

Список литературы

1. Боборыкин А.Г. Исследование и разработка процесса получения в кипящем слое губчатого железа — исходного продукта для выплавки высококачественных сталей : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1974. — 22 с.
2. Hideaki Muraki, Shimichi Matunaga, Yoshiyasu Fujitani et al. A new catalyst system for endothermic gas production // J. Heat Treating. — 1988. — Vol. 6, № 2. — P. 71–75.
3. Flytzani-Stephanopoulos M., Gerald E. Voecks. Catalytic autothermal reforming increases fuel cell flexibility // Energy Progr. — 1981. — Vol. 1, № 1–4. — P. 52–58.
4. Денбовецкая Е.Н., Леванюк Т.А. Катализатор для получения эндогаза // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1996. — № 5–6. — С. 34–37.
5. Веселов В.В., Денбовецкая Е.Н., Леванюк Т.А. Научные и технические проблемы катализаторов конверсии углеводородов // Хим. технология. — 1982. — № 6. — С. 17–26.
6. Денбовецкая Е.Н., Леванюк Т.А., Зайчук И.А., Сичкарь О.Н. Влияние щелочной добавки на активность и зауглероживание никелевого катализатора конверсии природного газа // Там же. — 1989. — № 3. — С. 27–30.
7. Денбовецкая Е.Н., Леванюк Т.А., Зайчук И.А. Опыт эксплуатации катализатора конверсии нефtezаводских газов в экстремальных промышленных условиях // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1992. — № 6. — С. 28–31.

Поступила в редакцию 17.03.10

The Investigation of Autothermal Natural Gas Conversion with Air

Marchuk Yu. V.

The Gas Institute of NASU, Kiev

The dependence of reagents transformation depth on initial mix composition and temperature by laboratory installation is investigated. The experimental conditions simulate industrial processes parameters of autothermal natural gas with air conversion. Working parameters range is experimentally determined. In this range braking kinetic practically do not affect on thermodynamic equilibrium achievement by reacting mix components.

Key words: technological atmosphere, natural gas autothermal conversion, braking kinetic.

Received March 17, 2010

УДК 699.296

Термовакuumный метод получения диоксида циркония

Кутовой В.А., Николаенко А.А.

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

Разработан энергоберегающий метод получения диоксида циркония из гидроксида циркония. Приведено описание схемы термовакuumной установки. Исследованы макро- и микроструктура полученного материала. Определен химический состав полученного диоксида циркония. Показана эффективность использования данного метода, позволяющего сократить энергопотребление в 3 раза.

Ключевые слова: диоксид циркония, термовакuumная установка, энергобережение.

Розроблено енергоберігаючий метод одержання діоксиду цирконію із гідроксиду цирконію. Наведено опис схеми термовакuumної установки. Досліджена макро- та мікроструктуру одержаного матеріалу. Визначено хімічний склад одержаного діоксиду цирконію. Показано ефективність використання даного методу, що дозволяє зменшити енергоспоживання у 3 рази.

Ключові слова: діоксид цирконію, термовакuumна установка, енергобереження.

В настоящее время технологический процесс получения диоксида циркония из гидроксида циркония включает в себя три этапа: I этап — сушка гидроксида циркония в трубчатой печи ВНД-6М — 3 ч с начальной влажностью 80–85 % проходит при следующих режимах: 1 зона нагревания — 673–723 К; 2 зона нагревания — 723–823 К; время пребывания продукта в печи — 3 ч; затраты воздуха — 1–1,5 м³/ч; температура воздуха — 396–447 К; II этап — прожаривание при 873–1073 К за 1,5–3 ч; III этап — измельчение диоксида циркония с просеиванием по фракциям.

Энергетические затраты на перечисленные выше этапы получения диоксида циркония составляют около 1,1 кВт/кг. Приведенная технология имеет такие недостатки: теплопередача от газа к твердому телу требует большого количества нагретого газа или пара; стоимость трубчатых печей и их эксплуатационные расходы чрезмерно высокие.

Цель настоящей работы — разработка энергосберегающего метода получения диоксида циркония из гидроксида циркония в виде мелкодисперсного порошка по сокращенному технологическому процессу.

На вновь созданной термовакuumной установке (рисунок) разработана энергосберегающая технология получения диоксида циркония из гидроксида циркония с начальной влажностью 85 %, размер гранулы 4 × 15 мм [1].

Вакуумная установка состоит из вакуумного насоса 1, системы управления вакуумной установкой 2, бункера-питателя 3, в котором находится гидроксид циркония, трубчатого резистивного теплоизолированного нагревательного элемента 9, изготовленного из трубы в виде

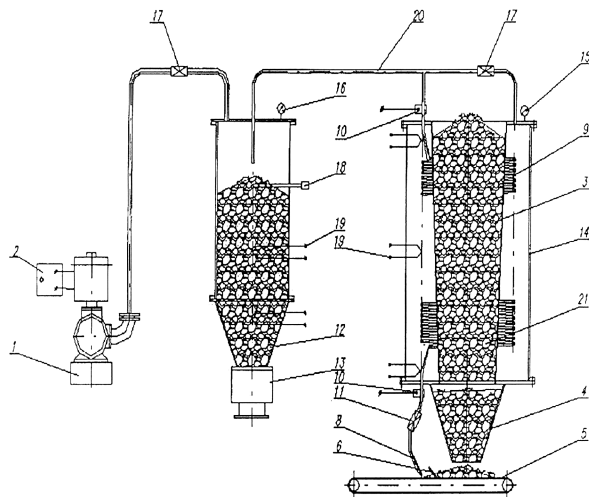


Схема вакуумной установки для получения диоксида циркония.

змеевика. Максимальная температура нагревателя 673 К, потребляемая мощность 16 кВт. Установка оснащена приемником высушенного сырья (бункер-накопитель) 12, вакуумными трубопроводами 20 и клапанами 17, системой загрузки 4 и выгрузки 13, измерителями давления 15, 16, температуры 19 и регулятором всасывающего воздуха 11, который позволяет регулировать концентрацию высушиваемого материала внутри нагревательного элемента. Второй конец нагревателя соединен вакуумным трубопроводом 20 с входным патрубком вакуумного насоса 1 через бункер-накопитель высушенного сырья 12, который выполнен в виде отдельного вакуумплотного корпуса. Минимальное давление в бункере-накопителе 1,33·10⁴ Па. Разряжение в полости нагревателя 9 и бункере-накопителе 12 создается вакуумным водокольцевым насосом ВВН. Температура полученного диоксида циркония измеряется термометрами 19, давление в бункере-накопителе контролируется вакуумметром 16. Такая конструкция установки обеспечивает высокопроизводительную, непрерывную технологию получения диоксида циркония из гидроксида циркония. Гидроксид циркония всасывается вместе с воздухом через патрубок 8 внутри нагревателя 9 с транспортера 5. Высота насыпанного слоя сырья на транспортере формируется раклею 6.

Процесс тепло- и массообмена гидроксида циркония в разных точках нагревателя не одинаковый. В начальный момент технологического процесса скорость движения гранул гидроксида циркония в направлении турбулентного потока воздуха мала, а температура их тел T₁ ниже температуры испарения влаги T₂, которая находится внутри гранулы (T₁ < T₂), поэтому начальный процесс сушки происходит за счет внутренней энергии гранулы. В результате этого затраты тепла на испарение влаги с поверхности гранулы приводят к понижению ее температуры и образованию на поверхности гранулы высушенного слоя с трещинами, который затрудняет отвод влаги из ее внутренних слоев.

Двигаясь внутри нагревательного элемента, нагретого до 633 К, гранулы гидроксида циркония соприкасаются с нагретыми стенками нагревателя, аккумулируют тепло и при этом быстро нагреваются до высокой температуры.

Суммарный поток тепла, который получает гранула за время от 0 до τ, находится так [2]:

$$Q = \int_0^{\tau} A q dt = c \rho V (T_c - T_0) \times [1 - \exp(-\alpha \tau / (c \rho R_v))], \quad (1)$$

где Q – суммарный поток тепла, Дж; A – площадь гранулы, m^2 ; q – мгновенный поток тепла, Вт; τ – время, с; c – удельная теплоемкость гранулы, Дж/(кг·К); ρ – плотность среды, кг/ m^3 ; V – объем гранулы, m^3 ; T_c – температура нагревания гранулы, К; T_0 – начальная температура гранулы, К; α – коэффициент теплопередачи, Вт/($m^2 \cdot K$); R_v – относительный объем гранулы, равный отношению объема гранулы к ее поверхности, $R_v = V/S$.

Скорость нагревания гранулы прямо пропорциональна разности температуры среды и температуры гранулы, зависит от коэффициента пропорциональности [3]:

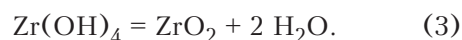
$$-dT/dt = \alpha(T_2 - T_1), \quad (2)$$

где dT/dt – скорость нагревания гранулы, К/с; T_1, T_2 – температура гранулы и среды, К.

Получив мощный поток тепла за короткое время, температура гранулы становится выше температуры испарения влаги, которая находится внутри гранулы ($T_1 > T_2$). При быстром понижении давления окружающей среды и интенсивном нагревании гранулы влага внутри высушиваемого гидроксида циркония резко вскипает, начинается процесс интенсивного паровыделения внутри гранулы. За счет интенсивного парообразования внутри гранулы давление в ней возрастает и становится значительно выше, чем на поверхности. Избыток давления разрывает гранулу гидроксида циркония на мелкие частицы.

В зависимости от физико-технических характеристик высушиваемых гранул гидроксида циркония и режимных параметров термовакуумного процесса происходит изменение физических, химических и механических свойств высушиваемого материала.

Воздух, который поступает в полость нагревательного элемента вместе с гранулами гидроксида циркония, также быстро нагревается, циркулирует между их нагретыми поверхностями и отбирает у гидроксида циркония влагу. Перемещаясь в полости нагревательного элемента, гидроксид циркония превращается в мелкодисперсный порошок диоксида циркония по реакции:



При дальнейшем продвижении частиц диоксида циркония в полости нагревательного элемента они еще больше измельчаются в результате трения о стенки нагревательного элемента и столкновения между собой. Полученный поро-

шок с размером фракций от 1,01 до 9,66 мкм диоксида циркония имеет влажность ниже 1 %.

Нагретый и измельченный порошок диоксида циркония поступает в бункер-накопитель 12 (см. рисунок), в котором происходит отделение влаги от высушенного материала. Влага, которая испарилась вместе с воздухом, поступает в вакуумный насос, а высушенный материал остается в бункере-накопителе. Продолжительность сушки гидроксида циркония измеряется секундами благодаря максимальной поверхности испарения, быстрому нагреванию, пониженному давлению окружающей среды и уменьшению объема гранул [4].

Для эффективного всасывания гранул гидроксида циркония (размер 4×15 мм, влажность 85 %) в нагреватель с температурой 633 К необходим поток воздуха интенсивностью 1 л/г гидроксида циркония. При этом количество электроэнергии, израсходованной для получения диоксида циркония влажностью < 1 % при давлении $1,33 \cdot 10^4$ Па в данной установке, составляет около 0,4 кВт/кг, что по сравнению с существующей технологией в 3 раза меньше. В процессе получения диоксида циркония на данной установке замечено отсутствие загрязнения его примесями. Химический состав диоксида циркония, %: Fe – 0,015; Al – 0,0075; Ca – 0,13; Cu – 0,013; Sn – 0,001; Si – 0,024; Cr – 0,001; Mn – 0,00034; Ti – 0,0008; Mo – 0,0011; Pb – 0,001.

Полученный диоксид циркония может быть использован для изготовления высокоогнеупорных изделий, жаростойких эмалей, тугоплавких стекол, различных видов керамики, искусственных драгоценных камней, режущих инструментов и абразивных материалов. В последние годы диоксид циркония применяется в волоконной оптике и электронике, а самое главное он является исходным материалом для производства металлического циркония.

В связи с широким применением диоксида циркония приводятся многочисленные исследования по разработке и усовершенствованию технологии его получения из природного сырья. При промышленном получении диоксида циркония большое внимание необходимо уделять его химической чистоте. Содержание примесей в диоксиде циркония от 1,5 до 2,5 % приводит к тому, что изделия, изготовленные из такого материала, склонны к распаду при длительных температурных воздействиях [5]. Скорость распада определяется скоростью зарождения центров кристаллизации новой фазы на включениях, что вызывает ухудшение свойств диоксида циркония за счет увеличения дефек-

тов в макроструктуре материала, в связи с чем происходит снижение модуля упругости этих образцов [6].

Выводы

Предложенная термовакuumная технология получения диоксида циркония из гидроксида циркония позволяет создать непрерывный энергосберегающий высокоэффективный метод, сократив при этом технологический процесс (вместо трех операций — одна).

Создана высокопроизводительная установка вакуумной сушки гидроксида циркония, в которой использован метод кондуктивной передачи тепла к высушиваемому объекту.

Диоксид циркония, полученный данным способом, имеет фракцию порошка < 10 мкм с высокой чистотой при полном отсутствии конгломератов.

Список литературы

1. Пат. 81138 Укр., МКІ⁸ F 26 В 9/06, F 26 В 3/20. Пристрій для термовакuumного сушіння / В.О.Кутовий. — Оpubл. 10.12.07, Бюл. № 20.
2. Лыков А.В. Теплообмен : Справ. — М. : Энергия, 1972. — 560 с.
3. Вейник А.И. Техническая термодинамика и основы теплопередачи. — М. : Металлургиздат, 1956. — 448 с.
4. Кутовой В.А., Николаенко А.А. Вакуумная технология получения диоксида циркония // Материалы V науч.-практ. конф. материаловедческих обществ России «Цирконий : Металлургия, свойства, применение» (Ершово, 24–28 нояб. 2008 г.). — Москва, 2008. — С. 33–35.
5. Караулов А.Г., Гребенюк А.А., Гулько Н.В. и др. Влияние длительных изотермических выдержек на изменение свойств огнеупоров из двуокиси циркония // Огнеупоры. — 1968. — № 9. — С. 45–51.
6. Smoot T.W., Whittemore D.S. Destabilization of Zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. — 1965. — Vol. 48, № 3. — P. 163.

Поступила в редакцию 10.02.10

Zirconium Hydroxide Obtaining by Thermal and Vacuum Method

Kutovoy V.A., Nikolaenko A.A.

National Scientific Center «Kharkov Institute of Physics and Technology»

The method of zirconium dioxide obtaining from zirconium hydroxide is developed. The schematic of thermal vacuum apparatus is provided. The macroscopic and microscopic structures of obtained material are investigated, zirconium dioxide composition is determined. The efficiency of the method for power consumption in 3 times reduction is displayed.

Key words: zirconium dioxide, thermal and vacuum installation, energy efficiency.

Received February 10, 2010

УДК 6225.577.4(477.6)

Оптимизация характеристик безламельных электродов химических источников тока

Ракитянская О.Ф., Трухтанова Л.В., Полищук В.Е.

Одесский национальный университет

Исследованы условия формирования электродов различного типа (в том числе безламельных) на основе электродного материала, содержащего никель-кобальтовую шпинель. Изучены его свойства в зависимости от различных технологических факторов. Дано объяснение найденным закономерностям. Найден оптимальный состав этого материала. Разработанные электроды могут быть использованы в новых модификациях источников тока с увеличенным ресурсом работы.

Ключевые слова: безламельный электрод, шпинель, химический источник тока.