отбором проб газа на срезе сопла плазмотрона через водоохлаждаемый медный капиллярный зонд с внутренним диаметром 0,8 мм. Наружный диаметр капиллярного зонда для отбора проб газа из плазмы составлял 5 мм. Полученные экспериментальные данные отображены кривой 4, характеризующей зависимость содержания окиси азота от среднемассовой температуры при закалке окиси азота в водоохлаждаемом пробоотборном капилляре.

Кривые 3 и 4 пересекаются при температуре около 2750°K . При более низкой температуре кривая 4 лежит выше кривой 3. Исходя из этого, можно предположить, что при температуре плазмы до 2750°K процесс окисления азота протекает в основном в плазмообразующем воздухе. Отклонение кривой 3 от кривой 4 с уменьшением температуры, объясняется ухудшением условий смешения потоков плазмообразующего и закалочного газов. Очевидно, в этом диапазоне температур закалочный воздух выполняет роль инертного разбавителя.

При температуре выше 2750°K кривая 3 все значительнее отклоняется вверх от кривой 4. Это дает возможность предположить, что в процессе закалки окиси азота воздухом, одновременно с разбавлением нитрозного газа, образованного в плазме, идет процесс образования дополнительной части окиси азота из закалочного газа.

Следует отметить, что опыты по получению окиси азота из воздуха при закалке окиси азота в водоохлаждаемом капилляре имеют важное значение. При изменении температуры плазмы от 2100 до 4000°K процентное содержание окиси азота в газе изменяется от 2,6 до 5%. Такие высокие показатели процесса окисления азота в этом случае позволяют рекомендовать осуществление закалки окиси азота в скоростных теплообменниках.

В процессе исследований была установлена зависимость выходов окиси азота от послезакалочной температуры газа в интервале от 1600 до 2300°K . Объемная скорость газа была постоянной и составляла $2 \times 10^6 \text{ н.м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$. Данные, характеризующие эту зависимость, представлены в табл. 14.

Таблица 14

Зависимость выходов окиси азота от послезакалочной температуры

$T_3, ^{\circ}\text{K}$	Концентрация окиси азота на выходе из реактора (анализ), %	Концентрация окиси азота по отношению к плазмообразующему воздуху, %	Выход окиси азота, $\times 10^{-3}$ кмоль/кгт $\cdot$ ч
$T = 2950^{\circ}\text{K}$			
1580	1,56	4,03	1,34
1760	1,93	4,17	1,38
1850	2,11	4,1	1,37
1990	2,22	3,95	1,32
2130	2,18	3,58	1,2
2280	2,1	3,18	1,07
$T = 3450^{\circ}\text{K}$			
1700	2,04	7,05	1,9
1870	2,33	7,18	1,94
1960	2,43	6,62	1,78
2060	2,58	6,65	1,8
2180	2,52	5,95	1,6
2360	2,48	5,4	1,47

Зависимость концентрации окиси азота в конечном газе от среднемассовой температуры воздушной плазмы (T), объемной скорости газа (W) и послезакалочной температуры

(T_3) при закалке окиси азота воздухом характеризуется эмпирическим уравнением

$$C_{NO} = 7,5 \cdot 10^{-6} T_3^{1,57} \exp(4,68 \cdot 10^{-4} T + 8,6 \cdot 10^{-8} W).$$

Была изучена зависимость выходов окиси азота от среднемассовой температуры воздушной плазмы при закалке окиси азота нитрозным газом (табл. 15), при объемной скорости газа 2×10^6 нм³/м³ · ч и послезакалочной температуре примерно 2000° К. Закалка окиси азота осуществлялась путем смешения плазмы с частью нитрозного газа, получаемого в системе. Анализ газа производился после конечного холодильника.

Таблица 15

Зависимость выходов окиси азота от среднемассовой температуры воздушной плазмы при закалке окиси азота нитрозным газом

$T, ^\circ K$	Концентрация окиси азота на выходе из реактора, %	Выход окиси азота $\times 10^{-3}$ кмоль/кат · ч	$T, ^\circ K$	Концентрация окиси азота на выходе из реактора, %	Выход окиси азота, $\times 10^{-3}$ кмоль/кат · ч
2140	2,41	1,33	3100	3,56	1,12
2480	2,74	1,23	3400	3,87	0,99
2600	2,85	1,15	3550	4,31	0,92
2900	3,2	1,12	3750	4,4	0,84
2960	3,38	1,16	3860	4,6	0,82

Зависимость концентрации окиси азота в конечном газе от среднемассовой температуры воздушной плазмы (T) по опытным данным, выражена зависимостью

$$C_{NO} = 1,054 \exp(0,378 \cdot 10^{-3} T).$$

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ ЗАКАЛКИ ОКИСИ АЗОТА

Для сравнения эффективность ряда методов закалки окиси азота определялась в одной конструкции плазмотрона при постоянных гидродинамических и физико-химических условиях. В опытах поддерживались постоянные следующие параметры электрической дуги плазмотрона: сила тока 200 а, напряжение — 125 в. Конструкция плазмотрона была описана в предыдущем разделе. Расход

плазмообразующего газа составлял $5,3 \text{ нм}^3/\text{ч}$, расход азотно-кислородной смеси также $5,3 \text{ нм}^3/\text{ч}$, содержание кислорода в исходной смеси 30%. Удельная энергия плазмообразующего газа составляла $63,4 \text{ квт/кмоль}$, а удельная энергия исходной азотно-кислородной смеси $31,7 \text{ квт/кмоль}$, что соответствовало среднemasсовой температуре в зоне реакции порядка 3100°K .

Время пребывания газа в зоне реакции во всех опытах было около $0,72 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$, а послезакалочная температура во всех экспериментах поддерживалась около 2000°K .

Таблица 16

Эффективность некоторых методов закалки окиси азота

Метод закалки	Концентрация окиси азота на выходе из реактора (анализ), %	Термодинамическая концентрация окиси азота на выходе из реактора, %	Выход окиси азота $\times 10^{-3}$, кмоль/квт · ч
В водяном трубчатом теплообменнике	4,27—4,37	5,36	1,35—1,38
Распыливаемой водой	4,86—4,93	5,36	1,5 —1,56
Раствором азотной кислоты:			
10%-ным	6,08—6,18	6,8	1,5 —1,52
20%-ным	7,22—7,35	8,35	1,48—1,5
Холодной азотно-кислородной смесью (30% кислорода)	2,52—2,6	2,44	1,75—1,8
Частью охлажденного нитрозного газа, рециркулирующего в системе	4,35—4,42	5,36	1,37—1,4

В табл. 16 приведены экспериментальные данные, характеризующие эффективность некоторых методов закалки окиси азота.

При закалке окиси азота, распыливаемой водой, количество воды, необходимое для охлаждения газа от температуры в реакционной зоне T_p до температуры закалки T_3 , рассчитывалось по формуле

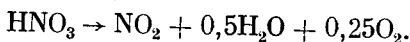
$$X = \frac{[(I_{O_2}^{T_p} - I_{O_2}^{T_3}) X_{O_2} + (I_{N_2}^{T_p} - I_{N_2}^{T_3}) + (I_{NO}^{T_p} - I_{NO}^{T_3}) X_{NO} + I_{O_2}^{T_p} X_{O_2} - 0,5 I_{O_2}^{T_3}] n}{I_{H_2O}^{T_3} - I_{H_2O}^{T_1} - \Delta H_{H_2O}^H},$$

где X_p — количество воды, необходимое для закалки газа до температуры T_3 , кмоль; $I_i^{T_p}$, $I_i^{T_3}$ — полная энтальпия i -го компонента смеси соответственно при температуре реакции T_p и температуре закалки T_3 , ккал/кмоль; $I_{H_2O}^{T_1}$ — полная энтальпия воды при температуре $T_1 = 298,15^\circ \text{K}$, ккал/кмоль; $\Delta H_{H_2O}^n$ — теплота испарения воды, ккал/кмоль; X_i — молярная доля i -го компонента в равновесной смеси; n — число кмолей равновесной смеси, соответствующей 1 кмоль исходной смеси.

Для нашего случая $T_p = 3100^\circ \text{K}$, $T_3 = 2000^\circ \text{K}$, состав исходной смеси: O_2 — 30%, N_2 — 70%, количество закалочной воды $X_p = 0,468$ кмоль на 1 кмоль исходной газовой смеси в час.

При закалке окиси азота распыливаемой слабой азотной кислотой расчет количества кислоты производился следующим образом.

При высоких температурах азотная кислота разлагается по известной схеме



Зная начальную концентрацию кислоты и число молей компонентов, образованных на 1 кмоль кислоты, определяем количество кмолей каждого i -го компонента при разложении 1 кмоль кислоты данной концентрации X_i .

В результате количество кислоты, необходимое для закалки окиси азота от T_p до T_3 , можно рассчитать по формуле

$$x_p = \frac{[(I_{O_2}^{T_p} - I_{O_2}^{T_3}) X_{O_2} + (I_{N_2}^{T_p} - I_{N_2}^{T_3}) X_{N_2} + (I_{NO}^{T_3} - I_{NO}^{T_3}) X_{NO} + I_0^{T_3} X_0 - 0,5 I_{O_2}^{T_3} X_0] n}{(I_{H_2O}^{T_3} + I_{H_2O}^{T_1}) X'_{H_2O} + (I_{NO}^{T_3} + I_{NO}^{T_1}) X'_{NO} + (I_{O_2}^{T_3} - I_{O_2}^{T_1}) X'_{O_2} + \Delta H_{H_2O}^n X''_{H_2O} + \Delta H_{HNO_3}^p X_{HNO_3}},$$

где x_p — количество раствора кислоты, необходимое для закалки 1 кмоль исходной смеси, кмоль; $I_i^{T_p}$, $I_i^{T_3}$ — полная энтальпия i -го компонента смеси соответственно при температуре реакции T_p и температуре закалки T_3 , ккал/кмоль; $I_i^{T_1}$ — полная энтальпия i -го компонента при температуре $T_1 = 298,15^\circ \text{K}$, ккал/кмоль; $\Delta H_{H_2O}^n$ — теплота испарения воды, ккал/кмоль; $\Delta H_{HNO_3}^p$ — суммарная теплота испарения, разложения и выхода из раствора азотной кислоты,

ккал/кмоль; X_i — количество киломолей компонентов в 1 кмоль, равновесной смеси; X'_i — число киломолей i -го компонента, образующееся при разложении 1 кмоль раствора кислоты; X''_{H_2O} — количество кмольей воды в 1 кмоль кислоты данной концентрации; n — количество кмольей равновесной смеси, соответствующее 1 кмолью исходной смеси.

Для данного случая $T_p = 3100^\circ \text{K}$, $T_z = 2000^\circ \text{K}$, состав исходной смеси: O_2 — 30%, N_2 — 70%, количество 10%-ного раствора азотной кислоты $X_p = 0,453$ кмоль на 1 кмоль исходной смеси в час. Количество 20%-ного раствора азотной кислоты равно $x_p = 0,438$ кмоль на 1 кмоль исходной смеси в час.

Теоретический состав газа (кмоль), образующегося при охлаждении системы водой от 3100 до 2000°K 1 кмоль исходной смеси: $n_{N_2} = 0,656 \cdot 1,025 = 0,672$, $n_{O_2} = 0,241 \cdot 1,025 + 0,247 \cdot 0,125 = 0,272$, $n_{NO} = 0,053$, $n_{H_2O} = 0,468$; при закалке 10%-ным раствором азотной кислоты 1 кмоль исходной смеси: $n_{N_2} = 0,672$, $n_{O_2} = 0,276$, $n_{NO} = 0,053$, $n_{NO_2} = 0,014$, $n_{H_2O} = 0,446$; при закалке 20%-ным раствором азотной кислоты 1 кмоль исходной смеси: $n_{N_2} = 0,672$, $n_{O_2} = 0,28$, $n_{NO} = 0,053$, $n_{NO_2} = 0,0292$, $n_{H_2O} = 0,423$.

Таким образом, теоретически для закалки окиси азота в вышеуказанных условиях необходимо 4 л/ч воды, 3,95 л/ч 10%-ного раствора HNO_3 , 3,9 л/ч 20%-ного раствора HNO_3 .

При закалке окиси азота холодным газом, количество этого газа определялось, исходя из теплового баланса:

$$n_1 \sum_i I_i^{T_p} + n_2 \sum_i I_i^{T_1} = (n_1 + n_2) \sum_i I_i^{T_z},$$

где n_1 , n_2 — соответственно количество охлаждаемого и закалочного газа, кмоль; $\sum_i I_i^{T_p}$ — полное теплосодержание охлаждаемого газа в зоне реакции, ккал/кмоль; $\sum_i I_i^{T_1}$ — полное теплосодержание закалочного газа, ккал/кмоль; $\sum_i I_i^{T_z}$ — полное теплосодержание газовой смеси после закалки, ккал/кмоль.

Из всех указанных выше методов закалка окиси азота растворами слабой азотной кислоты является наиболее

эффективной, так как способствует обогащению нитрозного газа окислами азота за счет разложения раствора азотной кислоты небольшой концентрации, которая образуется в цикле. В зависимости от конкретных технологических условий можно применять любой из перечисленных методов заалки окиси азота.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ПО ОКИСЛЕНИЮ АЗОТА В ПЛАЗМЕ

На основании проведенных лабораторных исследований [19] была спроектирована и построена установка по окислению азота в плазме (рис. 23). В установке использо-

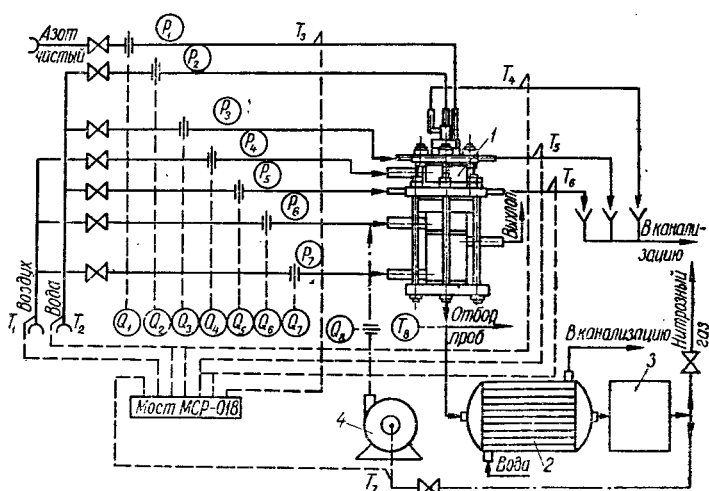


Рис. 23. Технологическая схема опытно-промышленной установки по окислению азота в плазме:

1 — плазменный реактор; 2 — теплообменник; 3 — буферный сосуд; 4 — циркуляционный компрессор.

вали дуговой плазматрон коаксиального типа и осевой — со стержневым катодом мощностью 500 кВт. Исходные газы (воздух или воздух, обогащенный кислородом) подавались в реактор после сжатия; подачу газов регулировали вентилями. Расход газов измеряли с помощью диафрагм и дифференциальных манометров и т. д.

В системе предусмотрена линия подачи чистого азота, который использовался для защиты катода плазмотрона от окисления. Вода на охлаждение электродов плазмотрона поступала из коллектора несколькими потоками. Подачу ее регулировали вентилями, расход измеряли диафрагмами и дифференциальными манометрами. Температура воды на выходе из теплообменных рубашек замерялась термометрами сопротивления.

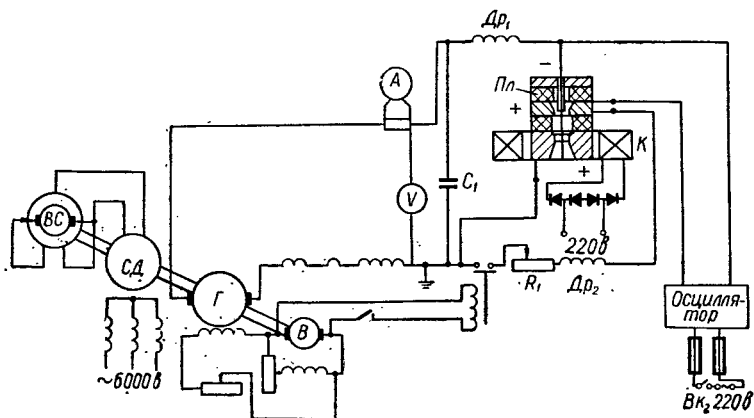


Рис. 24. Электрическая схема опытно-промышленной установки.

В реакционной камере плазмотрона воздух нагревался за счет энергии электрической дуги до температур, при которых происходил синтез окиси азота. Из реакционной камеры нитрозный газ попадал в закалочную камеру, где смешиваясь с холодным газом, охлаждался до температуры порядка 2000°K . После этого газ охлаждался в трубчатом теплообменнике и поступал на переработку. Отбор проб газа на анализ производился после закалочного устройства плазменного реактора.

Электрическая схема опытно-промышленной установки представлена на рис. 24. Непосредственным источником питания плазмотрона служил генератор постоянного тока типа П 152-8К мощностью 750 *квт* с номинальным напряжением 600 *в* и силой тока 1138 *а*. Возбуждение генератора — независимое, с легкой противокомпаундной обмоткой. Пределы регулирования напряжения холостого хода 70—700 *в*.

Регулирование напряжения на зажимах генератора осуществлялось с помощью реостата возбуждения. Возбудителем генератора П 152-8К служил генератор ПН-205 мощностью 17 *квт* компаундного типа, находящийся на одном валу с генератором П 152-8К. Генератор и возбудитель генератора приводились во вращение синхронным двигателем типа СД 13-52-6 мощностью 800 *квт* с напряжением в статорной обмотке 6000 *в*. Для возбуждения ротора двигателя был установлен генератор постоянного тока типа П 71-2 мощностью 11 *квт* с самовозбуждением, который приводился в движение двигателем СД 13-52-6 через ременную передачу.

Отрицательный полюс генератора П 152-8К подключался к катоду плазмотрона, а положительный полюс — к аноду. Анодная линия генератор-плазмотрон разветвлялась на две линии: одна подсоединялась к «дежурному» аноду плазмотрона, другая — к основному аноду. На линии, идущей к вспомогательному аноду, находился контактор, балластный реостат и дроссельная катушка. Контактор был предназначен для отключения цепи вспомогательный анод — плазмотрон после перехода дуги с вспомогательного анода на основной.

Питание контактора постоянным током осуществлялось от генератора ПН-205. Для зажигания дуги использовался высокочастотный стартер дуги, устройство которого описано выше. Устройство защиты источника питания и стартера плазмотрона представляло собой индукционно-емкостный фильтр.

Для измерения тока и напряжения электрической дуги плазмотрона установлены амперметр и вольтметр. Питание постоянным током магнитной катушки-соленоида, предназначенной для вращения электрической дуги, осуществлялось от селенового выпрямителя.

Устройство реактора мощностью 500—600 *квт* показано на рис. 25. В этом реакторе катод, «дежурный» анод, электродуговая камера, основной анод, закалочное устройство и смесительная камера были электрически изолированы друг от друга асбоцементными и эбонитовыми втулками. Основной частью катода являлся вольфрамовый стержень диаметром 10 *мм*, впаянный на серебряном припое в медный держатель. Вольфрамовый стержень катода охлаждался водой и обдувался чистым азотом для предотвращения окислительного воздействия воздуха, который

подавался в электродуговую камеру. Последняя была электрически нейтральна и представляла собой трубу из нержавеющей стали со штуцером для ввода в плазму

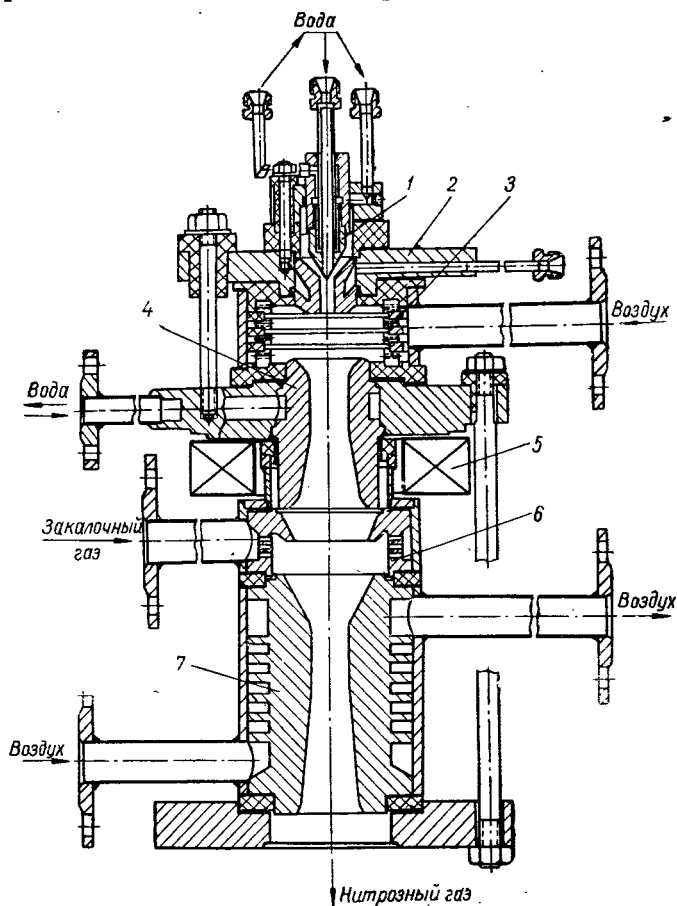


Рис. 25. Плазменный реактор:

1 — катод; 2 — дежурный анод; 3 — электродуговая камера; 4 — основной анод; 5 — магнитная катушка; 6 — закалочное устройство; 7 — смесительная камера.

воздуха. Внутри электродуговой камеры располагались газораспределительные медные кольца с осевыми и тангенциальными отверстиями, разделенные между собой экранированными асбоцементными кольцами.

«Дежурный анод» плазмотрона предназначен для зажигания электрической дуги. Внутренний диаметр сопла дежурного анода составлял 12 мм. Внутренний диаметр наиболее узкого места сопла основного анода равнялся 32 мм. Дежурный и основной аноды были изготовлены из меди и охлаждались водой. Закалочная камера состояла из наружного корпуса из нержавеющей стали с вваренным в него штуцером для подачи закалочного газа и медной вставки с тангенциальными и осевыми отверстиями, для равномерного распределения газа по сечению и хорошего перемешивания его с плазмой. Смесительная камера представляла цилиндрический корпус со штуцерами и медной вставкой в виде сопла с наружной винтовой четырехзаходной нарезкой для прохода охлаждающего воздуха. Смесительная камера через асбоцементное кольцо опиралась на фланец, в котором имелись отверстия с резьбой для крепления к перепускной водоохлаждаемой трубе, вваренной в теплообменник.

При эксплуатации опытно-промышленной установки по получению окиси азота в воздушной плазме исследована зависимость выходов окиси азота от температуры при закалке окиси азота воздухом или частью нитрозного газа, рециркулирующего в системе. Результаты экспериментов, характеризующие работу опытно-промышленного плазменного реактора мощностью 500 *квт*, представлены в табл. 17. Объемная скорость газа в этих опытах была равна 2×10^6 *мм*³/*м*³ · ч.

Условия протекания процесса синтеза окиси азота из воздуха в лабораторном и опытно-промышленном масштабах в первом приближении были подобными. Изменение среднемассовой температуры воздушной плазмы достигалось изменением силы тока электрической дуги с помощью сопротивления балластного реостата, включенного в цепь дуги. В ходе исследований послезакалочная температура поддерживалась около 2000° К изменением расхода закалочного газа. Послезакалочная температура измерялась с помощью вольфрам-молибденовой термопары и милливольтметра.

Недостаточно высокие выходы окиси азота объясняются некачественным смешением воздуха с плазмой и неравномерным распределением температур по всей массе газа.

В плазмотроне другой конструкции реакционная камера имела форму усеченного конуса со значительным

Таблица 17

Данные получения окислов азота на опытно-промышленной установке в воздушной плазме при закалке окиси азота нитрозым газом и воздухом

Параметры электрической дуги		Мощность, подводимая к плазмотрону, <i>квт</i>	Мощность, затраченная на нагрев газа, <i>квт</i>	Расход плазмообразующего газа, <i>нм³/ч</i>	Расход кислородного газа, <i>нм³/ч</i>	Среднемагистральная температура воздушной плазмы, °К	Концентрация окиси азота на выходе из реактора (анализ), %	Выход окиси азота $\times 10^{-3}$ <i>кгмоль/квт · ч</i>
сила тока, <i>а</i>	напряжение, <i>в</i>							
Закалка нитрозым газом								
1200	563	675	495	320	420	3150	3,9	1,13
1050	552	580	435	320	290	3000	3,75	1,24
900	570	515	395	320	230	2860	3,4	1,23
750	580	435	343	320	160	2650	2,9	1,24
600	575	345	265	320	55	2240	2,4	1,3
Закалка воздухом								
1200	560	672	498	320	420	3160	2,45	1,63
1050	555	583	446	320	300	3030	2,28	1,42
900	575	518	384	320	215	2820	2,23	1,38
750	565	424	326	320	150	2750	2,1	1,35
600	585	361	282	320	85	2340	1,95	1,24

сужением к выходу плазменной струи. В этом случае поток воздуха, поступающего в камеру, радиально эжектировался плазменной струей и вступал в тесный контакт с электрической дугой в выходном канале малого сечения. При этом достигалось хорошее перемешивание воздуха с плазмой, равномерное распределение температур по всему потоку газа, быстрый нагрев газа и значительное уменьшение времени контакта воздуха с плазмой, примерно, до 10^{-6} сек. Далее газовый поток с большой скоростью поступал в закалочную камеру. В результате чего, содержание окиси азота в газе, полученном непосредственно из воздуха, достигало 5—5,5% об.

С целью отработки работоспособной конструкции плазмотрона авторами был испытан плазмотрон коаксиального типа мощностью 500—600 *квт* постоянного тока с магнитной стабилизацией электрической дуги (рис. 6). Работа плазмотрона мощностью 500 *квт* протекала при силе тока на дуге 900—1100 *а* и при одновременном воздействии на дугу сильного магнитного поля порядка 10—15 тыс. эрстед. В процессе эксплуатации установки поддерживался следующий постоянный режим: расход газа — 200 $\text{нм}^3/\text{ч}$, мощность на дуге — 510 *квт*, сила тока — 1200 *а*, напряжение на дуге — 425 *в*, падение напряжения на балластном реостате — 235 *в*, коэффициент полезного действия плазмотрона — примерно 0,7, среднемассовая температура плазмы — примерно 3400° К.

В процессе длительной эксплуатации (28—30 ч) системы содержание окиси азота в выходящем газе достигало 4—4,5%, а эрозия электродов в окислительной среде воздушной плазмы не была обнаружена.

Технологические и электрические параметры плазмотрона легко и плавно регулировались.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАТРАТ НА ПРОИЗВОДСТВО СВЯЗАННОГО АЗОТА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Энергетические затраты являются одним из главных показателей, определяющих экономику производства связанного азота плазмохимическим методом. Следует указать, что плазменный метод получения связанного азота является наиболее новым и недостаточно изученным.

При промышленном осуществлении фиксации атмосферного азота плазменным методом необходимо осуществить наиболее полную рекуперацию тепла отходящих из реактора горячих нитрозных газов. Это тепло должно быть использовано для предварительного подогрева воздуха, поступающего в плазмотрон, или для получения пара и электрической энергии, как показано на рис. 26. Исходя из этого, авторы произвели приближенный расчет расхода электрической энергии на 1 т связанного азота. Для расчета были приняты следующие исходные данные: температура в зоне реакции T_1 , температура предварительного подогрева исходного воздуха — $T_2 = 1900^\circ \text{K}$, послезакалочная температура $T_3 = 2000^\circ \text{K}$, температура газа после рекуперации тепла $T_4 = 500^\circ \text{K}$, температура исходного воздуха — $T_5 = 300^\circ \text{K}$, давление — атмосферное.

Расчетные данные энергетических затрат на 1 т связанного азота в зависимости от температуры реакции для случаев закалки продуктов реакции воздухом и нитрозным газом приведены в табл. 18.

Из анализа данных этой таблицы следует, что при закалке окиси азота воздухом энергетические затраты на производство 1 т связанного азота ниже по сравнению с методом закалки продуктов реакции нитрозным газом. Однако следует учесть, что во втором случае за счет более высокого содержания NO в газе упрощается процесс переработки нитрозного газа в конечные продукты.

При сопоставлении технико-экономических показателей плазменного и аммиачного методов фиксации азота следует учесть, что производство связанного азота аммиачным способом является многостадийным (получение синтез-газа, очистка его, компрессия, синтез). Для этого производства требуются сложное и дорогое технологическое

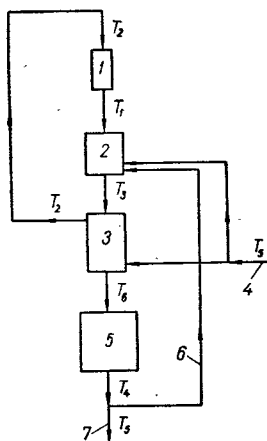


Рис. 26. Схема рекуперации тепла при закалке горячих газов воздухом и рециркулирующим нитрозным газом:

1 — плазмотрон; 2 — закалочное устройство; 3 — воздухоподогреватель; 4 — воздух; 5 — котел-утилизатор; 6 — трубопровод для рециркулирующего нитрозного газа; 7 — нитрозный газ.

Таблица 18

Энергозатраты на 1 т связанного азота при закалке продуктов реакции воздухом и нитрозным газом

$T_1, ^\circ\text{K}$	Энергозатраты, квт · ч	$T_1, ^\circ\text{K}$	Энергозатраты, квт · ч
3160	22 660	3150	34 040
3030	21 660	3000	28 400
2820	18 860	2860	25 710
2570	15 900	2650	22 310
2340	8820	2240	12 810

оборудование, близко расположенные источники сырья (газ, уголь, жидкое топливо), большие капитальные затраты и т. д.

Плазменные установки получения связанного азота имеют преимущества перед аммиачными. Эти установки компактны, независимы от источников сырья (сырьем является воздух), процесс получения связанного азота является одностадийным. Вместе с тем следует учесть, что при плазменном методе возможно применение давлений, наложение высокочастотного разряда на электрическую дугу плазмотрона, что обеспечивает повышение концентрации NO в газе и снижение энергетических затрат; применение магнитогидродинамических генераторов для закалки газа и использование тепловой энергии газа для прямого превращения ее в электрическую и др.

Предварительные расчеты показывают, что общее уменьшение удельного расхода электроэнергии за счет ввода в схему магнитогидродинамического генератора при температуре газа в плазмотроне до 3300°K составит около 15%.

Весьма эффективным способом, который должен резко повысить эффективность получения окислов азота в плазменных струях, является совместное использование электрической и химической энергии. Это достигается вводом в плазмотрон природного или другого горючего газа, вследствие чего значительная часть энергии, необходимой для высокотемпературного подогрева воздуха, заменяется горючим газом. Снижение себестоимости связанного азота за счет совместного использования электрической и химической энергии может составить 20% и более.

Представляет интерес метод, запатентованный в США [72]. Метод является комбинацией плазменного и теплового методов связывания атмосферного азота.

В технологической схеме процесса, представленной на рис. 27, предусмотрена известная система рекуперации тепла горячих газов. Тепло циклически аккумулируется

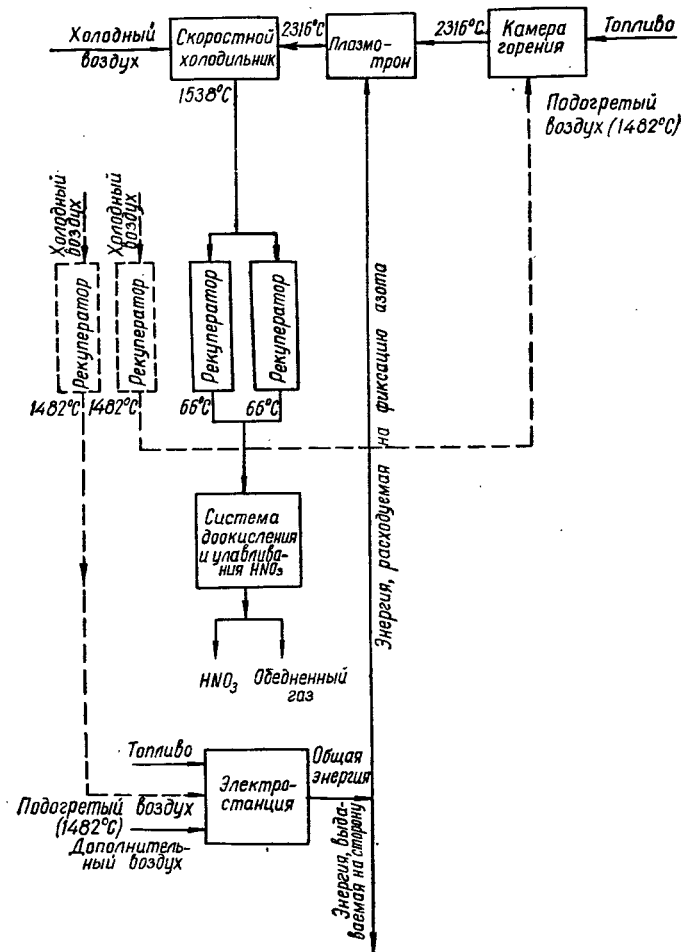


Рис. 27. Схема комбинированного метода получения связанного азота из воздуха.

и отдается огнеупорной насадке. На рисунке сплошными линиями показаны рекуператоры, которые принимают тепло от горячих газов; штриховыми — которые отдают

тепло. В камере горения сжигается топливо с предварительно подогретым воздухом; за счет этого температура газа повышается до $2000-3000^{\circ}\text{K}$, и протекает процесс синтеза окиси азота. Реакция образования окиси азота — эндотермическая, поэтому температура в камере сгорания топлива несколько снижается. Для компенсации этих потерь тепла продукты сгорания направляются в дуговую камеру плазмотрона, где дополнительно подогреваются до температуры, необходимой для реакции.

Закалка окиси азота осуществляется смешением продуктов сгорания с холодным воздухом с дальнейшим охлаждением газа в рекуператоре.

Дальнейшая переработка нитрозных газов обычная. Согласно технико-экономическим данным этого метода расход электроэнергии на производство одной тонны связанного азота плазменно-тепловым методом составляет около $2200 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ [72].

ГЛАВА IV

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА В ПЛАЗМЕ

В последние годы быстрыми темпами развивается производство ацетилена, что обусловлено резким увеличением потребления этого продукта в одной из ведущих областей современной химии — органическом синтезе. Так, в 1936 г. в химической технологии использовалось лишь 20% получаемого в мире ацетилена, в 1959 г. — около 60%, а в 1967 г. — 85%. В табл. 19 приведены данные по выработке ацетилена и продуктов на его основе в некоторых западноевропейских странах. Из этих данных видно, что в среднем ежегодное увеличение потребления ацетилена вплоть до 1975 г. составит не менее 3,4% [62].

В последние годы производство ацетилена базируется не на дорогостоящем карбиде кальция, а на природном газе и нефти, что значительно улучшило экономику производства ацетилена.

Последние достижения науки и техники позволили осуществить получение ацетилена термоокислительным пиролизом метана, а также в дуговых и плазменных реакторах.

В электродуговых и плазменных процессах для осуществления эндотермической реакции образования ацетилена используется тепло электрической дуги, причем в электродуговых процессах подача реагентов осуществляется непосредственно в разрядную зону. В этом случае реакционная зона является одновременно плазмотроном и реактором. В плазменных процессах углеводородное сырье подается в высокотемпературный поток теплоносителя вне зоны разряда. Этот вид устройства относится к плазмоструйным реакторам. В этом случае электроду-

Таблица 19
Производство и потребление некоторых нефтехимических продуктов, тыс., т/год в Западной Европе

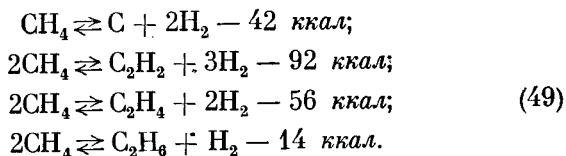
Продукт	Производство (1964 г.)							Итого	Общее потребление			Ежегодный прирост с 1954 по 1975 г., %
	Бени-люкс	Франция	ФРГ	Италия	Англия	Австрия	Испания		1964 г.	1970 г.	1975 г.	
Ацетилен	50	130	290	140	160	5	15	790	790	1040	1145	3,4
Этилен	70	190	580	234	400	—	—	1474	1474	2855	3860	9,2
Акрилаты	15	50	44	7	13	—	—	129	129	215	300	8,0
Акрилонитрил	—	10	10	20	—	—	—	40	110	245	325	10,4
Ацетальдегид	35	65	245	60	85	—	10	480	480	590	700	3,5
Бутадиенстирольные смолы	5	4	55	9	8	—	—	82	82	180	310	12,8
Ацетон	47	27	55	30	125	—	1	285	295	390	475	4,4
Поливинилацетат	12	30	44	35	22	—	4	147	147	230	275	5,9
Поливиниловый спирт	—	6	8	—	1,5	—	—	15,5	18,5	29,5	44,5	8,9
Полихлорвинил	43	208	314	220	188	10	17	1000	1000	2005	2380	8,2
Винилацетат	15	40	53	38	21	—	5	172	187	300	380	6,7
Хлорвинил	40	200	275	240	180	10	15	960	960	1920	2280	8,2

говая камера (плазмотрон) и реакционная (реактор) разделены. Закалочная камера во всех случаях выполняется отдельно.

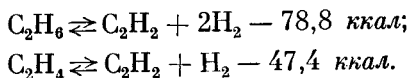
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Процесс диссоциации метана требует больших расходов энергии и может протекать лишь при высоких температурах. Независимо от метода подвода тепла равновесные концентрации ацетилена и других компонентов, получаемых при разложении углеводородов, являются функциями температуры.

Энергетические затраты на разложение метана характеризуются следующими уравнениями:



Такого же порядка энергия расходуется и в случае, если допустить возможность ступенчатого образования ацетилена — через этан и этилен по реакциям



Из вышеприведенных реакций видно, что для обеспечения максимальных выходов ацетилена необходимо подавить процесс разложения метана до углерода и водорода, что возможно при избыточном подводе количества энергии с последующей быстрой закалкой конечных продуктов.

Термодинамические основы процесса. Теплоты образования некоторых углеводородов, могущих служить сырьем для получения ацетилена, представлены на рис. 28 [23]. Приведенные данные представляют частное от деления теплоты образования вещества на число углеродных атомов исходных углеводородов.

Приближенные значения изменения свободной энергии образования углеводородов в зависимости от темпера-

туры представлены на рис. 29. Линия нулевого стандартного изобарного потенциала отмечена на рисунке значением $C + H_2$. Чем ниже при данной температуре значение ΔZ^0 , тем устойчивее углеводород.

Из анализа данных, приведенных на этом рисунке, можно сделать следующие выводы: 1) наиболее устойчивым углеводородом является метан, так как для него линия ΔZ^0 при всех температурах (до $1350^\circ C$) лежит

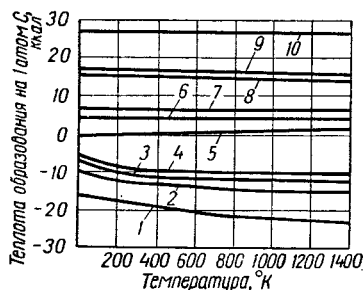


Рис. 28. Теплота образования некоторых углеводородов:

1 — CH_4 ; 2 — C_2H_6 ; 3 — $n - C_3H_8$; 4 — $n - C_4H_{10}$; 5 — C_5H_{12} ; 6 — C_6H_{14} ; 7 — C_7H_{16} ; 8 — C_8H_{18} ; 9 — C_9H_{20} ; 10 — $C_{10}H_{22}$.

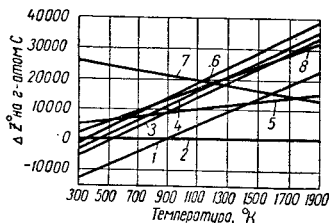
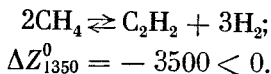


Рис. 29. Изменение свободной энергии некоторых углеводородов:

1 — CH_4 ; 2 — C_2H_6 ; 3 — C_3H_8 ; 4 — C_4H_{10} ; 5 — C_5H_{12} ; 6 — C_6H_{14} ; 7 — C_7H_{16} ; 8 — C_8H_{18} .

ниже прямых, характеризующих все другие углеводороды; 2) устойчивость всех углеводородов, за исключением ацетилена, падает с повышением температуры; при температуре выше $850^\circ C$ ни один из углеводородов не является термодинамически устойчивым относительно углерода и водорода; устойчивость ацетилена с повышением температуры увеличивается; 3) превращение метана в ацетилен возможно при температуре выше $1300-1350^\circ C$.



Отсюда следует, что тепловая энергия, затрачиваемая на термическое разложение углеводородов, должна подводиться при достаточно высоких температурах. Температура, соответствующая точке пересечения кривых ΔZ^0 , является температурой, равной устойчивости. Требуемая для образования ацетилена температура снижается с увеличением молекулярного веса исходного углеводорода.

По величине ΔZ^0 может быть рассчитана константа равновесия (K_p) реакции согласно уравнению:

$$-\Delta Z^0 = RT \ln K_p = 4,575T \lg K_p.$$

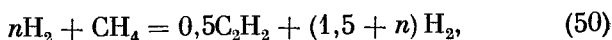
Зная константу равновесия, можно легко определить равновесные выходы продуктов реакции.

Связь константы равновесия со степенью превращения метана в ацетилен характеризуется следующим уравнением:

$$K_p = \frac{C_{C_2H_2} C_{H_2}^2}{C_{CH_4}^2} = \frac{x^2}{1 - x^2},$$

где $C_{C_2H_2}$; C_{H_2} и C_{CH_4} — концентрации соответствующих компонентов в момент превращения метана в ацетилен при достижении равновесия.

В случае получения ацетилена из метана в водородной плазме (где водород выполняет роль теплоносителя и является инертным разбавителем) процесс протекает по уравнению



где n — число молей водородной плазмы, приходящейся на моль перерабатываемого метана.

Суммарное число молей компонентов смеси до реакции $n + 1$, а после реакции при достижении равновесия

$$1 - x + n + 0,5x + 1,5x = 1 + n + x.$$

Константу равновесия реакции (50) можно выразить через степень превращения метана в ацетилен:

$$K_p = \frac{C_{C_2H_2}^{0,5} C_{H_2}^{1,5} C_{H_2}^n}{C_{CH_4} C_{H_2}^n} \left(\frac{P}{1 + n + x} \right)^{\Delta n} = \frac{x^{0,5} x^{1,5}}{(1 - x)(1 + n + x)} =$$

$$= \frac{x^2}{1 + n - nx - x^2},$$

где $P = 1 \text{ ат}$ — давление в системе; $\Delta n = 1$ — разность между количеством молей продуктов реакции и количеством молей исходных продуктов.

Зависимость константы равновесия некоторых реакций образования ацетилена от температуры приведена в табл. 20.

Степень превращения метана в ацетилен (по реакции 49) в момент равновесия в зависимости от температуры

Таблица 20

Зависимость константы равновесия (K_p) от температуры
($P = 1 \text{ ат}$)

T, °K	lg K_p		T, °K	lg K_p	
	$2C + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2$	$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$		$2C + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2$	$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$
500	-20,899	-27,905	2400	-2,186	5,146
1000	-8,993	-7,030	2600	-1,824	—
1200	-7,025	-3,474	2800	-1,515	6,693
1400	-5,637	-0,888	3000	-1,260	7,181
1600	-4,594	-0,981	3500	-0,741	—
1800	-3,763	2,504	4000	-0,368	—
2000	-3,142	3,645	4500	-0,087	—
2200	-2,613	4,620	5000	0,436	—

и давления характеризуется данными, приведенными в табл. 21 [98].

Таблица 21

Процент превращения метана в ацетилен

T, °K	P = 0,1 ат	P = 1 ат	T, °K	P = 0,1 ат	P = 1 ат
5000	0,00	0,00	2000	99,90	99,03
1000	4,84	1,58	2300	99,968	99,68
1200	35,2	11,80	2400	99,987	99,87
1400	85,45	46,20	2600	99,994	99,963
1600	97,97	84,00	2800	99,997	99,971
1800	99,66	96,54	3000	99,998	99,983

Как видно из данных табл. 21, уже при температуре 1800°K и $P = 1 \text{ ат}$ метан почти полностью превращается в ацетилен.

На рис. 30 представлен состав равновесной газовой смеси в зависимости от температуры при пиролизе метана и этана до этилена и ацетилена. Из рисунка следует, что при температуре выше 1600°K возможно достижение максимальной концентрации ацетилена до 25%. На практике эта величина не может быть достигнута вследствие одновременного протекания нескольких параллельных и последовательных реакций.

Протекание побочных реакций вызывает смещение равновесия и снижение выхода ацетилена.

Расчет состояния равновесия этой сложной системы описан в нескольких работах [25, 106, 107, 110]. В работе Даффа и Бауера [110] произведена термодинамическая оценка системы С и Н для соотношений $\frac{C}{H} = \frac{1}{10}$;

$\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}$; 1; 2; 3 в интервале температур 500—5000° К для давлений 0,1; 1,0 и 10 ат.

Несколько позже аналогичный термодинамический расчет и экспериментальное исследование равновесия системы, содержащей углерод и водород или метан при температурах 2000—6000° К, давлении 1 ат и отношении $\frac{C}{H_2} = 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0$ был произведен Баддуром и Блэнчетом [106]. В расчете основное внима-

ние уделено равновесию в гомогенной области, т. е. при температуре выше точки сублимации графита.

Авторы для гетерогенной области учитывали протекание следующих реакций:

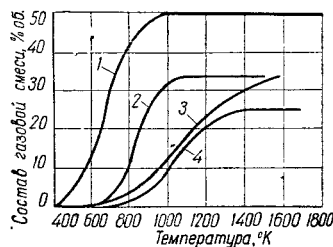
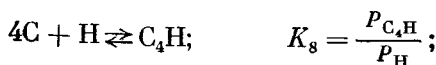
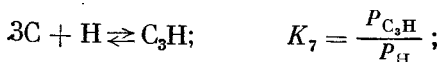
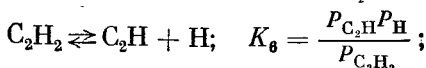
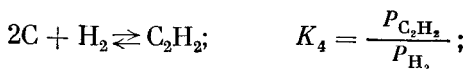


Рис. 30. Зависимость состава равновесной газовой смеси от температуры при пиролизе этана до этилена (1) и до ацетилена (2) и метана до этилена (3) и до ацетилена (4).

$$2C_2H \rightleftharpoons C_4H_2; \quad K_9 = \frac{P_{C_4H_2}}{P_{C_2H}^2}.$$

Для гомогенной области была принята следующая система уравнений:

$$H_2 \rightleftharpoons 2H; \quad K_5 = \frac{P_H^2}{P_{H_2}};$$

$$C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H + H; \quad K_6 = \frac{P_{C_2H}P_H}{P_{C_2H_2}};$$

$$2C_2H \rightleftharpoons C_4H_2; \quad K_9 = \frac{P_{C_4H_2}}{P_{C_2H}^2};$$

$$C_3 \rightleftharpoons C_2 + C_1; \quad K_{10} = \frac{P_{C_2}P_{C_1}}{P_{C_3}};$$

$$C_2 \rightleftharpoons 2C_1; \quad K_{11} = \frac{P_{C_1}}{P_{C_2}};$$

$$C_2 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2; \quad K_{12} = \frac{P_{C_2H_2}}{P_{C_2}P_{H_2}};$$

$$C_3 + H \rightleftharpoons C_3H; \quad K_{13} = \frac{P_{C_3H}}{P_{C_3}P_H};$$

$$C_2 + 2C_1 + H \rightleftharpoons C_4H; \quad K_{14} = \frac{P_{C_4H}}{P_{C_2}P_H P_{C_1}^2};$$

$$C_1 + H \rightleftharpoons CH; \quad K_{15} = \frac{P_{CH}}{P_{C_1}P_H};$$

$$C_1 + 2H \rightleftharpoons CH_2; \quad K_{16} = \frac{P_{CH_2}}{P_{C_1}P_H^2}.$$

При расчете концентраций C_2H_2 , получаемых при закалке, авторы предполагали, что количества C_2H_2 , H_2 и C_4H_2 остаются неизменными; C_2H и H рекомбинируют, образуя ацетилен, избыток атомов H рекомбинирует с образованием H_2 , а радикалы C_3H , C_4H , CH , CH_2 , C_1 , C_2 и C_3 образуют твердый углерод и молекулярный водород. Результаты расчета для давления 1 ат и для различных соотношений C и H представлены на рис. 31.

Из приведенных данных следует, что максимальные концентрации ацетилена лежат в гомогенной области при 4000—4500° К. С увеличением молярной доли углерода в смеси содержание ацетилена в системе растёт. Варьируя отношения С и Н₂, можно получить концентрации ацетилена до 40—45% об. Температура сублимации углерода (Т_с) возрастает при увеличении соотношения С и Н₂. При экспериментальном исследовании системы углерод — водород на электродуговом реакторе с расходуемым графитовым анодом авторам работы [106] удалось получить продукты с максимальным содержанием ацетилена 26% об.

Гуляев Г. В. и Полак Л. С. в работе [25] приводят данные термодинамического расчета состава продуктов разложения метана для соотношения $\frac{C}{H} = \frac{1}{4}$

и $\frac{1}{5}$ в интервале температур 1400—4000° К и атмосферном давлении. Причем, расчет произведен для определения как равновесного, так и квазиравновесного состава системы с учетом того, что весь углерод находится в газообразном состоянии.

В табл. 22 представлены равновесные парциальные давления продуктов разложения метана для соотношения $\frac{C}{H} = \frac{1}{4}$, а в табл. 23 и 24 приведены результаты расчетов

квазиравновесных составов для соотношений $\frac{C}{H} = \frac{1}{4}$ и $\frac{1}{5}$.

По данным этих же авторов минимальным энергетическим затратам (8,6 квт · ч на 1 м³ С₂Н₂) соответствуют температуры 1600—2000° К, при которых может быть достигнуто превращение метана в ацетилен до 70—90%.

Теоретические данные по энергозатратам на образование ацетилена из различных углеводородов авторов работы [130] приведены в табл. 25.

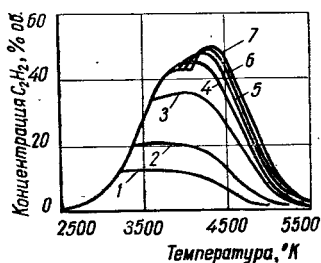


Рис. 31. Зависимость концентрации ацетилена от температуры при различных соотношениях между С и Н (давление — 1 ат):

1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 1,25; 4 — 2,5; 5 — 3,75; 6 — 5,0; 7 — 7,5.

Таблица 22

Равновесные парциальные давления (атм) продуктов разложения метана

Компонент	Температура, °К					
	3000	3300	3400	3500	3700	4000
H	$1,38 \cdot 10^{-1}$	$2,71 \cdot 10^{-1}$	$3,23 \cdot 10^{-1}$	$3,82 \cdot 10^{-1}$	$5,12 \cdot 10^{-1}$	$6,72 \cdot 10^{-1}$
H ₂	$7,76 \cdot 10^{-1}$	$5,56 \cdot 10^{-1}$	$4,80 \cdot 10^{-1}$	$4,30 \cdot 10^{-1}$	$3,22 \cdot 10^{-1}$	$1,81 \cdot 10^{-1}$
C ₂ H ₂	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$1,14 \cdot 10^{-1}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
C ₂ H	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$
CH ₃	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
CH ₂	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
CH	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
C ₃	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
C ₂	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
C	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$

Таблица 23

Квазиравновесные парциальные давления (*ат*) газообразных
продуктов разложения метана для исходной смеси
метан — водород

с соотношением $\frac{C}{H} = \frac{1}{4}$

Компонент	Температура, °К			
	1400	1600	2000	3000
C	$9,50 \cdot 10^{-17}$	$6,30 \cdot 10^{-14}$	$5,67 \cdot 10^{-10}$	$7,25 \cdot 10^{-5}$
H	$3,47 \cdot 10^{-6}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-1}$
H ₂	$5,11 \cdot 10^{-1}$	$6,90 \cdot 10^{-1}$	$7,55 \cdot 10^{-1}$	$6,83 \cdot 10^{-1}$
CH	—	—	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
CH ₂	—	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
CH ₃	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
CH ₄	$3,02 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
C ₂ H ₂	$1,43 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,27 \cdot 10^{-1}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$
C ₂ H ₄	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
C ₃ H	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
C ₄ H	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
C ₄ H ₂	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Кинетика термической диссоциации углеводородов. Исследование кинетики термического разложения углеводородов включает определение мгновенного состава продуктов пиролиза и скорости процесса.

Первичные реакции распада газообразных углеводородов могут протекать в двух направлениях — с отщеплением водорода (дегидрогенизация) и с разрывом связи между углеродными атомами с образованием первичных продуктов пиролиза с меньшим молекулярным весом.

Пиролиз метана до ацетилена может проходить через образование метиловых (CH₃), метиленовых (CH₂) и метиновых (CH) радикалов.

Таблица 24

Квазиравновесные парциальные давления (*ат*) газообразных продуктов разложения метана для исходной смеси метан — водород

с соотношением $\frac{C}{H} = \frac{1}{5}$

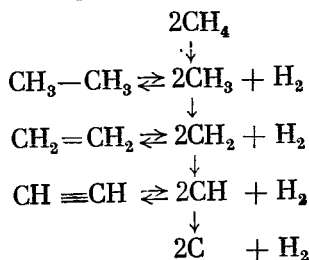
Компонент	Температура, °K			
	1500	1600	1800	2000
C	$2,50 \cdot 10^{-15}$	$5,31 \cdot 10^{-14}$	$8,85 \cdot 10^{-12}$	$4,96 \cdot 10^{-10}$
H	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$
H ₂	$6,90 \cdot 10^{-1}$	$7,40 \cdot 10^{-1}$	$7,95 \cdot 10^{-1}$	$8,05 \cdot 10^{-1}$
CH ₂	—	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
CH ₃	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
CH ₄	$1,55 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
C ₂ H	—	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
C ₂ H ₂	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$1,58 \cdot 10^{-1}$	$1,83 \cdot 10^{-1}$	$1,84 \cdot 10^{-1}$
C ₂ H ₄	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$
C ₃ H	—	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
C ₄ H	—	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
C ₄ H ₂	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Таблица 25

Теоретические расходы энергии на конверсию углеводородов в ацетилен

Углеводород	Теплота реакции при 25°, ккал	Изменение свободной энергии при T° K, ккал	Температура реакции T° C	Теплосодержание H _T - H ₂₅ , ккал	Требуемая энергия на образование ацетилена	
					ккал/моль	квт.ч/кг
Метан	90	95,4—0,064 T	1470	54,4	144,4	6,45
Этан	74,4	78,2—0,0638 T	1160	34,5	108,9	4,86
Пропан	70,7	73,7—0,0635 T	1090	29,6	100,3	4,48
н-Бутан	69,1	71,8—0,0635 T	1040	27,3	96,4	4,31
н-Гексан	67,5	69,7—0,0635 T	1010	25,0	92,5	4,13
н-Декан	66,1	68,0—0,0635 T	980	23,4	89,5	4,00
Этилен	41,7	43,9—0,0316 T	1680	38,8	80,5	3,59

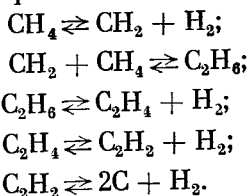
По мнению Стэнли и Нэша [137], процесс образования ацетилена из метана протекает по следующей схеме:



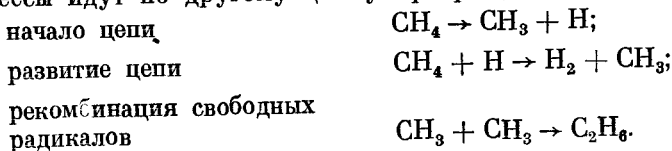
По мнению Миллера [130], образование ацетилена происходит через радикал C_2H :



В 1932 г. Кассель [121] высказал предположение, что механизм реакции термического разложения метана при высоких температурах с образованием ацетилена имеет ступенчатый характер:



Однако, В. Н. Кондратьев [55] считает, что первичные процессы идут по другому циклу превращений:



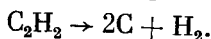
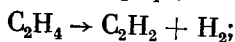
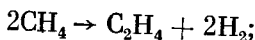
Г. И. Козлов и Н. Кнорре [122] на основании экспериментальных данных предположили ряд уравнений для расчета констант скоростей вышеприведенных реакций. Эти уравнения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= -\frac{d[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]dt} = 4,5 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{91\,000}{RT}\right), \text{ сек}^{-1}; \\
 k_2 &= -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_2\text{H}_6]dt} = 9 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{69\,000}{RT}\right), \text{ сек}^{-1}; \quad (51)
 \end{aligned}$$

$$k_3 = - \frac{d[C_2H_4]}{[C_2H_4] dt} = 2,57 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{40\,000}{RT}\right), \text{ сек}^{-1};$$

$$k_4 = - \frac{d[C_2H_2]}{[C_2H_2] dt} = 1,7 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{30\,000}{RT}\right), \text{ сек}^{-1}.$$

Константа скорости разложения этана выше константы скорости разложения метана, поэтому этан не может накапливаться в системе и реакцию можно описать упрощенной схемой [25]:



Исключая из рассмотрения процесс образования и разложения этана, авторы работы [25] приводят систему кинетических уравнений в следующем виде:

$$\frac{d[CH_4]}{d\tau} = -k_1[CH_4]; \quad (52)$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = \frac{1}{2}k[CH_4] - k_3[C_2H_4]; \quad (53)$$

$$\frac{d[C_2H_2]}{d\tau} = k_3[C_2H_4] - k_4[C_2H_2]; \quad (54)$$

$$\frac{d[C]}{d\tau} = 2k_4[C_2H_2]; \quad (55)$$

$$\frac{d[H_2]}{d\tau} = k_1[CH_4] + k_3[C_2H_4] + k_4[C_2H_2], \quad (56)$$

где $[CH_4]$, $[C_2H_4]$, $[C_2H_2]$, $[H_2]$ — количество соответствующих веществ, *моль*.

Результаты решений этих уравнений для различных условий приведены в табл. 26 [25].

Данные, приведенные в табл. 26, хорошо согласуются с опытными данными. Это свидетельствует о том, что система уравнений (52—56) с достаточным приближением характеризует кинетику процесса термического разложения метана. Максимальные концентрации этилена в газе, приведенные в табл. 28, возможны в том случае, когда скорость снижения температуры в зоне закалки составляет не менее 10^6 град/сек.

Такая скорость закалки может быть достигнута при распылении достаточного количества воды в потоке вы-

Таблица 26

Данные по образованию максимального количества ацетилена при термическом разложении 1 моля метана

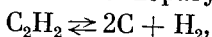
Начальные условия		Удельная энергия, ккал/моль C_2H_2	Время реакции, соответствующее максимальной концентрации C_2H_2 , сек	Температура реакции, °K	Максимальная концентрация ацетилена, % об.	Распределение углерода в реакции, % вес.			
H_2 , моль	T °K					CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C
0	3700	70	$1,5 \cdot 10^{-4}$	1800	21,2	0	5,5	83,5	11
0	3400	62,6	$5 \cdot 10^{-4}$	1650	19,0	5,5	10,5	72	12
0	3000	53	$1 \cdot 10^{-3}$	1600	16,7	25	5,5	57,5	12
0	293	62,6	$8 \cdot 10^{-4}$	1650	19,2	7	4	74	15
0,5	3000	63	$5 \cdot 10^{-4}$	1650	15,1	7,5	7,5	72	13

сокотемпературного газа непосредственно на выходе его из реакционной зоны.

Влияние разбавителей на степень превращения метана в ацетилен. Из термодинамической оценки процесса получения ацетилена из углеродов следует, что с понижением давления в системе выход ацетилена повышается. Создание вакуума можно заменить снижением парциального давления метана путем разбавления его инертными газами, медленно реагирующими с углеводородами при температурах пиролиза, что более удобно в производственных условиях. С понижением парциального давления метана в оптимальных условиях повышается выход ацетилена в пересчете на использованный метан, хотя общая концентрация ацетилена в полученных газах понижается вследствие их разбавления. Другой целью разбавления газа является уменьшение или полное предотвращение отложения углерода в аппаратуре.

В качестве разбавителя могут быть использованы аргон, водород, пары воды, двуокись углерода. Наиболее перспективным разбавителем является водород, так как применение его дает возможность осуществить замкнутую циркуляционную систему. При применении в качестве разбавителя и теплоносителя водяного пара расход электроэнергии на единицу продукта возрастает примерно на 30% по сравнению с применением водородной плазмы.

Водород не является инертным разбавителем, он снижает скорость разложения метана. В связи с этим для достижения необходимой степени превращения метана, разбавленного водородом, требуется более высокая температура, чем для чистого метана [24]. Водород, образующийся в процессе пиролиза, действует аналогично водороду, вводимому с метаном. Кроме того, роль дополнительно введенного водорода сводится к изменению существующего при высокой температуре равновесия:



которое смещается влево, увеличивая выход C_2H_2 . Эти доводы подтверждаются опытными данными. Если через обычную угольную дугу пропускать чистый метан, выход ацетилена составляет 25—32% в пересчете на разложенный метан. При разбавлении метана водородом в отношении 1 : 2 выход ацетилена в пересчете на метан достигает 68%.

Из сказанного выше следует, что процесс получения ацетилена из метана в плазме можно осуществить, применяя чистую водородную плазму или разбавляя метан водородом перед входом в электрическую дугу. Сущность первого способа заключается в следующем. В плазмотроне (в дуговой области) вырабатывается водородная плазма-теплоноситель со среднemasсовой температурой 4000—5000° К. В поток низкотемпературной плазмы вводится углеводород. За счет равномерного распределения температуры и наличия разбавителя достигается высокая степень превращения метана в ацетилен.

В области температур 3000—4500° С теплосодержание водорода резко возрастает вследствие диссоциации молекулярного водорода, сопровождающейся поглощением 102,48 ккал тепла. В этих условиях степень диссоциации (% об.) водорода в зависимости от температуры приведена ниже.

Температура, °К	Степень диссоциации, % об.
2500	1,136
3000	8,390
3500	29,800
4000	64,200
5000	98,800

Во втором случае крекинг метана, предварительно разбавленного водородом, осуществляется непосредственно в электрической дуге плазмотрона. При этом большое

значение имеет расположение дуги в реакционном канале. Малая эффективность реактора с осевой схемой расположения дуги объясняется недостаточно эффективным тепло- и массообменом между электрической дугой и газовым потоком, а также значительной неравномерностью температур по каналу дуги в осевом и радиальном направлениях. Это вызывает побочные реакции с выделением сажи. При осуществлении процесса на коаксиальном плазмотроне газовая смесь полностью проходит через плазму электрической дуги, в результате чего значительно улучшаются условия тепло- и массообмена и достигается равномерное распределение температур в зоне реакции. В таком плазмотроне при разбавлении углеводородов водородом, увеличивается степень превращения метана в ацетилен.

Закалка продуктов пиролиза. Ацетилен является промежуточным продуктом в процессе пиролиза метана или других углеводородов. Для замораживания процесса на стадии получения ацетилена существенна не только скорость закалки, но и начало снижения температуры. Например, задержка закалки на $2 \cdot 10^{-3}$ сек приводит к снижению концентрации ацетилена с 15,5 до 10%.

Для закалки продуктов реакции необходима большая скорость охлаждения для того, чтобы перевести систему в устойчивую для ацетилена область температур порядка 200°C . При медленном снижении температуры газовой смеси происходит разложение ацетилена до водорода и сажи, особенно в области температур $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$. В интервале температур $600\text{--}1000^{\circ}\text{C}$, наряду с реакцией разложения ацетилена, происходит его полимеризация. При температурах ниже 600°C ацетилен интенсивно полимеризуется с образованием жидких и твердых веществ.

Необходимая скорость охлаждения системы, в основном, зависит от температуры процесса. Закалка продуктов пиролиза осуществляется в относительно небольшом объеме, поэтому на процесс закалки большое влияние также оказывают гидродинамические факторы. Интенсивное перемешивание потоков и резкое равномерное снижение температуры продуктов реакции по сечению канала увеличивают выход ацетилена.

При получении ацетилена из углеводородов плазменным методом могут быть использованы следующие методы закалки.

Закалка в теплообменнике часто используется на установках лабораторного типа. Кроме того, этот метод эффективен при изучении пространственного распределения концентраций ацетилена в реакторе методом зондирования — отбор проб газа из различных зон реактора. Метод достаточно прост и эффективен, но может быть применен для охлаждения небольших количеств газа.

Закалка в реакторе с кипящим слоем твердых частиц достаточно эффективна для любых количеств газа, но применение этого метода ограничено из-за сложности его реализации и невозможности применения для ряда систем.

Закалка охлаждающей жидкостью получила наиболее широкое распространение. В качестве охлаждающей жидкости может быть использована вода или жидкие углеводороды, причем закалке жидкими углеводородами следует отдать предпочтение. В этом случае образуется этилен и дополнительное количество ацетилена из закалочной среды, более эффективно используется тепло плазмы. При применении жидких углеводородов за счет одновременного протекания эндотермических реакций и за счет процесса испарения достигается также более эффективное охлаждение.

Самой экономичной следует считать комбинированную закалку, состоящую из двух стадий. В первой стадии для охлаждения используются жидкие углеводороды с молекулярным весом 16—150, при этом процесс закалки (время охлаждения плазменной струи до 1000°K составляет $(1 \div 4) 10^{-4}$ сек) сопровождается образованием ацетилена и этилена.

Дальнейшее охлаждение газа во второй стадии осуществляется за счет впрыска воды в закалочную зону. При этом продукты охлаждаются до $250\text{—}300^{\circ}\text{K}$ за $(1 \div 3) 10^{-3}$ сек.

Эффективность закалки распыливанием жидкости в значительной мере зависит от ряда гидродинамических факторов и от степени дробления жидкости. При распылении жидкости в закалочной зоне существует оптимальная величина среднего диаметра капли. С уменьшением диаметра капель увеличивается поверхность испарения, что способствует улучшению закалки. Однако при умень-

шении диаметра капли уменьшается ее кинетическая энергия и капля не достигает центра газового потока, выходящего из реакционного канала. В этом случае в центральной части струи газа охлаждение протекает недостаточно эффективно.

Для закалки возможно применение как горячей, так и холодной воды. Воду из закалочной камеры следует выводить при температуре порядка 80°C во избежание больших потерь ацетилена и загрязнения им атмосферы. Зависимость растворимости ацетилена в воде от температуры характеризуется следующими цифрами:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Растворимость, $\text{нм}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ат}$
10	1,31
20	1,03
30	0,84
40	0,72
50	0,6
60	0,5
70	0,45
80	0,40
90	0,35

Рекуперация тепла. Весьма важным вопросом технологии плазменного метода получения ацетилена из метана является использование тепла горячих газов, теплосодержание которых достигает до 60% от общего количества тепла, расходуемого на процесс. До сих пор не найдено достаточно эффективных и экономичных методов, в которых бы совмещались процесс закалки продуктов пиролиза углеводородов с одновременной рекуперацией энергии. Использование котлов-утилизаторов не представляется возможным из-за низкой скорости охлаждения газовой смеси, кроме того, отложения углерода и смол на теплообменной поверхности котла ухудшают процесс теплопередачи. Последнее также затрудняет использование регенераторов с высокотемпературной насадкой типа гальки, карбида кремния и др. Применение насадочных регенераторов возможно в сочетании с циклом сжигания углерода, осевшего на поверхности теплообмена.

Теоретически возможно сочетание рекуперации энергии продуктов пиролиза с быстрой закалкой путем адiabатического расширения в газовой турбине. Однако, сочетание низких давлений газовой смеси и высоких температур в значительной степени затрудняет практическую реализацию этого метода.

Наиболее экономически целесообразным следует считать сочетание процесса закалки с протеканием эндотермических реакций. Практически этот метод осуществляется охлаждением газовой смеси до 900°C путем впрыска жидких углеводородов. При этом выход ацетилена (в случае впрыска бензина) увеличивается на 27—30% вес., одновременно в газе увеличивается содержание водорода.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Впервые ацетилен был получен Дэви в 1836 г. Однако, свое название он получил лишь в 1860 г. после работ Бертелло, предложившего электродуговой способ получения ацетилена из углерода и водорода. Вскоре опыты были надолго прекращены и возобновились лишь в 1920—1928 гг.

В 1940 г. фирма «Хюльс» [115] построила промышленную установку для производства ацетилена из углеводородного сырья в дуге постоянного тока. В 1961 г. производительность этой установки достигла 100 000 *т* ацетилена в год. Наряду с ацетиленом вырабатывается 55 000 *т* этилена, 30 000 *т* водорода и 29 000 *т* сажи. Общая мощность электродуговых реакторов завода фирмы «Хюльс» составляет 180 *Мвт*. Получение ацетилена осуществляется в электродуговом осевом плазмотроне мощностью в 200 *квт* и силой тока 1150 *а*, коэффициент полезного действия составляет 75%, в реакторе «Хюльс» применена вихревая стабилизация электрической дуги.

Срок службы медного анода — 150 ч, катода — 800 ч. Среднемассовая температура в зоне реакции составляет 1500°C . Закалка продуктов пиролиза — двухступенчатая: от 1500 до 1000°C охлаждение производится углеводородами C_2 — C_4 , дальнейшее понижение температуры газа до 200°C осуществляется водой.

Некоторые показатели процесса «Хюльс» приведены в табл. 27.

Затраты электроэнергии составляют 13,2 *квт · ч* на 1 *кг* C_2H_2 , включая 2,9 *квт · ч*, расходуемые в процессе выделения ацетилена из крекинг-газа. На 1 *кг* ацетилена дополнительно вырабатывается 0,495 *кг* C_2H_4 ; 0,29 *кг* сажи; 0,25 *кг* H_2 и 0,15 *кг* нефтяных остатков. Остальные

Таблица 27

Состав крекинг-газа по методу фирмы «Хюльс».

Углеводород	Закалка водой		Закалка углеводородами	
	Состав сырья, %	Состав крекинг-газа, %	Состав сырья, %	Состав крекинг-газа, %
Метан	92,3	16,3	53,4	17,0
Этан	1,4	0,04	10,2	1,2
Этилен	—	0,9	1,7	7,1
Ацетилен	—	14,5	1,2	15,9
Пропан	0,5	0,03	7,9	0,8
Пропилен	—	0,02	2,3	0,9
н-Бутан	0,4	—	12,5	2,1
Бутадиен	—	0,01	0,4	0,3
Винилацетилен	—	0,1	0,7	0,5
Диацетилен	—	0,6	0,8	0,5
Бензол	—	0,3	0,4	0,4
Толуол	—	0,02	—	0,1
Водород	—	63,4	2,8	50,1
Оксись углерода	—	0,6	0,8	0,7
Азот	5,4	2,7	2,7	0,8

побочные продукты электрокрекинга рециркулируют в системе.

В 1963 г. компанией «Дюпон» была пущена электродуговая установка для конверсии углеводородного сырья в ацетилен, производительностью около 20 тыс. t C_2H_2 в год [130]. В установке применен плазмотрон с расходуемым графитовым катодом и цилиндрическим водоохлаждаемым медным анодом. Для вращения дуги со скоростью 8000 об/мин используется магнитное поле. Питание осуществляется постоянным током 1000 а при напряжении 335 в. Производительность реактора — 54 кг метана в час. Содержание ацетилена в продуктах реакции достигает 18%. На производство 1 кг ацетилена расходуется 10,6 кВт · ч (без расхода энергии на выделение ацетилена).

В 1964 г. появилось сообщение о применении фирмой «Дюпон» новых реакторов для процесса получения ацетилена электродуговым способом. Новые реакторы — плазмотроны коаксиального типа с магнитной стабилизацией электрической дуги. Среднемассовая температура в зоне реакции составляет около 1500° С. Закалка продуктов реакции двухступенчатая. Основными преимуществами этого процесса являются высокий выход ацетилена и

образование незначительных количеств побочных продуктов. В связи с этим расход исходного сырья относительно невелик, а оборудование завода негромоздко.

Степень конверсии метана в ацетилен достигает 80%, концентрация ацетилена в продуктах реакции 21—22% об., а CO — 0,3—0,5% об. В связи с низким содержанием побочных продуктов на заводе отсутствует секция извлечения их из продуктов реакции разложения метана.

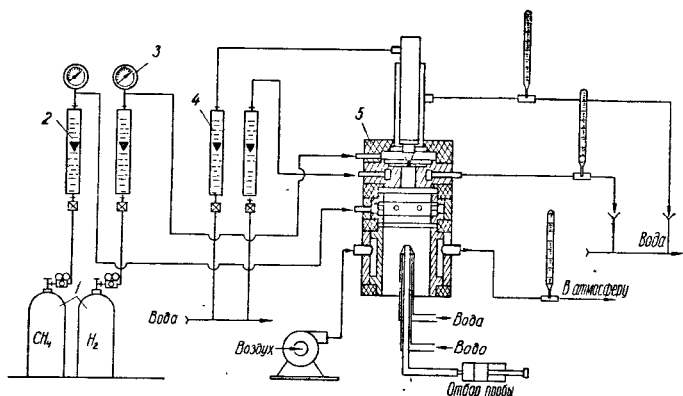


Рис. 32. Схема установки.

При применении в качестве сырья метана, расход электроэнергии на производство ацетилена составляет 12,5—15,5 *квт · ч* на 1 кг ацетилена.

Кроме электродуговых методов получения ацетилена из углеводородов, следует отметить плазменный метод.

Большой интерес представляет работа Лайтнера и Стоукса [124], в которой показана возможность конверсии 80% метана в ацетилен в плазменной струе аргона. Андерсон [73] вводил метан в плазменную струю водорода; полученный при этом газ содержал 13,3% ацетилена, 79% метана превращалось в ацетилен при общей конверсии 90%. Энергозатраты составляли 10—11 *квт · ч* на 1 кг ацетилена. Баддур и Блэнчет [106] в дуге высокой интенсивности изучали взаимодействие паров углерода с водородом и метаном. Полученное при этом содержание ацетилена составляло 26%. 80% углерода терялось вследствие его конденсации на стенках реактора.

В работах Г. В. Гуляева, Л. С. Полака [25] описан процесс получения ацетилена из метана в аргоновой и во-

дородной плазмах. При пиролизе метана в водородной плазме степень его превращения в ацетилен составляла 76%, концентрация ацетилена в продуктах реакции достигала 15,5% об. при расходе электроэнергии 10,2—10,7 *квт · ч* на 1 *м³* ацетилена.

Ниже приведены некоторые экспериментальные данные, полученные авторами [22].

Схема опытной установки получения ацетилена из природного газа (рис. 32)*.

Исходные газы (водород и метан) поступали в плазмотрон 5 из соответствующих баллонов 1.

Для определения расхода и давления газов перед подачей их в плазмотрон были установлены ротаметры 2 и манометры 3. Подача воды на охлаждение катода и анода осуществлялась из коллектора воды. Расход воды измерялся так же ротаметрами 4, а температура воды до и после охлаждения — термометрами. Регулирование расхода воды производилось вентилями.

Реакционная зона охлаждалась снаружи воздухом, подаваемым воздуходувкой.

Электрическая схема установки (рис. 33). Питание плазмотрона постоянным током осуществлялось генераторами постоянного тока, включенными последовательно. Установка была оборудована генератором 2 типа ПН-550 мощностью 50 *квт* с номинальным напряжением 230 *в* и током 218 *а*. Возбуждение шунтовой обмотки — независимое, питание обмотки возбуждения осуществлялось с помощью выпрямителя ВСА-4 (1) и регулировалось ЛАТРом.

В качестве второго последовательно включенного источника питания использовался генератор ПСО-500 мощностью 20 *квт* с номинальным напряжением 40 *в* и током 500 *а*. Ток и напряжение в цепи генератор — плазмотрон измерялись амперметрами (самопишущим и показывающим) и вольтметрами. Зажигание дуги плазмотрона производилось искровым генератором ИГ-2 б с пробивным напряжением до 10 *кв*.

Для стабилизации газового потока и уменьшения эрозии электродов производилось вращение анодного пятна электрической дуги по поверхности сопла постоянным

* В проведении экспериментальных работ принимали участие М. Н. Полторацкий и И. С. Володин.

магнитным полем, создаваемым специальным соленоидом 7. Питание катушки постоянным током осуществлялось от сети через селеновый выпрямитель 8. Магнитное поле составляло 800 гаусс.

Для защиты генераторов и приборов от высокого напряжения при пуске плазмотрона в цепи генератор — плазмотрон были установлены емкостные дроссели 4 и конденсатор 3. Защита искрового генератора от тока источников питания осуществлялась с помощью конденсатора 5.

Плазмотрон. Эксперименты проводились на плазмотроне постоянного тока, схема которого представлена на рис. 34. Плазмотрон состоял из вольфрамового стержневого катода, впаянного в медный держатель, анода, выполненного в виде цилиндрического сопла из меди. Катод и анод охлаждались водой. Электроды изолировались асбоцементной вставкой. Межэлектродный промежуток регулировался осевым перемещением катода.

Под анодом располагалась реакционная (смесительная) зона. Плазмообразующий газ (водород) через распределитель вводился в пространство между катодом и анодом, где, проходя через электрическую дугу, нагревался до 3000 — 5000° К. В смесительной камере водород смешивался с метаном, ввод которого осуществлялся через кольцо с радиальными отверстиями малого диаметра. В зависимости от температуры водородной плазмы и соотношения смешиваемых H_2 и CH_4 температура в зоне реакции колебалась от 1000° до 4000° К.

Отобранные пробы газа анализировались хроматографическим методом.

Зависимость степени конверсии метана в ацетилен от температуры.

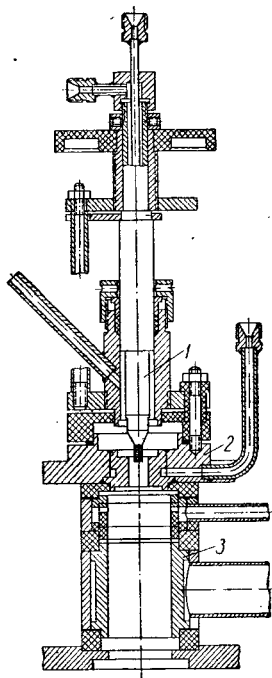


Рис. 34. Плазмотрон:

1 — катод; 2 — анод; 3 — реакционная камера.

В процессе исследований температура пиролиза метана регулировалась соответствующим изменением температуры водородной плазмы. При этом соотношение между метаном и водородом поддерживалось равным 2.

Оптимальная температура реакции пиролиза метана при соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 2$ соответствует температуре водородной плазмы, равной 4450°K . При этой температуре выход ацетилена равен 15,45% при общей степени превращения метана 85% и степени превращения метана в ацетилен 71,5%. При этом затраты электроэнергии на $1 \text{ м}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$ составляют 9,0 *квт · ч*.

Зависимость степени конверсии метана в ацетилен от соотношения метана и водорода. В опытах отношение метана к водороду изменялось от 1 до 3. Опыты проводились при постоянной температуре водородной плазмы, равной 4450°K , и постоянном расходе плазмообразующего газ-водорода. Данные этой серии опытов приведены в табл. 28.

Таблица 28

Зависимость степени конверсии метана в ацетилен от соотношения метана и водорода

$\frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2}$	Температура водородной плазмы, $^\circ\text{K}$	C_2H_2 , % об.	Расход энергии, <i>квт · ч</i> на $1 \text{ м}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$	Превращение CH_4 , %	
				общее	в C_2H_2
1,0	4450	10,4	21,2	95,5	62,0
1,5	4470	14,1	12,3	88,8	73,4
2,0	4450	15,4	9,06	85,0	73,2
2,5	4500	12,8	10,5	57,0	47,5
3,0	4480	9,3	13,2	49,5	35,6

Из данных таблицы следует, что лучшим соотношением метана и водорода следует считать отношение, равное двум. При больших и меньших соотношениях метана к водороду процентное содержание ацетилена в газах пиролиза снижается.

Зависимость степени конверсии метана в ацетилен от времени реакции. В этой серии опытов постоянными параметрами были температура водородной плазмы и отношение метана к водороду. Для изменения реакционного объема или же изменения времени пребывания газа в зоне реакционного канала менялось место зондового отбора пробы по высоте реактора.

Опытные данные приведены в табл. 29.

В результате опытов установлено, что максимальный выход ацетилена соответствует времени пребывания метана в реакционной зоне $7,21 \cdot 10^{-4}$ сек.

Таблица 29

Зависимость степени конверсии метана в ацетилен от времени реакции при осевом расположении зонда

Расстояние между вводом CH_4 и местом отбора пробы, мм	Температура водородной плазмы, °K	C_2H_2 , % об.	Время реакции, сек	Расход энергии $\text{квт} \cdot \text{ч}$ на $1 \text{ м}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$	Превращение CH_4 , %	
					общее	в C_2H_2
10	4400	9,75	$5,0 \cdot 10^{-4}$	16,1	53,2	40,2
15	4380	11,48	$6,0 \cdot 10^{-4}$	12,9	63,0	49,8
20	4450	12,60	$7,21 \cdot 10^{-4}$	11,7	68,3	55,5
25	4370	12,35	$8,1 \cdot 10^{-4}$	11,4	73,2	55,7
30	4500	11,0	$9,25 \cdot 10^{-4}$	13,1	76,1	51,1
35	4480	10,4	$10,3 \cdot 10^{-4}$	13,65	79,9	48,9
40	4400	9,25	$1,62 \cdot 10^{-3}$	14,55	85,3	44,2

При отборе проб газа на анализ у стенок канала реактора отмечено увеличение концентрации ацетилена по сравнению с осевым отбором проб, что иллюстрируется

Таблица 30

Распределение концентрации ацетилена по сечению реакционного канала

Смещение места отбора проб от оси канала, мм	Температура водородной плазмы, °K	Расход энергии $\text{квт} \cdot \text{ч}$ на $1 \text{ м}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$	C_2H_2 , % об.	Превращение CH_4 , %	
				общее	в C_2H_2
10	4470	8,96	15,42	85,2	73,2
5	4430	10,5	13,75	73,4	62,0
0	4500	12,7	11,85	68,0	56,2

данными табл. 30. Это объясняется наличием радиального градиента температуры по сечению реакционного канала, обусловленного неравномерностью смешения метана с водородной плазмой.

В работе [92] приведены результаты исследований реакторов для синтеза C_2H_2 из CH_4 с различными схемами смешения CH_4 с плазменной струей водорода. Авторами

показано, что выход ацетиленов существенно зависит от организации смесительного устройства и максимален при использовании плазмохимического реактора по схеме встречных струй.

Дж. Андерсон [73] запатентовал способ получения ацетилена из углеводородов в плазменной струе. Углеводороды вводились в плазменную струю аргона в виде пара или в капельно-жидком состоянии. Закалка продуктов реакции осуществлялась водой. Автор получил из керосина пирогаз, содержащий 10% об. ацетилена, а из пропана — пирогаз с содержанием 9,1% об. ацетилена.

Д. Т. Ильин и Е. Н. Еремин [44] проводили пиролиз паров бензина в водородной плазме. Опыты проводились при давлении 1,2—2 ат, силе тока дуги — 5,7—10 а, рабочем напряжении — 1,5—2,8 кв и мощности дуги 9—18 квт. Расход водорода составлял 9—31 нм³/ч, расход углеводородов в жидком состоянии 0,8—19,2 л/ч, удельная энергия 0,56—1,74 квт·ч на 1 нм³ водорода. Диаметр реакционного канала камеры пиролиза 8—29 мм, длина — 150 мм. В лучших опытах содержание ($C_2H_2 + C_2H_4$) достигало 17,5%, энергозатраты составляли 4,0 квт·ч на 1 кг суммы ацетилена и олефинов.

В работе [45] предложено для увеличения концентрации полезных продуктов в пиролизном газе применять в качестве теплоносителя водяной пар; в этом случае содержание непредельных в газе после конденсации водяного газа составляло 36% об. Однако при этом возрастают энергозатраты до 5,3 квт·ч на 1 м³ суммы непредельных углеводородов. Этими же авторами подвергались пиролизу пары некоторых углеводородов (н-гексана, н-гептана, н-октана, изо-октана и низкооктанового бензина марки А-66) в водородной и водяной плазмах.

Хороших результатов добился К. Зеневальд с сотрудниками [136] при проведении пиролиза низкооктанового бензина в водородной плазме. Эти исследования проводились на установке мощностью 2500 квт, производительностью 1000 кг бензина в 1 ч. Это был первый плазмохимический процесс, осуществленный в столь крупных масштабах. Отличительной чертой этого процесса является отсутствие сажи и смолообразования. Плазменный генератор представлял собой графитовый цилиндр, охлаждаемый водой. Термическая стойкость графита улучшалась подводом водорода в верхнюю часть плазменного генера-

тора. Такая конструкция при соответствующем выборе диаметра электродов обеспечивает съем энергии 5,3 *квт · ч* на 1 *м³* H_2 при $N = 4000$ *квт*; теплотери составляют 8%.

Таблица 31

Технико-экономические показатели по крекингу легкого бензина

Показатель	Единица измерения	Опыт			
		1	2	3	4
Мощность дуги	<i>квт</i>	310	257	1863	1930
Расход водорода	<i>нм³/ч</i>	104	95	646	484
Производительность по бензину	<i>кг/ч</i>	122	75	857	765
Степень превращения бензина в ацетилен и этилен	%	51,1	63,5	45,6	54,3
Отношение ацетилена к этилену	% вес.	62 : 38	67 : 33	56 : 44	55 : 45
Суммарный выход ацетилена и этилена	»	78,2	75,2	75	75,0
Расход электроэнергии на 1 кг смеси C_2H_2 и C_2H_4	<i>квт · ч</i>	5,02	5,40	4,76	4,57

Питание дуги осуществляется переменным трехфазным током. По данным авторов на 100 г перерабатываемого бензина получается 35 г C_2H_2 и 25 г этилена. Кроме того, получается 12,1 г CN_4 . Оставшиеся 29,8 г представляют собой фракции этана и высших углеводородов, которые используются для повторного пиролиза. При рецикле выход ацетилена с этиленом составляет 75% вес. в пересчете на исходный бензин. Расход электроэнергии составлял 4,5—5,5 *квт · ч* на 1 кг ацетилена и этилена. Технико-экономические показатели по крекингу легкого бензина приведены в табл. 31. Работы по пиролизу углеводородов и их смесей в плазменной струе проводились в ИНХС АН СССР [14]. При пиролизе низкооктанового бензина в водородной плазме в газообразные продукты превращается 80—90% сырья. Из 1 кг бензина выход этилена достигал 20% вес., C_2H_2 — 30%, пропилена — 20%, энергозатраты составляли 3,2—3,5 *квт · ч* на 1 кг смеси ацетилена и олефинов.

В заключение можно сказать, что плазменный процесс характеризуется хорошими технико-экономическими показателями. При этом непосредственно на химическую реакцию расходуется до 55% электроэнергии.

ГЛАВА V

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИАНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАЗМЕ*

Цианистые соединения представляют большой класс разнообразных химических веществ, в основе которых лежит одновалентная группа CN. Эти вещества широко распространены в природе — они входят в состав многочисленных органических соединений. В народном хозяйстве широко применяются как органические, так и неорганические цианистые соединения. Ниже рассмотрены лишь наиболее распространенные соединения — дициан и цианистый водород (синильная кислота).

ПОЛУЧЕНИЕ ДИЦИАНА В ПЛАЗМЕ

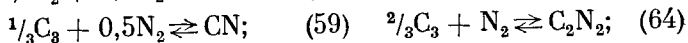
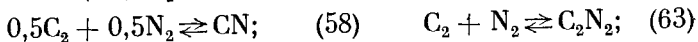
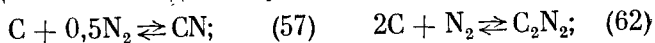
Дициан впервые был получен и исследован Гей-Люссаком в 1815 г. В 1859 г. Морен и Бертелло наблюдали образование дициана при пропускании электрической искры между угольными электродами в среде азота.

При проведении реакции в плазмотронах с расходными угольными электродами в равновесной газовой смеси одновременно находятся газообразный одноатомный углерод C_1 , многоатомные частицы углерода C_2 и C_3 , циан, дициан, молекулярный азот и атомы азота. Кроме того, в плазме присутствуют ионы этих частиц, радикалы, электроны. Концентрации последних невелики и они не оказывают существенного влияния на химическое равновесие, поэтому в расчете ими можно пренебречь.

* Глава V написана совместно с Ю. И. Краснокутским.

Известно, что углерод в газообразном состоянии находится в виде молекул с различным количеством атомов — C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 и более. По данным И. С. Куликова [56] давления паров C_4, C_5, C_6, C_7 и т. д. на несколько порядков ниже давлений C_1, C_2 , и C_3 . С повышением температуры давление паров C_4, C_5, C_6 и т. д. падает. Поэтому при определении равновесного состава газообразного углерода можно ограничиться учетом давлений 1—3 атомных частиц, которые изучены более подробно.

Таким образом, процесс синтеза дициана в плазме можно представить в виде следующих основных реакций:



Если парциальное давление газообразного углерода в смеси станет равным давлению паров над твердым углеродом, то возможна конденсация газообразного углерода: $C_{\text{газ}} \rightleftharpoons C_{\text{тв}}$.

Температуру, выше которой углерод при данном давлении находится только в газообразном состоянии, можно назвать температурой конденсации (T_K). Если плазменный реактор выполнен из графита, то при температуре выше T_K он быстро разрушается. Для системы C—N эта температура равна 3800°K .

Согласно правилу фаз Гиббса условная вариантность системы (число степеней свободы) может быть найдена из уравнения [48]

$$f_{\text{усл}} = R - q' - \Phi + 2, \quad (67)$$

где R — число веществ в системе; q' — число независимых химических реакций; Φ — число фаз.

Если температура системы постоянна, то уравнение (67) записывается в таком виде:

$$f_{\text{усл}} = R - q' - \Phi + 1. \quad (68)$$

В нашем случае количество веществ в системе $R = 7$. А из реакций (57) — (66) следует, что лишь пять реакций являются независимыми. Для упрощения расчета принимаем за основу уравнения (57), (60), (61), (65), (66). Тогда

константы химического равновесия для этих реакций можно представить в виде уравнений

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{P_{\text{CN}}}{P_{\text{C}} P_{\text{N}_2}^{0,5}}; & K_9 &= \frac{P_{\text{N}}^2}{P_{\text{N}_2}}; \\ K_2 &= \frac{P_{\text{C}_2}}{P_{\text{C}}^2}; & K_{10} &= \frac{P_{\text{C}_2 \text{N}_2}}{P_{\text{CN}}}; \\ K_3 &= \frac{P_{\text{C}_3}}{P_{\text{C}}^3}; \end{aligned} \quad (69)$$

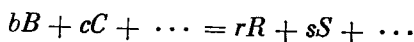
При температуре ниже точки конденсации углерод может находиться как в твердом, так и в газообразном состоянии ($\Phi = 2$). В этом случае число степеней свободы равно 1 и произвольно можно выбрать величину лишь одного внешнего параметра системы — давления. Если реакцию вести при атмосферном давлении ($P = 1 \text{ ат}$), то согласно закону Дальтона можно записать:

$$\Sigma P_i = P_{\text{C}} + P_{\text{N}} + P_{\text{CN}} + P_{\text{C}_2} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{C}_3} + P_{\text{C}_2 \text{N}_2} = 1. \quad (70)$$

После подстановки соответствующих значений парциальных давлений из уравнений (69) в уравнение (70) путем несложных преобразований получаем значение искомой величины парциального давления циана:

$$\begin{aligned} P_{\text{CN}} = & - \left(1 + \frac{\sqrt{K_9}}{P_{\text{C}} K_1} \right) + \\ & + \sqrt{\left(1 + \frac{\sqrt{K_9}}{P_{\text{C}} K_1} \right)^2 - 4 \left(K_{10} + \frac{1}{K_1^2 P_{\text{C}}^2} \right) (P_{\text{C}} + K_4 P_{\text{C}}^2 + K_5 P_{\text{C}}^3 - 1)} \\ = & \frac{\quad}{2 \left(K_{10} + \frac{1}{K_1^2 P_{\text{C}}^2} \right)} \end{aligned} \quad (71)$$

Значения констант равновесия находят по соответствующим таблицам. Если в таблицах приводятся константы диссоциаций различных веществ, то для любой химической реакции типа



константа равновесия определится по уравнению

$$\lg K_p = (r \lg K_R + s \lg K_S + \dots) - (b \lg K_b + c \lg K_c + \dots).$$

Значения P_C принимают по таблицам термодинамических свойств веществ.

Уравнение (71) можно упростить, если ограничиться точностью до четвертого знака. При этом величинами

$\frac{\sqrt{K_9}}{K_1 P_C}$, $K_9 P_C^3$ и K_{10} пренебрегаем из-за их малого значения.

Тогда уравнение (71) можно записать

$$P_{CN} = 0,5 K_1^2 P_C^2 \left[\sqrt{1 - \frac{4}{K_1^2 P_C^2} (P_C + K_4 P_C^2 - 1)} - 1 \right]. \quad (72)$$

Когда температура системы выше T_K и все компоненты газообразны ($\Phi = 1$), число степеней свободы системы равно двум (бивариантная система). В этом случае одного уравнения для определения P_{CN} недостаточно, необходимо дополнительно составить уравнение материального баланса, учитывающее соотношение исходных веществ

$$\frac{\Sigma C}{\Sigma N_2} = \frac{P_C + 2P_{C_2} + 3P_{C_3} + P_{CN} + 2P_{C_2N_2}}{0,5P_N + P_{N_2} + 0,5P_{CN} + P_{C_2N_2}} = \frac{2}{1}. \quad (73)$$

Путем совместного решения уравнений (73) и (71) могут быть найдены искомые значения парциальных давлений компонентов.

Уравнения решаются методом подбора.

Рассчитанные авторами парциальные давления компонентов в интервале температур 3000—6000° K для $P = 1$ ат, представлены на рис. 35. Анализ полученных зависимостей показывает, что при высоких температурах двух- и трехатомный углерод менее устойчив, чем одноатомный. С понижением температуры парциальные давления многоатомных молекул углерода увеличиваются. В то же время, многоатомные молекулы углерода менее реакционноспособны, чем одноатомные, поэтому при температурах ниже 4200° K выход циана снижается. Данные расчета удовлетворительно совпадают с результатами расчета американских исследователей [141].

Необходимо отметить, что молекула циана устойчива лишь при высоких температурах. Снижение температуры от 4000° K до 3000° K приводит к десятикратному уменьшению концентрации продукта в смеси. Для сохранения циана смесь необходимо быстро охладить (закалить), при этом скорость закалки должна быть во много раз больше скорости разложения циана. Охлаждение системы

приводит к полимеризации молекулы циана (CN) до дициана (C_2N_2), газообразный углерод конденсируется, а атомарный азот (N) образует молекулярный азот (N_2).

На рис. 36 кривая 1 характеризует зависимость выхода дициана от температуры реакции с учетом протекания вторичных реакций при охлаждении; кривая 2 — зависи-

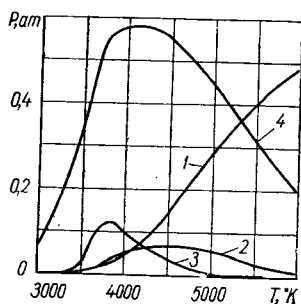


Рис. 35. Равновесные парциальные давления веществ в системе С—N:

1 — одноатомный углерод; 2 — двухатомный углерод; 3 — трехатомный углерод; 4 — циан.

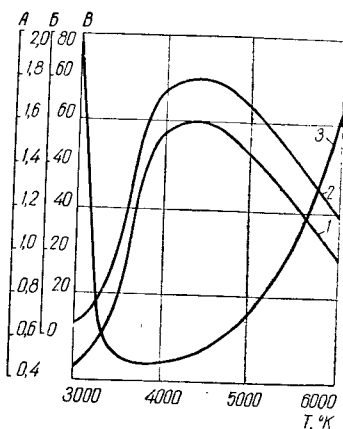


Рис. 36. Зависимость основных параметров процесса от температуры с учетом вторичных реакций.

мость степени конверсии углерода в дициан от температуры; кривая 3 показывает величину энергозатрат на 1 моль дициана. Наименьшее количество энергии 0,38—0,4 квт · ч/моль затрачивается в пределах температур 3500—4000° К (к. п. д. плазменных реакторов и возможности рекуперации тепла в расчетах не учтены).

Кинетика процесса синтеза дициана исследована пока еще недостаточно, однако в работе [141] сделана попытка обобщить данные высокотемпературных исследований системы С—N в ударных трубах.

Скорость реакции



исследовалась в интервале температур 3800—7000° К при давлении в 1 ат. Было установлено, что при постоянной температуре скорость реакции (v_p) может быть найдена из уравнения

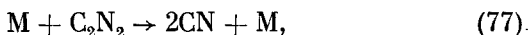
$$v_p = K_1 y_{CN}^2 \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}, \quad (75)$$

где K_1 — константа скорости реакции; y — мольная доля CN.

Зависимость константы скорости реакции (74) от температуры можно определить из уравнения

$$K_1 = 2,38 \cdot 10^{11} T^{-2} \exp(-43\,000/RT). \quad (76)$$

Разложение дициана в ударной трубе характеризуется уравнением



где M — любая частица.

Скорости прямой и обратной реакции в общем виде могут быть представлены уравнениями

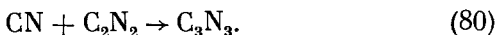
$$\begin{aligned} v_p'' &= k_2 y_{C_2N_2} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}, \\ v_p''' &= k_3 y_{CN}^2 \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}, \end{aligned} \quad (78)$$

где y — количество исходных молей вещества, $\text{моль/см}^3 \cdot \text{сек}$.

Константы скоростей определяются из уравнений:

$$\left. \begin{aligned} k_2 &= 2,56 \cdot 10^6 T (125\,000/RT)^{5,5} \exp(-125\,000/RT); \\ k_3 &= 4,18 \cdot 10^6 T^{-3} (125\,000/RT)^3. \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

Наконец, третьей важной стадией процесса является реакция взаимодействия конечных продуктов



Конечными продуктами могут быть и более высокомолекулярные соединения.

Скорость этой реакции определяется из уравнения

$$v_p^{IV} = k_4 y_{CN} y_{C_2N_2} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}, \quad (81)$$

а константа скорости

$$k_4 = 1,1 \cdot 10^7 T^{-2} \exp(-2100/RT). \quad (82)$$

Из анализа представленных кинетических зависимостей можно сделать следующие выводы:

1) поскольку диссоциация C_2N_2 при температурах ниже 2000°K идет относительно медленно, то возможно применение средних скоростей охлаждения;

2) ниже 2000°K реакция полимеризации циана до дициана протекает значительно быстрее, чем другие реакции, выводящие CN из системы;

3) при снижении температуры до 2000°K и ниже после получения достаточной концентрации CN можно получить достаточно высокие выходы C_2N_2 ;

4) скорость вывода CN из системы очень велика; поэтому снижение температуры с 4000 до 2000°K (после достижения высоких концентраций CN) должно быть около 10^6 град/сек.

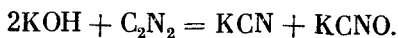
Теоретический анализ процесса образования циана показывает, что синтез его в плазме возможен при малых энергозатратах.

Синтез циана в электродуговых плазмотронах [138] осуществлялся вводом сажаемого углерода в азотную плазму через питающее отверстие в нижней части анода. Плазма имела достаточно высокую температуру для испарения углерода. Закалка продуктов осуществлялась путем введения холодных стержней через боковые стенки камеры. Дициан конденсировался в ловушках с сухим льдом, а непрореагировавший углерод осаждался в камере. Эффективная мощность плазмотрона составляла $10\text{--}14\text{ кВт}$, расход азота — $9,5\text{ л/мин}$. В этих условиях удалось достичь 2%-ной конверсии углерода.

Более высокую степень переработки углерода в дициан удалось получить в плазмотроне с расходуемым графитовым катодом [125]. В указанном плазмотроне катод выполнен из простого или пиролитического графита. По мере выгорания катод перемещается таким образом, что напряжение на дуге остается постоянным. Энергия, выделяющаяся в катодном пятне, частично используется для испарения графита, но большая часть графита уносится газовым потоком. Дальнейшее испарение частиц происходит непосредственно в плазменной струе. При токе, равном 400 а , расход графита составлял 150 г/мин . Регулируя ток дуги, можно подавать в плазму различное количество углерода.

Плазмообразующим газом в этих исследованиях служил азот и смесь азота и аргона, температура плазмы была выше 4000°K , а время реакции в струе плазмы составляло от $5 \cdot 10^{-3}$ до $50 \cdot 10^{-3}$ сек.

Полученный газ проходил через стеклянную колонку, наполненную кольцами Рашига и орошаемую 0,5 н. раствором КОН. При этом протекала реакция



Закалка продуктов реакции осуществлялась с помощью медной воронки охлаждаемой водой, вводимой через дно реакционной камеры. В этом случае закалка приводила к снижению концентрации продукта почти вдвое.

Опытные данные, характеризующие выход дициана, приведены в табл. 32.

Таблица 32

Данные получения дициана в плазме

Расход газа, л/мин	Напряжение, в	Сила тока, а	Мощность, кет	Соотношение между азотом и углеродом	Расход углерода, мг/мин	Дициан, мг/мин	Конверсия углерода, %	Концентрация C_2N_2 на выходе, %
--------------------	---------------	--------------	---------------	--------------------------------------	-------------------------	----------------	-----------------------	------------------------------------

Плазмообразующий газ — азот, без закалки

7	46	240	11,0	21,9 : 1	342	91,5	12,25	0,564
7	44	270	11,9	17,0 : 1	440	130,0	13,55	0,815
7	41	300	12,3	13,7 : 1	492	147,6	13,9	0,904

Плазмообразующий газ — азот, с закалкой

7	42,5	235	10,0	15,8 : 1	474	74,5	7,3	0,457
7	43,0	280	12,0	12,8 : 1	542	92,7	7,1	0,570

Плазмообразующий газ — аргон, без закалки

11,9	23,5	410	9,6	3,8 : 1	566	177	14,45	0,346
11,9	24,0	430	10,3	3,6 : 1	928	276	13,8	0,54 *
17,9	24,0	400	9,6	2,1 : 1	1045	342	14,95	0,444

Плазмообразующий газ — аргон, с закалкой

17,9	22,8	405	9,85	2,12 : 1	1007	168	7,7	0,218
17,9	24,0	400	9,6	1,4 : 1	1509	215	6,7	0,280

Авторы проводили эксперименты на пилотной установке, технологическая схема которой представлена на рис. 37. Установка включала следующие основные узлы: плазмотрон 3, холодильники 4 и 6, поглотитель 5, питатель углерода 2, ротаметры 1, газовые баллоны 8 и пробоотборник 7. В экспериментах применялся плазмотрон постоянного тока с магнитно-вихревой стабилизацией дуги. Катодом служил водоохлаждаемый стержень из вольфрама, анодами — медные водоохлаждаемые сопла. Электрическая схема обеспечивала возможность работы с двумя анодами.

* Подача азота 3,15 л/мин.

Скорость подачи азота составляла от 0,8 до 5,5 м³/ч. Газ отбирался на анализ с помощью скоростного медного пробоотборника 7 и поглощался 0,1 н. раствором КОН. Концентрацию дициана определяли титрованием полученного после поглощения раствора цианистого калия 0,01 н. раствором азотнокислого серебра по Фольгарду.

Среднемассовая температура азота определялась расчетным путем из энергетического баланса. Время реакции в зависимости от расхода газа и места ввода углерода составляло примерно $0,8 \cdot 10^{-4}$ сек.

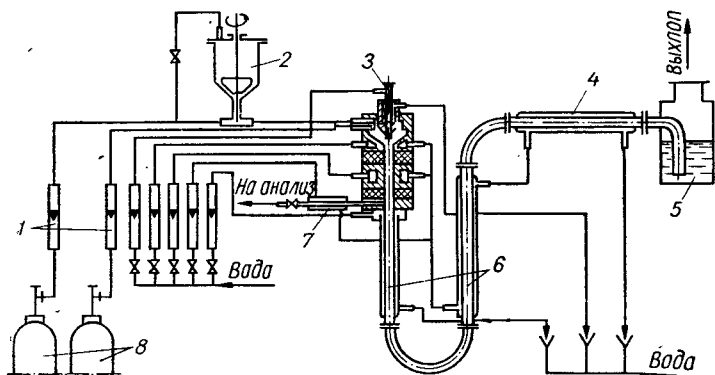


Рис. 37. Технологическая схема установки.

Было исследовано три способа подачи углерода в поток плазмы: через отверстия в аноде, через специальное кольцо и через отверстие в катode.

При подаче углерода через отверстие в аноде в непосредственной близости от анодного пятна удавалось испарить значительные количества углерода. В этом случае концентрация дициана на выходе из реактора составляла 0,854% при степени конверсии углерода 8,83%. Уменьшение температуры азота с 7000 до 4200° К приводило к увеличению выхода продукта. Ниже 4200° К наблюдался неустойчивый режим работы дуги.

Подача углерода через специальное питательное кольцо не привела к увеличению выхода продукта, хотя режим дуги в этом случае был достаточно устойчив. Процент конверсии углерода в этом случае не превышал 3,14%.

Введение сажистого углерода непосредственно через отверстие в катоде позволяло получить соотношение между азотом и углеродом в плазме в пределах 1,6 : 1 до 1,1 : 1. Режим работы плазмотрона был достаточно устойчивым. В этом случае концентрация дициана составляла до 0,8%, а степень конверсии углерода — до 12,15%.

Спектормикроскопические исследования показали, что в конденсированных искрах на угольных электродах почти весь углерод переходит в циан.

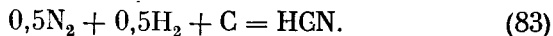
По мнению авторов, применение двухстадийного реактора, состоящего из плазмоструйного и электроискрового реактора, позволит значительно увеличить время реакции, что будет способствовать испарению значительных количеств углерода. В этом случае могут быть достигнуты высокие выходы дициана.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕ

В плазменном способе получения цианистого водорода в качестве сырья используют азот и углеводороды — метан, пропан, попутные газы, выделяющиеся при добычании нефти и др. По этому методу одновременно с цианистым водородом получают ацетилен, водород, дициан и другие продукты.

Советскими исследователями Н. И. Кобозевым, С. С. Васильевым, Л. С. Казарновским были рассчитаны входы HCN с учетом диссоциации исходных веществ [53]. Ими были рассмотрены три варианта процесса.

1. Синтез цианистого водорода по реакции



Изменение свободной энергии этой реакции выражается уравнением, предложенным Льюисом и Ренделем.

$$\Delta F^0 = 32\,000 - 10,3\,T.$$

Константа равновесия реакции диссоциации водорода вычислялась по формуле Е. Н. Еремина

$$\lg K = \frac{21\,853}{T} - 1,76 \lg T + 0,0983T + 0,256.$$

Таблица 33

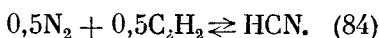
Теоретические выходы HCN и энергосодержание HCN

Исходная смесь	T = 2000° K				T = 3000° K				T = 3500° K			
	Расход в 1 г-атом азота	HCN, % об.	Удельная энергия на 1 м связан- ного азота, квт · ч	Расход в 1 г-атом азота	HCN, % об.	Удельная энергия на 1 м связан- ного азота, квт · ч	Расход в 1 г-атом азота	HCN, % об.	Удельная энергия на 1 м связан- ного азота, квт · ч	Расход в 1 г-атом азота	HCN, % об.	Удельная энергия на 1 м связан- ного азота, квт · ч
0,5N ₂ + 0,5C ₂ H ₂	18	2,78	16 136	1,69	29,41	4390	1,2	36,51	7359			
0,5N ₂ + C + 0,5H ₂	0,5	2,78	65 046	0,5	29,4	11 957	0,5	37,11	12 683			
0,5N ₂ + CH ₄	17,6	2,27	83 292	1,9	21	15 787	1,41	24,12	19 413			

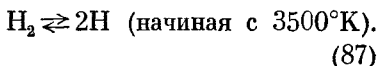
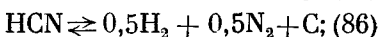
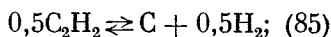
Диссоциация водорода учитывалась лишь для температуры выше 3500° K. Результаты расчета представлены в табл. 33 [53].

Авторы считают, что процесс диссоциации $\text{HCN} \rightleftharpoons 0,5\text{H}_2 + 0,5(\text{CN})_2$ в интервале температур 1000—3500° K не оказывает существенного влияния на выход цианистого водорода, так как $(\text{CN})_2$ в этом интервале температур является термодинамически неустойчивым.

2. Получение цианистого водорода из азота и ацетилена



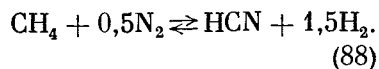
В этом случае во внимание принимались следующие побочные реакции:



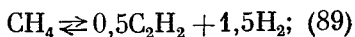
Свободная энергия реакции (84) определялась по уравнению:

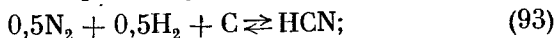
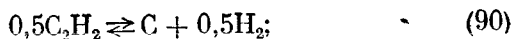
$$\Delta F^0 = 272\,000 + 5,4 T.$$

3. Получение цианистого водорода из азота и метана



В этом случае во внимание принимались следующие побочные реакции:





Из уравнений (88) — (90), только два независимы и могут быть выбраны произвольно. С учетом выбранной пары из уравнений (91) — (93) только одно будет независимым. Таким образом, авторы приняли для расчета уравнения (89), (90), (93), (94).

В результате изучения термодинамических свойств индивидуальных веществ с помощью современных спектроскопических, масспектрометрических, радиационных и других методов, появились новые, более точные данные для расчета высокотемпературных процессов [27]. На основании этих данных авторы осуществили термодинамический анализ процесса получения цианистого водорода из углеводородов и азота при температурах $1000 \div 6000^\circ \text{K}$. В расчете учтены молекулы, атомы и радикалы, концентрации которых при равновесии имеют величину более 10^{-3} : C, C_2 , C_3 , N, N_2 , H, H_2 , CH, CH_2 , CH_3 , CH_4 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H , C_4H , C_4H_2 , NH, NH_2 , NH_3 , CN, C_2N_2 , HCN. В принципе можно предположить образование целого ряда других более сложных веществ и радикалов, содержащих большее число атомов углерода, водорода и азота. Однако, как показали предварительные расчеты, концентрации последних невелики и для технологических расчетов могут не учитываться. В то же время многоатомные частицы углерода (C_2 и C_3) могут оказывать существенное влияние на равновесие.

Согласно правилу фаз Гиббса при постоянной температуре для системы, образованной из трех компонентов ($K = 3$) при наличии твердой и газообразной фаз ($\Phi = 2$) вариантность системы равна двум (бивариантная система); если же вещества находятся в газообразном состоянии (т. е. $\Phi = 1$), то вариантность системы равна трем (трехвариантная система).

Целью расчета является определение концентрации конечных продуктов и энергетических затрат в зависимости от температуры в реакционной зоне. В результате может быть выбран наиболее оптимальный температур-

ный режим процесса при оптимальных энергетических затратах. Времени реакции достаточно для достижения состояния химического равновесия, так как скорость реакций при температурах 2000–6000° К весьма значительна.

При условии, что процесс протекает при атмосферном давлении закон Дальтона запишется в виде

$$\Sigma P_i = 1, \quad (95)$$

где P_i — парциальное давление компонентов.

Принято считать, что при давлении, близком к атмосферному, реальные газы удовлетворительно подчиняются законам идеального газа. Тогда материальный баланс процесса можно представить в виде двух уравнений:

$$\frac{\Sigma C}{\Sigma H} = \frac{1}{4}; \quad (96)$$

$$\frac{\Sigma H}{\Sigma N} = \frac{4}{1}. \quad (97)$$

Эти уравнения справедливы для стехиометрического соотношения метан — азот реакции (88).

Для всех веществ, участвующих в реакции, закон действующих масс может быть представлен в виде общего уравнения.

$$K_i = \frac{P_i^r}{P_C^b P_N^c P_H^d}, \quad (98)$$

где K_i — константа равновесия реакции синтеза i -го вещества, состоящего из элементов N, H, C; P_C , P_N , P_H — парциальные давления элементов; b , c , d , r — стехиометрические коэффициенты реакций синтеза.

Путем несложных алгебраических преобразований значения величин ΣC , ΣH и ΣN в уравнениях (96) и (97) можно выразить с помощью трех неизвестных — P_C , P_H и P_N .

Вычислив эти величины, можно определить концентрации всех остальных веществ по уравнению (98).

При проведении таких расчетов в большинстве случаев исходят из предположения, что твердый углерод значительно менее реакционноспособен, чем газообразный, и что реакции протекают в основном в газовой фазе.

Ниже температуры конденсации (T_K) углерод может находиться как в газообразном, так и в твердом состоя-

нии. Для системы $4\text{H}-\text{C}-\text{N}$ при 1 ат $T_{\text{к}} = 3150^\circ \text{ К}$. Ниже этой температуры углерод находится в твердом состоянии. В этом случае для расчета системы достаточно составить два уравнения с двумя неизвестными. Парциальное давление углерода P_{C} однозначно определяется температурой и не зависит от парциальных давлений других компонентов. Значение величины P_{C} можно принять по табличным данным. В этих условиях равенство (96) не выполняется; по нему может быть лишь рассчитано количество сконденсированного углерода.

Для температуры реакции выше температуры конденсации необходимо составить три уравнения с тремя неизвестными. Для этой цели удобно принять уравнения (95), (96) и (97). Уравнения решаются методом подбора.

Рассчитанные авторами значения равновесных концентраций веществ при давлении 1 ат в интервале температур $1000 \div 5000^\circ \text{ К}$ показывают, что максимальные концентрации цианистого водорода и ацетилена достигаются при температурах, близких к критической. При температурах выше 3000° К быстро возрастает концентрация циана. При 4000° К парциальное давление паров CN составляет $0,109 \text{ ат}$, в тоже время парциальные давления других полезных компонентов снижаются.

Установлено [25], что при пиролизе метана в плазменной струе время образования твердого углерода значительно превышает время газофазных реакций (10^{-4} сек). Плазменная техника позволяет «замораживать» продукты реакции практически при любом заранее заданном времени реакции. Поэтому, для определения термодинамически возможных концентраций продуктов целесообразно вести расчет без учета образования твердого углерода. Рассчитанные таким путем концентрации принято называть квазиравновесными.

При высоких температурах в значительных количествах образуются такие атомы и радикалы как C , N , H , C_2H , C_3H , C_4H , C_4H_2 , CN и др. При обычных температурах они неустойчивы. Можно предположить, что при охлаждении системы протекают вторичные реакции. Так, радикал C_2H , реагируя с водородом, образует ацетилен; радикалы C_3H , C_4H , C_4H_2 также могут реагировать с водородом, образуя гомологи ацетилена и высшие углеводороды.

Снижение температуры приводит к конденсации углерода и к образованию молекул H_2 и N_2 из атомов. Радикал

CN, как было показано выше, может полимеризоваться до дициана (C_2N_2). Возможно также взаимодействие CN с водородом, в результате которого образуется цианистый водород.

На рис. 38 представлен график зависимости выходов ацетилена и цианистого водорода от температуры реакции. Сплошными кривыми показаны равновесные концентрации ацетилена и цианистого водорода, пунктирными — концентрации этих же продуктов

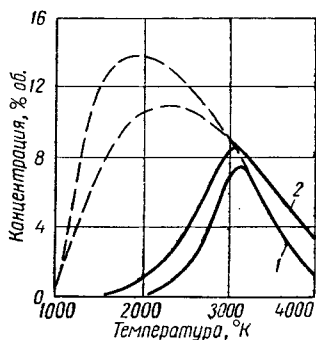


Рис. 38. Зависимость выхода ацетилена (1) и цианистого водорода (2) от температуры реакции.

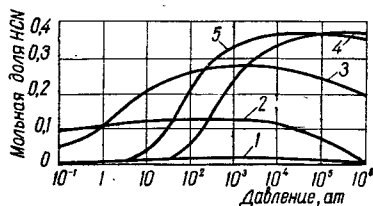


Рис. 39. Зависимость максимальных равновесных концентрации цианистого водорода от давления при различных температурах.

1 — 2000; 2 — 3000; 3 — 4000; 4 — 5000; 5 — 6000 °K.

с учетом квазиравновесия. Полученные кривые позволяют выбрать температурную зону, в которой концентрации полезных веществ достигают максимума.

В приведенном случае температурный интервал находится в пределах 2000—3000° K.

Вопросы оптимизации процесса получения HCN освещены в работе [129]. В основу расчета ими положено условие получения максимальных концентраций цианистого водорода. В качестве независимых переменных выбраны концентрации H, C, HCN и температура T . Условие получения максимальной концентрации цианистого водорода записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial (P/\text{HCN})}{\partial H} &= 0; & \frac{\partial (P/\text{HCN})}{\partial C_1} &= 0; & \frac{\partial (P/\text{HCN})}{\partial \text{HCN}} &= 0; \\ & & \frac{\partial (P/\text{HCN})}{\partial T} &= 0. \end{aligned}$$

Путем дальнейших алгебраических преобразований авторы получают систему из трех уравнений с тремя неизвестными. Система решается методом подбора. На рис. 39

приведены расчетные данные этих авторов, характеризующие зависимость максимальных равновесных концентраций цианистого водорода от общего давления в системе для температур 2000, 3000, 4000, 5000 и 6000° K. Из рисунка видно, что если при $P = 400 \text{ ат}$ концентрация HCN достигает 30%, то при 41 ат — 24,3%. При атмосферном давлении максимальная концентрация цианистого водорода составляет примерно 11%.

При сравнении плазменного процесса с другими способами получения цианистого водорода видно, что плазменный процесс имеет значительные преимущества вследствие использования дешевого исходного сырья.

В работе [129] также предлагается трехстадийная схема процесса для осуществления плазменного процесса получения HCN. По этой схеме используется плазма с температурой 4000° K и давлением от 400 до 1000 ат, при этом достигается концентрация HCN от 23 до 24% мол. В качестве материала реактора применяется графит. Авторами принято, что интенсивная возгонка графита начинается при температуре выше 4040° K.

Высокое давление в реакционной зоне можно применить для закалки конечных продуктов путем расширения газов в сопле Лаваля (скорость охлаждения 10° град/сек). Энергия высокоскоростного потока может быть использована с помощью турбины. Следующей стадией охлаждения является контакт газа с распыленными жидкими углеводородами. Охлажденный поток газа проходит аппараты для улавливания цианистого водорода, а оставшиеся продукты возвращаются в цикл.

На основании термодинамического анализа системы можно сделать выводы и о некоторых кинетических особенностях процесса. Прежде всего необходимо выбрать время реакции таким, чтобы система находилась в состоянии квазиравновесия, т. е. чтобы время реакции было меньше времени конденсации газообразного углерода (примерно 10^{-3} сек). Регулируя время реакции, можно добиться также образования минимальных количеств богатых углеродом углеводородных радикалов и молекул, выделение которых из газов пиролиза является весьма трудоемкой и дорогостоящей операцией. Продукты реакции (ацетилен, цианистый водород) метастабильны при температурах ниже 2000° K. Градиент убывания их концентрации при снижении температуры от 2000 до 1000° K

составляет около 10^{-4} моль/град. Следовательно, продукты реакции должны подвергаться закалке; при этом скорость закалки должна быть не менее 10^7 — 10^9 град/сек. Такая скорость закалки достигается при охлаждении газов водой, жидкими углеводородами; при разбавлении продуктов частью охлажденных реакционных газов; в сопле Лавала и при контакте с кипящим слоем твердых частиц.

При закалке жидкими углеводородами происходит дополнительное образование полезных продуктов — этилена и ацетилена. Особый интерес представляет закалка газов в кипящем слое извести. Известно, что при температурах 900—1100° К окись кальция реагирует с цианистым водородом, образуя цианамид кальция — эффективное удобрение — и дефолиант. Эта реакция может быть использована непосредственно для получения азотных удобрений.

Получение цианистого водорода в плазменных реакторах. Исследование по получению цианистого водорода в струе плазмы начаты сравнительно недавно. Исследования авторов на пилотной установке показали, что уже при атмосферном давлении и температуре 2000° К в процессе пиролиза CH_4 и N_2 в соотношении 1 : 0,5 можно получить до 10,5% цианистого водорода и до 14% ацетилена. В этом случае очень важно подобрать оптимальное время контактирования газа с плазмой, так как процесс протекает в условиях квазиравновесия.

Время реакции должно быть настолько малым, чтобы газообразный углерод не успевал сконденсироваться в твердую фазу. Вместе с тем, это время должно быть достаточным для установления равновесных концентраций веществ в газовой фазе.

Примером удачного подбора кинетических параметров процесса является экспериментальная работа Лайтнера [126] на плазмотроне постоянного тока. Катод плазмотрона (рис. 40) был выполнен из вольфрама диаметром 3 мм. Плазмообразующий газ подавался через кольцо с шестью отверстиями, расположенными на равном расстоянии друг от друга. Анод представляет собой охлаждаемый водой медный сердечник, запрессованный с помощью кольцевых прокладок в корпус из нержавеющей стали. Если в качестве плазмообразующего газа использовался азот, то в анод запрессовывали графитовое кольцо

толщиной 1,6 мм и диаметром 11 мм. Таким способом предотвращалась локализация разряда на небольшой поверхности. В ряде опытов применялся расходующийся графитовый катод диаметром 6 мм. Графитовые стержни находились в плотно подогнанной охлаждаемой водой медной гильзе. По мере испарения (0,5—2,0 г/мин) графитовый стержень подавался к аноду с помощью специального механизма.

Реагирующие газы вводились через охлаждаемые водой кольцевые устройства двух типов. В одном из них, выполненном из графита или из нержавеющей стали, газ вводился в поток плазмы перпендикулярно через 8 отверстий диаметром 0,8 мм, расположенных на 13 мм ниже анода. В другом — 16 отверстий диаметром 0,8 мм были просверлены под углом 30° к оси пламени, так что газы попадали в плазму приблизительно на 10 мм ниже анода.

Продукты реакции охлаждались водой в латунной трубе диаметром 64 мм и длиной 608 мм, снабженной смотровыми фонарями. В некоторых опытах применяли закалочное устройство, выполненное в виде латунной воронки с внутренним диаметром 13 мм и длиной 152 мм. Газы из холодильника проходили через фильтр, заполненный стекловатой, для очистки от тонкодисперсной сажи, затем через стеклянную колонну с насадкой из колец Рашига и собирались над водой в газометре. Сверху в стеклянную колонну подавался 0,5 н. раствор едкого калия для поглощения цианистого водорода. Образующийся цианид определяли титрованием 0,1 н. раствором нитрата серебра.

Для получения цианистого водорода было испытано четыре способа.

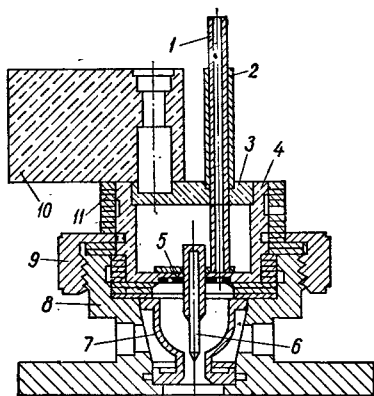


Рис. 40. Схема плазмотрона:

1 — газовая трубка; 2 — патрубок для подвода газа; 3 — крышка катодного узла; 4 — катодный узел; 5 — газораспределительная пластинка; 6 — катод; 7 — медное сопло; 8 — анодный узел; 9 — крышка анодного узла; 10 — шина; 11 — нейлоновый изолятор.

Синтез цианистого водорода из элементов С, N и H. Источником углерода служил расходуемый графитовый катод. Результаты экспериментов приведены в табл. 34.

Таблица 34

Данные получения цианистого водорода из элементов, углерода и аммиака

Отношение		Мощность, <i>квт</i>	Выход HCN *		Выход C ₂ H ₂ *	
C : N	C : H		%	г/мин	%	г/мин

Получение из элементов

1:9,6	1:7,8	13,8	43,3	1,0	13,9	0,18
1:9,2	1:4,6	12,8	51,1	1,0	12,9	0,12 **

Получение из углерода и аммиака

1:7,8	1:2,8	13,3	33,8	1,0	—	—
1:10	1:6	13,6	37,3	1,0	6,9	0,1
1:9	1:6,7	12,9	39,0	1,0	17,8	0,2 **

Степень превращения углерода в цианистый водород достаточно велика и достигает 50%. В ацетилен превращалось только 13,9% введенного углерода. Выход других углеводородов не превышал 2% в пересчете на введенный углерод. По мнению авторов недостатком процесса является малая скорость испарения графита около (1 г/мин), что сказывается на производительности установки.

Получение цианистого водорода из углерода и аммиака. В этой серии опытов аммиак вдувался в азотную плазму через питательное устройство, при этом аммиак разлагался на азот и водород. Источником углерода служил расходуемый графитовый катод, скорость испарения которого составляла 1,0—1,5 г/мин. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 34.

Как и при синтезе из элементов выход HCN увеличился в отсутствии закалочной воронки. Увеличение подачи углерода не повышало выхода HCN.

Получение цианистого водорода из азота и метана. Необходимые для реакции угле-

* В пересчете на введенный углерод.

** Без применения закалочной воронки.

Количество сажи составляло около 20% в пересчете на введенный углерод.

Экспериментальные данные приведены в табл. 36. Выходы HCN и C₂H₂ даны в пересчете на введенный углерод. Из таблицы видно, что цианистый водород из метана целесообразно получать в азотной плазме. Применение графитовых катодов как источников углерода затруднено из-за сравнительно малой скорости испарения графита, а использование аммиака в качестве источника азота не имеет никаких преимуществ.

Таблица 36
Данные получения цианистого водорода из аммиака и метана

Расход плазмообразующего газа, л/мин	Отношение		Мощность, кет	Подача смеси аммиака и метана, л/мин	Выход HCN		Выход C ₂ H ₂		Степень конверсии азота, %
	C : N	C : H			%	г/мин	%	г/мин	

Плазмообразующий газ — аргон

14,35	1:1	1:7,25	8,8	4,0	32,2	0,78	42,9	0,45 **	—
15,75	1:1	1:6,7	8,6	6,0	31,9	1,15	30	0,52	—
11,9	1:1	1:7,0	9,9	10,0	30,8	1,86	39,75	1,18	—
11,9	1:0,97	1:6,8	9,2	10,0	28,55	1,74	44,1	1,3 **	—
11,9	1:0,97	1:6,8	15,6	10,0	25,00	1,67	48,7	1,6	—
11,9 *	1:1,59	1:6,7	11,2	10,0***	36,00	2,2	25,7	0,7	—

Плазмообразующий газ — азот

7,0	1:8	1:7,1	15,5	4,0	47,2	1,13	21,6	0,25 **	6,5
5,0	1:4,3	1:4,7	14,8	6,0	51,7	1,88	20,7	20,7	13,5
4,15	1:2,6	1:6,8	14,0	10,0	40,0	2,4	32,9	32,9	18,4

В рассмотренной работе [126] на плазмотроне с к. п. д. 20—30% получен цианистый водород с высокими энергозатратами (до 10 г/кет · ч). Однако, если учесть образование других ценных продуктов (ацетилена, водорода) и возможность осуществления процесса на плазмотроне с к. п. д. 80—90%, то энергозатраты значительно снизятся.

Авторы данной книги провели исследования по комплексной переработке природного газа в азотной плазме

* В плазмообразующий газ добавляли 1,7 л/мин азота.

** С применением закалочной воронки.

*** Смесь газов вводили под углом 30° к оси пламени.

на пилотной установке, применив электродуговой реактор, схема которого представлена на рис. 41. Реактор представлял собой плазмотрон постоянного тока с вольфрамовым катодом и медным анодом. Реакционная зона была выполнена из нержавеющей стали. Детали, находившиеся в контакте с плазмой, охлаждались водой. Магнитно-вихревая стабилизация дуги обеспечивала устойчивый режим работы плазмотрона в широком интервале мощностей. Зажигание дуги осуществлялось с помощью осциллятора.

Пробы на анализ отбирались водоохлажденным зондом, в который была вставлена пробоотборная труба диаметром 1,5 мм. С помощью такого пробоотборника удавалось получить скорость закалки, достаточную для сохранения продуктов реакции (10^7 – 10^8 град/сек). Продукты реакции анализировались на хроматографах типа ХТ-4М. Часть опытов проводилась с закалкой продуктов реакции водой. При этом скорость закалки достигала 10^9 град/сек. Результаты экспериментов этой серии совпадают с данными зондовой закалки. Реакционный объем изменялся путем перемещения зонда вдоль оси плазмотрона. В процессе исследований было установлено, что

изменение соотношения между азотом и метаном в пределах от 1,4 до 2,3 незначительно влияет на выход ацетилена. Объемная скорость газа, определяющая время пребывания газа в реакционной зоне, оказывает большое

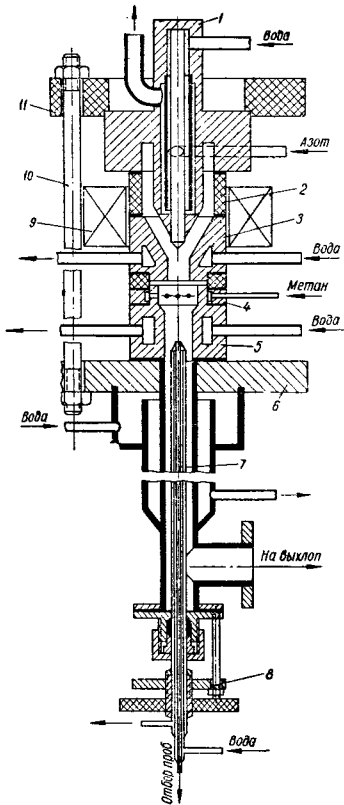


Рис. 41. Плазменный реактор: 1 — катод; 2 — изоляторы; 3 — анод; 4 — распределительное кольцо; 5 — реакционная зона; 6 — теплообменник; 7 — зонд; 8 — механизм перемещения зонда; 9 — магнитная катушка; 10 — шпилька; 11 — фланец.

Таблица 37

Данные переработки метана в азотной плазме

Сила то- ка, а	Напряже- ние, в	Мощность, квт	К. п. д. %	Расход, м³/ч		Объем реак- ционной зо- ны, см³	Концентра- ция, НСН, % об.	Состав газа *, % об.					
				метана	азота			Н₂	С₂Н₂	С₂Н₄	С₂Н₆	СН₄	СН₄
222	60	13,3	58	2,01	0,8	1,97	9,4	29	6,68	0,231	0,518	0,033	17,5
170	56	9,5	39	2,01	0,8	1,97	10,5	48,7	2,025	0,852	0,365	0,159	32,17
170	56	9,5	39	2,01	0,8	1,97	10,7	31,7	4,8	0,852	0,164	0,140	31,7
240	60	14,4	42	1,84	0,92	3,4	2,29	27,7	8,46	0,136	0,77	—	27,7
220	80	17,6	37	1,84	0,92	3,4	20,8	—	5,3	—	—	—	—
270	60	16,2	47,4	1,65	0,9	3,4	5,2	23,9	10,95	—	0,355	—	23,9

* Остальное — водород.

влияние на процесс. Так, при объемных скоростях газа $1,19 \cdot 10^6$; $0,425 \cdot 10^6$ и $0,3 \cdot 10^6 \text{ ч}^{-1}$ были получены соответственно концентрации ацетилена 9,96%, 9,6%, 12,9% при полезных удельных мощностях $3,1 \text{ кет} \cdot \text{ч/нм}^3$, $4,0 \text{ кет} \cdot \text{ч/нм}^3$ и $5,4 \text{ кет} \cdot \text{ч/нм}^3$. С уменьшением объемной скорости газа выход ацетилена увеличивался, а максимум концентраций сдвигался в сторону больших значений удельных мощностей. При этом концентрация цианистого водорода во многих случаях была низкой ввиду того, что время образования цианистого водорода отличалось от времени образования ацетилена. Изменив время реакции удалось получить из метана и азота газ, содержащий 10,8% цианистого водорода (табл. 37). Продукты реакции подвергались зондовой закалке. Анализ цианистого водорода производился с помощью хроматографа.

В проведенных опытах степень превращения исходного метана в конечные продукты достигала 90%; степень конверсии метана в ацетилен — 48%, а в цианистый водород — 12%, конверсия азота в цианистый водород — 20,6%. Энергетические выходы цианистого водорода в этом случае были найдены из условий, что на получение 1 нм^3 ацетилена затрачивается $10 \text{ кет} \cdot \text{ч}$, а на 1 нм^3 водорода — $1 \text{ кет} \cdot \text{ч}$. Тогда экспериментально достигнутые энергетические выходы цианистого водорода составили 80—120 $\text{г/кет} \cdot \text{ч}$, что в 4—5 раз выше энергетического выхода HCN в электродуговых печах.

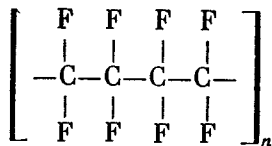
ГЛАВА VI

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРУГИХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

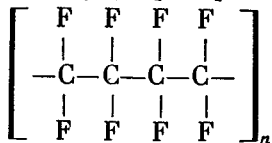
Получение фтористых соединений в плазме. В последние годы проводятся обширные исследования в области получения фтористых соединений в плазме. Сюда относятся следующие соединения фтора: углеродистые CF_4 , C_2F_4 , азотные NF , NF_2 , NF_3 , N_2F_4 ; углеродо-азотные FCN (фторциан), CF_3NF_2 (перфторметиламин) и др.

Фтористые соединения имеют важное значение для народного хозяйства, так как они являются исходным сырьем для получения фторпластов, холодильного агента — фреона и других продуктов. Особенно ценным является тетрафторэтилен ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) газообразное вещество, служащее исходным сырьем для получения тефлона.

При полимеризации тетрафторэтилена получается тефлон, или фторопласт-4:



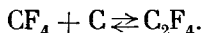
При полимеризации трифторхлорэтилена фторопласт-3:



В качестве исходных сырьевых материалов для получения тетрафторэтилена применяется тетрафторметан, а также CHCl_3 и фтористый водород HF , из которых вна-

чале получают дифтормонохлорметан CHClF_2 , а затем в процессе пиролиза — тетрафторэтилен.

В работе [141] описан процесс получения C_2F_4 в плазматорне с расходуемыми электродами мощностью 25 кВт. Исходным сырьем служил CF_4 . При наличии газообразного углерода процесс образования тетрафторэтилена можно представить уравнением



Экспериментальные данные в зависимости от различных технологических параметров приведены на рис. 42.

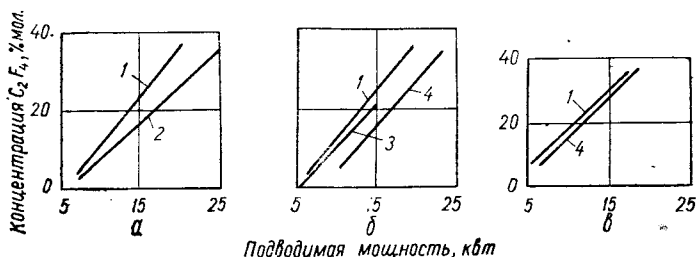


Рис. 42. Зависимость концентрации C_2F_4 в газовом потоке

от давления (a — 1 ат; $б$ — 0,5 ат; $в$ — 0,1 ат) и расхода C_2F_4 , $\frac{\text{см}^3}{\text{сек}}$,
1 — 25, 2 — 50; 3 — 0,4; 4 — 10.

Из рисунка следует, что выход C_2F_4 возрастает с увеличением мощности, понижением давления и имеет максимум при определенном расходе тетрафторметана. В условиях опыта максимальный выход C_2F_4 был достигнут при расходе CF_4 , равном $25 \text{ см}^3/\text{сек}$. Также установлено, что максимальные выходы C_2F_4 при атмосферном давлении наблюдаются при температуре $3500\text{--}4000^\circ \text{K}$.

При этом закалка газа осуществлялась в охлаждаемом зонде, который служил для отбора проб газа на анализ. После закалки газ в основном состоял из C_2F_4 и CF_4 с примесями C_2F_6 и C_3F_8 . Концентрация тетрафторэтилена в закаленном газе была достигнута 69% мол.

С введением в плазму угольного порошка (графита) вместе с потоком газа выход C_2F_4 повышается до 75% мол.

Другие исследователи [132] изучали систему азот — фтор в температурном интервале от 1000 до $11\,000^\circ \text{K}$. При температуре в 5000°K выход NF составлял всего

лишь 0,001% мол. Расчеты показали, что при этой температуре и при давлении в 100 ат, выход NF достигал 0,1% мол. При увеличении температуры выше 7000° К выход NF значительно возрастает.

Значительный интерес представляют исследования в области синтеза азото-фтор-угольных соединений при введении в плазму смеси из трех компонентов: N, F, C в соотношении $C : N : F = 1 : 4 : 4$. В результате исследований, которые проводились при атмосферном давлении, было установлено, что в температурном интервале 2500—4500° К азот находится в виде фторциана и циана. Максимальная концентрация FCN наблюдается при температуре 3500° К (до 1% мол.), а CN — при 4500° К (до 5% мол.). При дальнейшем повышении температуры в системе преимущественно находятся атомы фтора, азота и углерода.

При введении в азотную плазму тетрафторметана и при закалке продуктов реакции со скоростью 10⁶° К основная часть связанного азота находится в виде трехфтористого азота и в меньшей степени перфторметиламина CF₃NF. В небольших количествах обнаружено также C₂F₆ и N₂F₄.

При взаимодействии CF₄ с C₂N₂ в плазме при атмосферном давлении был получен газ следующего состава: C₂F₄ — 8; N₂ — 83; FCN—3,5; C₂F₆, C₂N₂; и CF₃CN — около 1%.

Анализируя приведенные данные, можно отметить, что плазменный метод получения фтористых соединений может явиться весьма перспективным

Получение гидразина в плазме. Гидразин представляет собой бесцветную, вязкую, дымящуюся на воздухе жидкость с неприятным запахом. Температура кипения гидразина 113,5° С. При нагревании гидразин разлагается на азот и аммиак. Гидразин применяется для получения углеводородов из кетонов, используется в ракетной технике и т. д.

Существует несколько способов получения гидразина в электрическом разряде. Рассмотрим два метода: 1) синтез гидразина путем воздействия электрического разряда на газообразный аммиак в присутствии кислорода; 2) синтез гидразина из аммиака в азотной плазме.

При получении N₂H₄ по первому методу давление в системе выбирается в зависимости от типа электриче-

ского разряда (искровой, дуговой, тлеющий, коронный) и находится в пределах от двух — трех атмосфер до 100 мм рт. ст.

Электрические разряды имеют следующие параметры: напряжение — от 465 до 1500 в, силу тока — от 30 до 15 а. Температура для проведения процесса зависит от типа разряда и находится в пределах от 300 до 1000° С. С повышением температуры гидразин разлагается, поэтому в послеразрядной зоне предусматривается быстрое охлаждение системы до 5—10° С.

Существует несколько конструкций разрядных камер. В одной из них электрический разряд возникает между стержневым и тарельчатым электродами. В этом случае материалом для электродов служит платина, вольфрам, никель, нержавеющая сталь или медь с хромированной или никелированной поверхностью. Реактор представляет собой покрытый изоляцией сосуд со штуцерами для ввода и вывода жидкости и газа. Тарельчатый платиновый электрод погружается на глубину 200 мм в жидкий аммиак, температура которого равна — 78° С.

Особенностью другой конструкции разрядной камеры является наличие двух полых платиновых электродов, один из которых (катод) помещен в жидкий аммиак. Температура газа в области разряда составляет 300° С, давление в разрядной камере — 5—100 мм рт. ст., напряжение на электродах — 1500 в при силе тока 35 ма и частоте 10 кГц.

Для увеличения электропроводности жидкого аммиака к нему добавляют некоторое количество электролита, например, нитрата аммония. В качестве электролита можно использовать и водные растворы аммиака. Газообразные кислород и аммиак подаются в зону разряда через трубчатый платиновый электрод. Последний погружен в жидкий аммиак на глубину 1—2 мм. При воздействии разряда на аммиак в присутствии кислорода образуется гидразин [65]. Выход гидразина составляет 8,57 г/кат · ч, в случае прекращения подачи кислорода в разрядную зону количество образующегося гидразина снижается до 4,96 г/кат · ч. В табл. 38 приведена зависимость выхода гидразина от различных технологических и электрических параметров процесса [66].

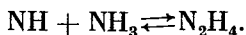
Второй метод получения гидразина описан в работе [77]. При исследовании процесса получения гидразина

Таблица 38

**Зависимость выхода гидразина от технологических
и электрических параметров**

Концентрация аммиака, % вес.	Напряже- ние, в	Сила тока, а	Выход гидразина, г/квт·ч	
			в присутст- вии кисло- рода	без кисло- рода
95	440	20	6,3	4,8
48	450	20	6,3	0,0
48	420	10	0,0	2,5

в азотной плазме температура поддерживалась равной 2500—3500° К, а давление 1 ÷ 8 ат. По этому способу в азотную плазму подавался безводный жидкий аммиак с температурой от 33,5 до 60° С. При встрече холодного и горячего потоков происходило мгновенное распыление жидкого аммиака с образованием радикалов. Последние взаимодействовали с аммиаком, образуя гидразин [77],



После растворения в жидком аммиаке гидразин поступал в разделительную колонну. Чистый гидразин собирался в нижней части колонны и затем отводился в емкость готового продукта. Газ, состоящий из паров аммиака и азота, выводился из разделительной колонны сверху, проходил конденсатор и сепаратор, где жидкий аммиак отделялся от азота, после чего оба компонента вновь поступали в реакционную зону.

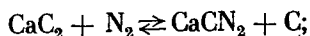
Выход гидразина составлял 9—12 г/квт·ч.

Получение цианамид кальция в плазме [19]. Химически чистый цианамид кальция представляет собой бесцветные кристаллы с температурой возгонки 1090° С. Он содержит 34,9% азота. Цианамид кальция широко применяется в сельском хозяйстве в качестве удобрения, для протравки зерна, борьбы с грызунами и особенно широко используется в качестве дефолианта для снятия листьев хлопчатника перед уборкой.

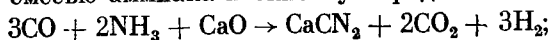
В промышленности цианамид кальция широко используется как полупродукт для получения цианистого плава, дицианамид и тиомочевину. Цианистый плав используется в золотодобывающей промышленности, в цветной металлургии, для закалки специальных сталей и т. д.

Существует несколько методов получения цианмида кальция:

азотирование карбида кальция



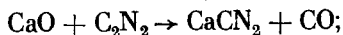
взаимодействие окиси кальция (или углекислого кальция) со смесью аммиака и окиси углерода



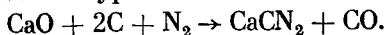
взаимодействие окиси кальция или известняка с парами синильной кислоты



взаимодействие окиси кальция с дицианом



прямой синтез в потоке азотной плазмы из извести, углерода и азота по уравнению



Последний процесс был осуществлен в плазмотроне при температурах 2500—3000° К и времени контактирования исходных материалов с плазмой $0,27 \cdot 10^{-2}$ сек. Полученный продукт содержал до 20% связанного азота. Расчеты показали, что энергетические затраты с учетом рекуперации тепла составляют до 5000 *квт-ч* на 1 *т* связанного азота.

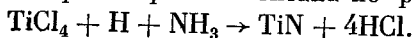
Получение нитридов металла в плазме. Нитриды представляют собой соединения химических элементов с азотом, в которых атом азота проявляет электроотрицательную валентность. Нитриды металлов — твердые кристаллические вещества с высокой температурой плавления, проводящие электрический ток.

Ценные свойства нитридов способствуют их широкому применению в технике. Так, при обработке стали аммиаком при определенной температуре на ее поверхности образуется пленка нитрида, придающая поверхности высокую твердость, повышенное сопротивление истиранию и другие свойства. Нитрид железа применяется в качестве катализатора при переработке твердого топлива и т. д.

Известно несколько способов получения нитридов. Некоторые из них образуются при взаимодействии нагретых металлов с азотом или аммиаком, они могут быть также получены при действии аммиака на гидраты металлов. Некоторые нитриды (нитриды бора, титана, молибдена, вольфрама, урана и других металлов) получаются при вза-

взаимодействии соответствующих галогенидов с жидким аммиаком. Перспективным методом получения нитридов является плазменный метод.

В плазменной водородной струе нитрид титана можно получить из четыреххлористого титана по реакции [118]



Процесс протекает при температуре 3000—4000° К. Содержание нитрида титана в конечном продукте составляет 95% вес. Примеси отмываются разбавленной соляной кислотой.

Нитриды редкоземельных металлов получают при пропускании чистого азота над жидкими металлами. Однако, в этом способе на поверхности расплава образуются корки нитрида, в результате чего прекращается доступ азота к жидкому металлу. При совмещении процесса плавки металлов с реакцией азотирования можно получить нитриды высокого качества. Плавка металлов осуществляется в дуговой печи под вакуумом, а азотирование в азотной плазме. Азот для этой цели используется высокой чистоты (примесей не более 0,004%). Зажигание дуги в печи осуществляется на аргоне. Сила тока поддерживается в пределах 180—260 а.

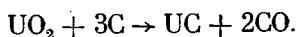
При получении нитридов плазменным методом исключается образование поверхностной корки. Диссоциация азота в плазме и интенсивное перемешивание расплава электрическим током обеспечивает высокую скорость реакции; нитриды не загрязняются кислородом и не гидролизуются. Некоторые свойства нитридов редкоземельных металлов, полученных при взаимодействии расплавленного металла с азотной плазмой, приведены в табл. 39 [113].

Таблица 39

Характеристика некоторых нитридов редкоземельных, полученных в азотной плазме

Соединение	Средний размер зерна, мк	Пористость, %	Примесь, %
CaN	15	1,0	0,0
NdN	100	1,0	10
CdN	50	3,0	0,0
DyN	30	0,0	1,0
HoN	20	1,0	1,0
ErN	20	1,0	2,0

Получение карбида урана [114] в плазме осуществляется путем восстановления двуокиси урана углеводородом:



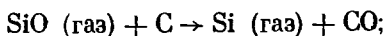
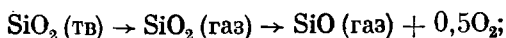
В реакторе, где протекает процесс, применяются расходоуемые электроды (диаметром 18,7 мм и длиной 610 мм), изготавливаемые из чистых тщательно измельченных исходных материалов, двуокиси урана и графита. Процесс осуществляется в интервале давлений 0,1—5 мм рт. ст. Карбид урана (температура плавления 2773° К), образуется на аноде в виде капелек. Поскольку температура анода, а следовательно, и капель карбида урана доходит до 5000° К, то значительное количество примесей, содержащихся в исходных продуктах, испаряется. Остаточное содержание примесей в карбиде не превышает 0,027%. Карбид урана получается в виде шариков размером от 6 до 0,04 мм.

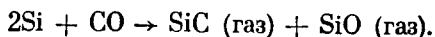
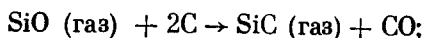
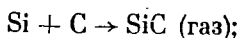
Сплав карбидов урана и циркония (5% UC и 95% ZrC) получают в реакторе указанного выше типа с расходоуемым электродом, который изготавливается из шихты, состоящей из окислов урана, циркония и углерода.

Получение карбида кремния [123] осуществляется в плазмотроне с расходоуемым анодом диаметром 9,5 мм. Катод располагается в одной плоскости с анодом под углом 45°. В качестве плазмообразующего газа применяется аргон. Питание реактора осуществляется от сварочных генераторов постоянного тока с напряжением 70 в при силе тока до 350 а.

Расходоуемые электроды изготавливаются следующим образом: в шихту с соотношением двуокиси кремния и графита 71 : 29 вводится связывающее до 43% от веса двуокиси кремния и графита, затем масса тщательно перемешивается. В качестве связующего применяются вещества с температурой сгорания 900—950° С. Прессование электродов осуществлялось при давлении 1360 кг/см²; сушка — при 100° С и обжиг — при 800° С в восстановительной среде.

В зоне высоких температур протекают следующие процессы:





Выход карбида кремния при восстановлении двуокиси кремния углеродом в плазме составляет 62,2%.

Получение формальдегида описано в работе [63]. Для окисления метана в плазме вводился воздух вместо кислорода. Максимальный выход формальдегида в этом случае составлял около 8% от пропущенного метана при соотношении между воздухом и метаном, равном 20:1. Применение воздуха вместо чистого кислорода увеличили выходы альдегида в 3—4 раза (при тех же соотношениях метана и кислорода). Скорость закалки продуктов реакции составляла $5 \cdot 10^7$ град/сек. Авторы предполагают, что увеличение выхода формальдегида при замене чистого кислорода воздухом происходит за счет каталитического влияния окислов азота, которые образуются при наличии азота в процессе окисления метана.

Получение монокристаллов в плазменной струе. В настоящее время в полупроводниковой технике, в лазерах, в точном машиностроении, в буровых инструментах и т. д. широко используются монокристаллы корунда, карбида кремния и др., обладающие высокой твердостью.

Плазменный метод наиболее применим для получения кристаллов из тугоплавких материалов. В качестве плазмообразующего газа применяется аргон или аргон в смеси с кислородом или водородом.

Монокристаллы могут быть получены в электродуговом плазменном реакторе, в реакторе с высокочастотным индукционным нагревом [13]. В случае использования электродугового плазменного реактора порошок, питающий кристалл, вводится в аргонную плазму с помощью специального механизма подачи порошка. Выращивание кристаллов происходит в месте контакта алюминиевого прута — суппорта с плазменной струей. Скорости подачи порошка и перемещение суппорта определяются скоростью роста кристалла.

При применении высокочастотного индукционного нагрева в плазменной струе отсутствуют продукты эрозии электродов, что позволяет получить монокристаллы высокой чистоты, а малая скорость истечения рабочего газа

способствует созданию благоприятных условий для роста кристаллов.

Конструкции индукционных плазменных горелок можно разделить на следующие группы: горелки с принудительным газовым охлаждением внутренней поверхности кварцевой трубки, с водяным охлаждением стенок кварцевой трубки и горелки с камерой, состоящей из набора медных водоохлаждаемых трубок. Основная часть тепловой нагрузки в такой камере воспринимается металлическими охлаждаемыми трубками, что позволяет получать безэлектродный индукционный разряд мощностью в несколько десятков киловатт. Для предотвращения утечки газа камера помещается в кварцевую или стеклянную трубку.

Схема плазменной индукционной горелки первого типа описана в работе [13]. Горелка состоит из трех кварцевых трубок и индуктора. При прохождении внутренней кварцевой трубки газ содержит частицы материала, из которых на выходе из горелки образуется кристалл.

Вблизи формирования кристалла скорость газа небольшая, что позволяет получить большое сечение факела, обволакивающего растущий кристалл. Газовые потоки в двух других кварцевых трубах обеспечивают регулирование температурного режима горелки.

В индукционных плазменных горелках можно получить монокристаллы сапфира, ниобия, окиси циркония и др. При этом диаметр кристаллов составляет 5—16 мм, длина — 30—90 мм (скорость выращивания — 20—55 мм/ч).

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамович Г. Н. Теория турбулентных струй, М., Физматгиз, 1960.
2. Аксенов В. П. и др. СВЧ — плазмотрон и некоторые возможные применения его в химии. — В сб.: «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме», М., «Наука», 1965.
3. Андреев Д. Н. Органический синтез в электрических разрядах, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953.
4. Андрущенко А. И. Термодинамические расчеты оптимальных параметров тепловых электростанций, М., «Высшая школа», 1963.
5. Аравин Г. С. и др. Теоретические методы исследования заалки химических и электронных процессов в низкотемпературных плазменных струях. — В сб.: «Низкотемпературная плазма», М., «Мир», 1967.
6. Атрощенко В. И. и др. Технология связанного азота. Харьков, Изд-во Харьковского Университета, 1962.
7. Атрощенко В. И. Технология азотной кислоты, М., Госхимиздат, 1962.
8. Баженова Т. В. и др. Термодинамические и газодинамические параметры низкотемпературной плазмы. — В сб.: «Низкотемпературная плазма», М., «Мир», 1967.
9. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда, М., Госатомиздат, 1961.
10. Брон О. Б., Движение электрической дуги в магнитном поле, М., Госэнергоиздат, 1944.
11. Брон О. Б. Электрическая дуга в аппаратах управления. М., Госэнергоиздат, 1954.
12. Вебб Г. У. Окислы азота, поглощение их и переработка. М., Гостехиздат, 1931.
13. Воронин и др. Некоторые характеристики высокочастотного индукционного газового разряда и особенности его применения для синтеза тугоплавких кристаллов диэлектриков. — В сб.: «Низкотемпературная плазма», М., «Мир», 1967.
14. Вурзель Ф. Б., Полак Л. С. Получение ацетилена и олефинов из некоторых углеводородов и бензина прямой гонки в плазменной струе. — В сб.: «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме», М., «Наука», 1965.
15. Ганз С. Н. и др. Фиксация атмосферного азота в плазменной струе. Труды Международного Симпозиума по исследованию и применению низкотемпературной плазмы. М., 1965.
16. Ганз С. Н., Мельник А. П. Получение окислов азота из воздуха. — В сб.: «Химия и технология минеральных удобрений». Ташкент, ФАН, 1966.
17. Ганз С. Н. та ін. Одержання зв'язаного азоту в потоці плазми. — У зб.: «Хімічна промисловість України». Вип. I (25), К., ІНТІ, 1966.
18. Ганз С. Н. и др. Плазма в промышленности. К., ИНТИ, 1966.
19. Ганз С. Н. и др. Получение связанного азота в плазме. К., ИНТИ, 1967.

20. Ганз С. Н., Мельник А. П. Синтез окиси азота из воздуха в плазменных реакторах.— В сб.: «Сборник докладов третьей Всесоюзной научно-технической конференции по генераторам низкотемпературной плазмы». Минск, АН БССР, 1967.
21. Ганз С. Н. и др. Исследование процесса синтеза циана из азота и углерода в плазменных реакторах.— В кн.: «Сборник докладов третьей Всесоюзной научно-технической конференции по генераторам низкотемпературной плазмы». Минск, АН БССР, 1967.
22. Ганз С. Н. и др. Получение ацетилена и цианистых соединений в плазме. К., ИНТИ, 1968.
23. Говард У. Б. Производство нефтехимического ацетилена.— В сб.: «Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки». Т. 3, М., Гостехиздат, 1962.
24. Гриненко Б. С., Зелизный Л. М. Производство ацетилена из природного газа. К., Изд-во технической литературы, 1963.
25. Гуляев Г. В., Полак Л. С. Получение ацетилена из метана в плазменной струе.— В сб.: «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме», М., «Наука», 1965.
26. Гуляев Г. В. и др. Кинетика и термодинамика образования окислов азота в плазменной струе.— В сб.: «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме», М., «Наука», 1965.
27. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II, М., Изд-во АН СССР, 1962.
28. Даутов Г. Ю. и др. Исследование работы плазмотрона с воздушной стабилизацией дуги.— «Прикладная механика и техническая физика», 1961, № 6.
29. Даутов Г. Ю. Положительный столб электрической дуги в потоке. «Прикладная механика и техническая физика». 1963, № 4.
30. Даутов Г. Ю., Жуков М. Ф. Критериальное обобщение характеристик плазмотронов вихревой схемы. «Прикладная механика и техническая физика». 1965, № 6.
31. Даутов Г. Ю. и др. Исследование плазмотрона с межэлектродной вставкой. Изв. СО АН СССР. 1965, № 10.
32. Даутов Г. Ю., Жуков М. Ф. Некоторые обобщения исследований электрических дуг.— «Прикладная механика и техническая физика». 1965, № 2.
33. Даутов Г. Ю. и др. Особенности работы генераторов низкотемпературной плазмы с вихревой стабилизацией дуги и обобщение результатов исследований. В сб.: «Низкотемпературная плазма». М., «Мир», 1967.
34. Движущаяся плазма.— Сб. переводов. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1961.
35. Донской А. В. и др. Высокочастотная электротермия. М., Машгиз, 1965.
36. Еремин Е. Н., Мальцев А. П. Термодинамические равновесные концентрации окиси азота.— ЖФХ. 1956, вып. 5.
37. Заболоцкий Т. В. Прямое окисление азота. «Химическая наука и промышленность», 1956, № 6.

38. Залесский А. М. Электрическая дуга отключения. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963.
39. Зельдович Я. Б. и др. Окисление азота при горении. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
40. Зельдович Я. Б. и др. Окисление азота в атомном реакторе с высокотемпературными тепловыделяющими элементами.— В сб.: «Фиксация атмосферного азота». М., Сектор НТИГИАП, 1963.
41. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., Физматгиз, 1963.
42. Иванов Ю. И. Эффективность сжигания надслойных горючих газов в топках. Таллин, Эстюсиздат, 1959.
43. Иванов Ю. И. Основы расчета и проектирования газовых горелок. М., Гостоптехиздат, 1963.
44. Ильин Д. Т., Еремин Е. Н. Пиролиз паров бензина до ацетилена и олефинов в пароводяной плазме.— ЖФХ, 1962, 36, вып. 7.
45. Ильин Д. Т., Еремин Е. Н. Пиролиз паров бензина до ацетилена и олефинов в водородной плазме. ЖФХ. 1962, вып. 10.
46. Ионные, плазменные и дуговые ракетные двигатели. М., Госатомиздат, 1961.
47. Кайзер К. Азот и его использование. Петроград. Изд. К. Л. Риккера, 1916.
48. Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
49. Карасик В. Р. Физика и техника сильных магнитных полей. М., «Наука», 1964.
50. Кертис Г. А. Связанный азот. М., Госхимтехиздат, 1934.
51. Кисель В. С. и др. Обобщение вольтамперных характеристик коаксиального плазмотрона с магнитной стабилизацией электрической дуги. Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1967, № 10.
52. Кисель В. С. и др. Теоретические и экспериментальные исследования характеристики коаксиального плазмотрона с магнитной стабилизацией электрической дуги.— В сб.: «Сборник третьей Всесоюзной научно-технической конференции по генераторам низкотемпературной плазмы». Минск, АН БССР, 1967.
53. Кобозев Н. Н. и др. Термодинамика эндотермических процессов фиксации азота.— В кн.: Кертиса Г. А. «Связанный азот». М., Госхимтехиздат, 1934.
54. Козлов Г. И. и др. Образование окислов азота при взаимодействии плазменной струи с водой.— «Химия высоких энергий». 1967, № 5.
55. Кондратьев В. Н. Термическое разложение метана.— В сб.: «Химическая кинетика и ценные реакции». М., «Наука», 1966.
56. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М., «Металлургия», 1966.
57. Кутателадзе С. С., Ясько О. И. Обобщение характеристик электродуговых подогревателей.— «Инженерно-физический журнал», 1964, № 4.

58. Ляб Л. Основные процессы электрических разрядов в газах. М., Госэнергоиздат, 1950.
59. Лиховский Д. Н. Теплопередача и энергодинамика. М.—Л., Госэнергоиздат, 1949.
60. Маркевич А. М. и др. Роль закалки в реакции синтеза окиси азота.— «ЖФХ», 1959, 33, вып. 3 и 4.
61. Михеев М. А. Основы теплопередачи. М.—Л., Госэнергоиздат, 1947.
62. «Нефтепереработка и нефтехимия». 1967, № 3.
63. Овсянников А. А., Полак Л. С. Окисление метана в плазменной струе.— В сб.: «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме», М., «Наука», 1965.
64. Патент Англии, № 728392, 1955.
65. Патент Англии, № 958773, 1961.
66. Патент Англии № 958776, 1961.
67. Патент Англии, № 890414, 1962.
68. Патент США, № 2958584, 1960.
69. Патент США, № 3104828, 1956.
70. Патент США, № 3118489, 1960.
71. Патент США, № 1934838, 1933.
72. Патент США, № 3149915, 1964.
73. Патент США, № 3051639, 1962.
74. Патент Франции, № 1338946, 1963.
75. Патент Франции, № 1345152, 1963.
76. Патент Франции, № 1173207, 1959.
77. Патент ФРГ, № 1159402, 1963.
78. Патент Швеции, № 199141, 1965.
79. Полак Л. С. Химические процессы в низкотемпературной плазме.— В сб.: «Низкотемпературная плазма». М., «Мир», 1967.
80. Полак Л. С., Щипачев В. С. Вопросы оптимизации процесса получения окислов азота в плазменной струе.— В сб.: «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». М., «Наука», 1965.
81. Полак Л. С., Хаит Ю. Л. Некоторые вопросы кинетики реакций в плазменных струях.— ДАН СССР. 1964, № 4.
82. Получение и исследование высокотемпературной плазмы. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
83. Райзер Ю. П. Образование окислов азота в ударной волне при сильном взрыве в воздухе.— ЖФХ. 1959, вып. 3.
84. Рей К. Химическая кинетика воздуха при высокой температуре.— В сб.: «Исследования гиперзвуковых течений». М., «Мир», 1964.
85. Розловский А. Н. Горение смесей окиси азота с водородом. ЖФХ. 1956, вып. 7.
86. Розловский А. И. Кинетика высокотемпературного распада окиси азота.— В сб.: «Фиксация атмосферного азота». М., Сектор НТИ ГИАП, 1963.
87. Розловский А. И. Вопросы кинетики высокотемпературных гомогенных газовых реакций. Автореф. докт. дис., М., 1964.
88. Роуз Д., Кларк М. Физика плазмы и управляемые термоядерные реакции. М., Госатомиздат, 1963.

89. Самарвилл Д. ж. Электрическая дуга. М., Госэнергоиздат, 1962.
90. Сергеев и др. Некоторые результаты исследования электродугового подогревателя с газовой стабилизацией разряда. — «Инженерно-физический журнал». 1963, № 1.
91. Смоляков В. Я. О некоторых особенностях горения электрической дуги в плазмотроне постоянного тока. — «Прикладная механика и техническая физика». 1963, № 6.
92. Смородин А. И. и др. Исследование некоторых моделей плазмохимического реактора для синтеза ацетилена. — Тезисы докладов на Межвузовской конференции по химии и физике низкотемпературной плазмы. М., 1967.
93. Современные проблемы теплообмена. М.—Л., «Энергия», 1966.
94. Тиходеев Г. М. Энергетические свойства электрической сварочной дуги. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961.
95. Тодд Д. ж., Шитс Р. Разработка 30-квт электродугового двигателя с регенеративным охлаждением. — «Ракетная техника и космонавтика», 1965, 3, № 1.
96. Филлипс Р. К., Фергусон Ф. А. Химический синтез при высоких температурах. — В сб.: «Исследования при высоких температурах». М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
97. Финкельбург В., Меккер Г. Электрические дуги и термическая плазма. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1961.
98. Фрост А. В. Избранные научные труды. М., Изд-во МГУ, 1960.
99. Хаит Ю. Л. Некоторые приложения статистической механики неравновесных процессов к задачам плазмохимии. — «Сборник докладов третьей Всесоюзной научно-технической конференции по генераторам низкотемпературной плазмы». Минск, АН БССР, 1967.
100. Цирлин А. М. Смещение газовых потоков при высоких температурах и больших различиях в плотностях. — «Теоретические основы химической технологии». 1967, № 4.
101. Щипачев В. С. Фиксация атмосферного азота в плазменной струе. — Автореферат канд. дисс., М., 1966.
102. Энгель А. Ионизированные газы. М., Физматиздат, 1959.
103. Эпштейн Д. А. Химия и технология связанного азота, М., ОНТИ, 1935.
104. Ясько О. И. Обобщение характеристик электрических дуг — «Инженерно-физический журнал». 1964, № 12.
105. Adams V. W. Aeronautical research council, current papers, London, 1964, № 743.
106. Baddour R. F., Blanchet J. L. Ind. Eng. Chem. Process Desing and Develop. 1964, № 3, 258.
107. Blanchet J. L., Parent J. R. Canad J. Chem. Eng. 1964, № 5, 264.
108. Canad. Mining and Metallurgy. Bull. 1965, № 637.
109. Duff R. E., Davidson N. J. Chem. Phys. 1959, v. 35, 1018.
110. Duff R. E., Bauer S. H. J. Chem. Phys. 1962, v. 36, 1754.
111. Freedman E., Daiber J. J. Chem. Phys. 1961, v. 34, 1271.

112. Freeman M. P., Skrivan J. F. A. I. Chem. Eng. J. 1962, v. 8, 450.
113. Gambino R. J., Cuamo J. J. J. Electrochem. Soc. 1966, № 4, 401.
114. Gibson J. O., Weidman R. Chem. Eng. Progr. 1963, № 9, 53.
115. Gladisch M. Chim. et Ind. 1962, v. 88, 471.
116. Glik H. S., Klein J. J., Squire W. J. Chem. Phys. 1957, v. 27, 850.
117. Goldberger W. M., Oxley J. H. A. I. Chem. Eng. J. 1963, v. 9, 778.
118. Harmisch H., Heymer G. Chem. Ing. Techn. 1963, v. 35, № 7.
119. Industr. petroleum. 1962, 30, № 4, 77.
120. Kaufman H., Kelso J. J. Chem. Phys. 1953, 21, 751.
121. Kassel L. S. J. Amer. Chem. Soc. 1932, v. 54, 3949.
122. Kozlov G. I., Knorre V. G. Combustion and flame. 1962, v. 6, 253.
123. Kuhn W. E. J. Electrochem. Soc. 1963, № 4, 298.
124. Leuthner H. W., Stokes C. S. Ind. Eng. Chem. 1961, v. 53, 341.
125. Leuthner H. W. Ind. Eng. Chem. 1962, № 3.
126. Leuthner H. W. Ind. Eng. Chem. 1963, № 4.
127. Maniero D. A., Kienast P. F., Hirayama G. Westinghouse Engineer. 1966, № 3, 66.
128. Mordell D. L., Tompson A. L. a. o. Canad. J. Chem. Eng. 1960, December, 206.
129. Marynowski C. W., Phillips R. C. a. o. Ind. Eng. Chem. Fundamentals. 1962, № 1, 52.
130. Miller S. Acetylene, its properties, manufacture and uses. v. I. London, 1965.
131. Neumann K. L. Z. Elektrochem. 1962, v. 66, 551.
132. Raisen E., Carigan R. A. a. o. Appl. Spectry. 1965, v. 19, 41.
133. Reed T. B. J. Appl. Phys. 1961, v. 32, № 5.
134. Spink H. C., Guile A. E. Aeronautical research council, current papers. London, 1965, № 777.
135. Swift D. Proc. TREE Austall. 1964, v. 25, № 11.
136. Sennewald K., Schallus E. a. o. Chem. Ind. Techn. 1963, v. 35, 1.
137. Stanley H. M., Nash A. W. J. Soc. Chem. Ind. 1929, v. 48.
138. Stokes C. S., Knipe W. W. Ind. Eng. Chem. 1960, v. 52, № 4.
139. Sherwood T. K., Gilliland E. R. Ind. Eng. Chem. 1960, v. 52, № 7.
140. Trans. Canad. Inst. Mining and Metallurgy, 1965, v. 68, 169.
141. The application of plasmas to chemical processing, edited by R. F. Baddour and R. S. Timmins, The M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, London. 1967.
142. Vetter K. Z. Elektrochem., 1946, v. 53, 376.
143. Wise H., Frech M. J. Chem. Phys., 1952, v. 34, 1724.
144. Yuano E. L., Slaughter I. J. a. o. J. Chem. Phys. 1959, v. 63, 952.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	5
Глава I. Низкотемпературная плазма, ее получение.	
Устройство плазмотронов.	7
Некоторые свойства низкотемпературной плазмы	7
Электродуговые плазмотроны	12
Конструкции и характеристики плазмотронов	22
Основы расчета электродуговых плазмотронов	33
Безэлектродные плазмотроны	41
Глава II. Особенности химических процессов в низкотемпературной плазме	46
Глава III. Получение окиси азота в плазме	61
Физико-химические основы окисления азота в плазме	61
Исследование процесса окисления азота в плазменных реакторах	77
Сравнение эффективности некоторых методов заделки окиси азота	92
Технологическая схема опытно-промышленной установки по окислению азота в плазме	96
Определение энергетических затрат на производство связанного азота плазмохимическим методом	102
Глава IV. Получение ацетилена в плазме	107
Физико-химические основы процесса получения ацетилена	109
Технология получения ацетилена из углеводородов	126
Глава V. Получение цианистых соединений в плазме	136
Получение дициана в плазме	136
Получение цианистого водорода в плазме	145
Глава VI. Применение плазмы в производстве других химических продуктов	160
Литература	170

Семен Наумович Ганз, канд. техн. наук,
 Андрей Петрович Мельник, инж.,
 Владимир Дмитриевич Пархоменко, канд. техн. наук

Плазма в химической технологии

Редактор издательства инж. Л. Б. Легкобыт
 Переплет художника Ф. И. Цыбульского
 Художественный редактор А. П. Валькович
 Технический редактор С. В. Анненков
 Корректор Я. Я. Чигрина

Сдано в набор 31.I.1969 г. Подписано к печати 19.VI.1969 г. Формат бумаги 84×108^{1/32}. Объем: 5,5 физ. л.; 9,24 усл. л.; 9,2 уч.-изд. л. Тираж 1870. БФ 01491. Цена 89 коп.

Издательство «Техніка», Киев, 4, Пушкинская, 28.

Отпечатано с матриц Киевской книжной фабрики № 1 Комитета по печати при Совете Министров УССР, Довженко, 5, в Книжной типографии «Коммунист» Комитета по печати при Совете Министров УССР, Харьков, Пушкинская, 29. Зак. 116.