

**ЖДАНОВ Дмитрий Вильданович**

**КИНЕТИКА И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ  
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО  
ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Тамбов – 2003

Работа выполнена в ФГУП "Тамбовский научно-исследовательский химический институт" и на кафедре "Технологическое оборудование и прогрессивные технологии" Тамбовского государственного технического университета.

**Научный руководитель** – доктор технических наук, профессор  
*Дворецкий Станислав Иванович*

**Научный консультант** – кандидат химических наук  
*Гладышев Николай Федорович*

**Официальные оппоненты:** Заслуженный деятель науки РФ,  
доктор технических наук, профессор

*Малыгин Евгений Николаевич*

Заслуженный деятель науки и техники РФ,  
доктор химических наук, профессор

*Вигдорович Владимир Ильич*

**Ведущая организация**    ОАО "Научно-исследовательский институт химикатов для полимерных материалов" ("НИИхимполимер"), г. Тамбов

Защита состоится "\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2003 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 при Тамбовском государственном техническом университете по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, ауд. 60.

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан "\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, доцент

*В.М. Нечаев*

---

---

---

Подписано к печати 28.04.2003  
Формат 60 × 84 / 16. Гарнитура Times New Roman. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Объем: 0,93 усл. печ. л.; 1,2 уч.-изд. л.  
Тираж 100 экз. С. 305

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

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Наиболее экологически безопасными и в то же время технологичными являются способы получения надпероксида калия, основанные на химическом взаимодействии относительно дешевых пероксида водорода и гидроксида калия при интенсивном обезвоживании. Разработка нового процесса получения надпероксида калия требует комплексного подхода: с одной стороны, необходимо учитывать свойства реакционной среды как объекта химических превращений, а именно высокую реакционную способность конечного продукта к водяному пару, с другой – как объекта процесса сушки.

Исследование кинетических закономерностей и разработка аппаратного оформления нового технологического процесса получения надпероксида калия весьма актуальны как в научном, так и в практическом плане.

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР ФГУП "ТамбовНИХИ" по созданию экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий малотоннажного производства перекисных соединений и композитных смесей на их основе и федеральной целевой программой "Интеграция науки и высшего образования России на 2002–2006 годы" (Гос. контракт № И0556/1654 от 24.09.2002) по проекту "Создание механизма концентрации интеллектуальных и материально-технических региональных возможностей с целью разработки нового поколения систем жизнеобеспечения и средств защиты людей в чрезвычайных ситуациях техногенного и природного характера (на примере интеграции ТамГТУ и ФГУП "ТамбовНИХИ")".

**Цель работы.** Исследование кинетики и разработка аппаратного оформления нового ресурсосберегающего технологического процесса получения надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия. Для достижения указанной цели поставлены и решены следующие задачи: разработка нового ресурсосберегающего технологического процесса получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода; исследование кинетики разложения раствора перексосольвата пероксида калия, химического взаимодействия надпероксида калия с водяным паром сушильного агента, совмещенного физико-химического процесса получения надпероксида калия из перексосольвата пероксида калия в токе сушильного агента; изучение физико-химических свойств раствора перексосольвата пероксида калия, химического состава и свойств синтезированного по новой технологии надпероксида калия; разработка математической модели процесса получения надпероксида калия в аппаратах распылительного типа и методики их расчета; определение оптимальных условий осуществления технологического процесса получения надпероксида калия водным способом; разработка рекомендаций по аппаратному оформлению промышленного технологического процесса получения  $\text{KO}_2$  и выдача исходных данных для проектирования технологической линии производства мощностью 50 т  $\text{KO}_2$  в год.

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

Предложен стабилизатор раствора перексосольвата пероксида калия и установлено оптимальное его содержание в растворе. Исследовано влияние температуры на разложение стабилизированного раствора перексосольвата пероксида калия.

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

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

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

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

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

Разработана методика расчета аппарата распылительного типа.

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

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

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

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

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 12 печатных работах, в том числе получено два положительных решения о выдаче патентов РФ.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**1 Литературный обзор и постановка задач исследований.** Рассмотрены физико-химические основы и способы получения надпероксида калия. Критический обзор существующих способов и аппаратного оформления позволил выделить способы, в которых исходными реагентами являются относительно дешевые продукты основного неорганического синтеза – пероксид водорода и гидроксид калия. При этом синтез надпероксида калия протекает через образование промежуточного соединения – дипероксогидрата пероксида калия  $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$  с последующим диспропорционированием его до надпероксида калия  $KO_2$  и воды. Одновременно с целевыми реакциями протекает побочная реакция разложения надпероксида калия водой, снижение скорости которой требует интенсивного отвода влаги из зоны реакции.

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

Рассмотрены подходы к математическому описанию физико-химических процессов в аппарате распылительного типа. Проведен обзор методов расчета важнейших элементарных процессов, протекающих в распылительных аппаратах: распыления жидкости, аэродинамики движения частицы в высоко-

температурной газовой среде, тепломассообмена капли обезвоживаемого материала с парогазовой средой. Критически рассмотрены способы распыливания жидкостей, обоснована целесообразность использования пневматических форсунок.

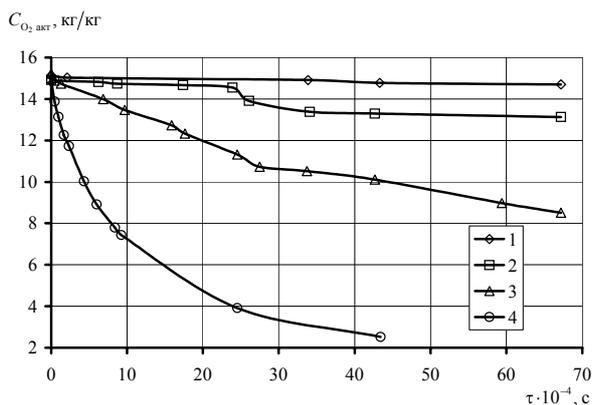
Определены задачи настоящей работы.

**2 Исследование физико-химических основ получения надпероксида калия в аппарате распылительного типа.** Приведены номенклатурные названия используемых для синтеза исходных веществ, описаны химические методы анализа, применяемые в работе.

Взаимодействие пероксида водорода и гидроксида калия при нормальных условиях – ярко выраженный экзотермический процесс, сопровождающийся разложением пероксидных продуктов и выделением атомарного кислорода. Для замедления этих процессов подобран стабилизатор – сульфат магния как относительно дешевый и не оказывающий влияния на потребительские свойства регенеративных продуктов на основе полученного  $\text{KO}_2$ .

Исследование кинетики разложения раствора пероксосолявата пероксида калия проводили для ряда растворов, полученных растворением гранулированного 85 %-го гидроксида калия в 50 %-ом водном растворе пероксида водорода (в мольном соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH}=1,75$ ) при температуре  $0^\circ\text{C}$ . Стабилизатор предварительно вводился в пероксид водорода в диапазоне мольных соотношений  $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \dots 1/250$ . Исследование кинетики разложения приготовленных растворов проводили при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Экспериментально установлено, что введение сульфата магния значительно повышает стабильность раствора, а оптимальное мольное соотношение  $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  соответствует значению  $1/750$ .

Кинетические кривые разложения раствора пероксосолявата пероксида калия в зависимости от его температуры приведены на рис. 1, из которого видно, что стабильность раствора возрастает при снижении температуры, и может составлять несколько месяцев при  $0^\circ\text{C}$  практически без потери активного кислорода.



В реальных же производственных условиях время хранения раствора пероксосолявата пероксида калия не превышает суток, следовательно, раствор можно хранить и при более высокой температуре. Так, если оценивать время стабильности в одни сутки, в течение которых убыль содержания активного кислорода не превышает 0,5 %, то температура раствора должна быть не выше  $25^\circ\text{C}$ .

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

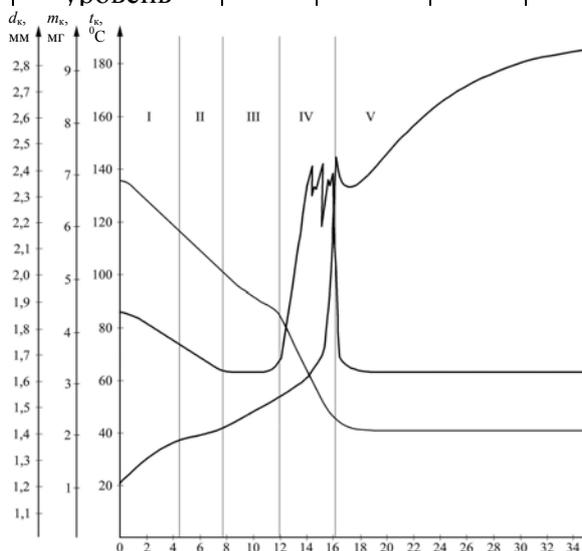
Важнейшими данными при моделировании и расчете процессов и аппаратов распылительного типа являются физико-химические свойства (вязкость, плотность и поверхностное натяжение) раствора пероксосолявата пероксида калия, определяющие спектр форсуночного распыла. На рис. 2, а, б, в представлены экспериментальные зависимости физико-химических свойств раствора пероксосолявата пероксида калия от концентрации воды и температуры раствора. На рис. 2, г изображена зависимость удельной теплоемкости раствора от содержания сухих веществ в нем.

Мольные соотношения  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH}=1,75$  и  $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2=1/750$  оставались неизменными для всех препаратов. Экспериментальные данные представлены на рис. 2. В работе получены аналитические зависимости для расчета физико-химических свойств.

Рис. 3 Кинетические кривые совмещенного процесса получения надпероксида калия водным способом

1 Интервалы варьируемых параметров

Уровни эксперимента	Факторы взаимодействия		
	$C_{\text{K}_2\text{O}_2}$ , кг/кг Г	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ , Па	$T$ , К
Нулевой уровень	0,5	5271	473



го типа сопровождается увеличением содержания водяного пара в сушильном агенте, инициирующим разложение надпероксида калия. Отсюда вытекает необходимость в количественной оценке кинетики взаимодействия надпероксида калия с водяным паром.

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

$$W = \frac{dC_{\text{K}_2\text{O}_2}}{dt} = -k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_{\text{K}_2\text{O}_2}^{n_{\text{K}_2\text{O}_2}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Проведен полный трехфакторный эксперимент ПФЭ-2<sup>3</sup> (табл. 1).

Кинетические параметры уравнения (1) рассчитывались по экспериментальным данным из решения обратной задачи

химической кинетики:  $k_0 = 4,05 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1} \text{ Па}^{-1,32}$ ,  $E = 9849 \text{ Дж/моль}$ ,  $n_{\text{K}_2\text{O}_2} = 0,27$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,32$ .

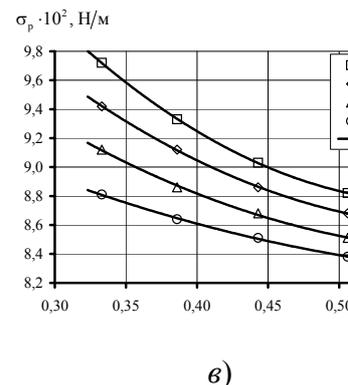
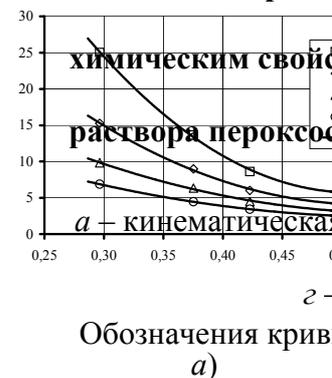
На специально разработанном экспериментальном стенде комплексно изучались процессы, протекающие в единичной капле раствора пероксосолювата пероксида калия при ее взаимодействии с высокотемпературной парогазовой средой в условиях вынужденной конвекции. На рис. 3 приведены зависимости температуры  $t_k(\tau)$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

На кинетических кривых выделены характерные периоды процесса получения надпероксида калия: I – прогрев капли; II – равновесное испарение; III – образование пены, которое начинается при достижении концентрации сухого вещества  $C_{\text{пов}} = 40 \dots 43 \%$  и происходит при постоянном диаметре капли; IV – синтез  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ; V – падающая скорость сушки и одновременное протекание побочных реакций разложения надпероксида калия водой и водяным паром.

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

**3 Разработка ресурсосберегающего технологического процесса получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода.** На основании литературно-патентного обзора физико-химических основ и способов получения надпероксида калия, а также проведенных экспериментальных исследований нами разработан непрерывный технологический процесс получения надпероксида калия (схема пилотной установки приведена на рис. 4).

Рис. 2 Экспериментальные кривые зависимости коэффициента поверхностного натяжения от концентрации пероксида калия в растворе



В аппарат 1 с мешалкой подают водный раствор пероксида водорода с концентрацией 50 % для стабилизации. Одновременно в этот аппарат дозируют кристаллогидрат  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  при мольном соотношении  $H_2O_2/MgSO_4 = 750$ . Затем в реактор 2, снабженный охлаждающей рубашкой, мешалкой и донной сеткой, подают стабилизированный пероксид водорода и непрерывно растворяют в нем гранулированный гидроксид калия с содержанием основного вещества 85 ... 90 % до тех пор, пока не будет достигнуто мольное соотношение  $H_2O_2/КОН = 1,75$ . При этом температура раствора не должна превышать  $10^\circ C$  во избежание разложения пероксидных продуктов. Получаемый таким образом раствор при температуре до  $25^\circ C$  остается стабильным в течение суток и хранится в емкостях 4, 5, откуда насосом 6 непрерывно подается в охлаждаемую пневматическую форсунку 7, размещенную на оси аппарата 8 распылительного типа. Воздух, используемый в качестве распыливающего агента подается компрессором 9. Для отвода влаги из реакционной дисперсной фазы в аппарат 8 газодувкой 10 подается воздух, нагретый до температуры  $200 \dots 220^\circ C$  в калорифере 11. Улавливание продукта осуществляется в циклоне 12.

Поддержание определенных значений содержания  $H_2O$  и  $CO_2$  в воздухе, используемом в качестве распыливающего и сушильного агента позволяет получать продукт с заранее заданным соотношением компонентов  $КO_2/КОН/К_2CO_3$ .

В соответствии с разработанной технологией нами создана пилотная установка получения надпероксида калия, проведены экспериментальные исследования и выпущена опытная партия продукта.

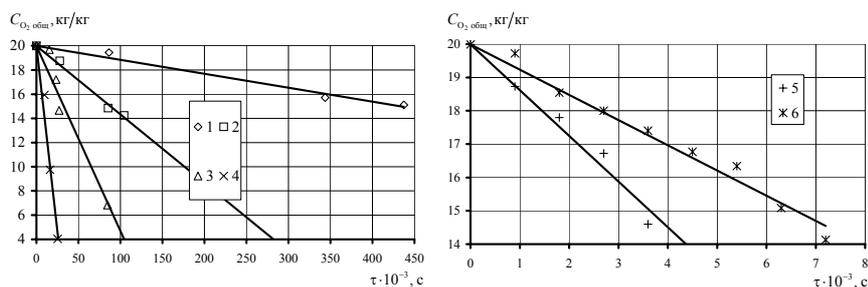
## 2 Результаты химического анализа образцов $КO_2$

Наименование определяемого вещества*	Содержание в % по образцам		
	1	2	3
$КO_2$	70,2	67,8	87,2

В таблице 2 представлены результаты химического анализа опытных образцов (1, 2), полученных на пилотной установке и серийно-промышленного образца 3, полученного окислением металлического калия.

Все три образца надпероксида калия исследованы методами ИКС, СКР, РФА. Установлено, что они не содержат свободного или связанного с  $K_2CO_3$  пероксида водорода, перкарбонатов, пероксида калия. Подтверждается наличие примеси карбоната в образцах 1, 2 и примеси гидратированного гидроксида калия во всех образцах 1–3. Содержание негидратированного КОН очень мало. Образцы 1, 2 содержат незначительную примесь основной соли

$K_2(OH)O_2 \equiv KO_2 \cdot КОН$  и новую фазу, которая предположительно относится к  $K_2(H_3O_2)O_2 \equiv KO_2 \cdot КОН \cdot H_2O$ . Подтверждение примеси двух указанных разновидностей основного надпероксида калия могло бы иметь важное практическое значение. С помощью специально приготовленных основных солей свойства источника кислорода можно менять в гораздо более широких пределах, чем только в случае обычных механических смесей  $КO_2 + КОН$  или же  $КO_2 + КОН \cdot H_2O$ .



**Рис. 5 Кинетика разложения опытного образца  $КO_2$  при относительной влажности воздуха:**  
 1) 5 0% · 2) 7,5 0% · 3) 10 0% · 4) 25 0% · 5) 50 0% · 6) 75 0%.

Проведены исследования кинетики разложения опытного образца  $КO_2$  эксикаторным методом при температуре  $20^\circ C$  в диапазоне относительной влажности воздуха 5 ... 75 %. Экспериментальные данные представлены на рис. 5.

Полученные данные являются важным источником информации при определении условий хранения и дальнейшей переработки  $КO_2$ .

**4 Математическое моделирование и аппаратурное оформление процесса получения надпероксида калия.** Разработана методика расчета параметров распыла пневматической форсунки. При этом физическая модель полидисперсного факела распыла представляет  $N$  струек со средним объемно-поверхностным начальным диаметром  $d_{32i}$  в каждой  $i$ -й струйке. Использование такого подхода значительно упрощает анализ процессов в полидисперсной системе, не прибегая к грубому осреднению ее параметров.

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

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

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

Для первой зоны. Изменения скорости движения капли в проекциях на оси координат описываются уравнениями:

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

$$\frac{d\vartheta_{kyi}}{dx} = \frac{1}{m_{ki}} \left( \frac{-\xi \pi d_{ki}^2 \rho_{п.г.} \vartheta_{kyi}^2}{8\vartheta_{kxi}} - \vartheta_{kyi} \frac{dm_{ki}}{dx} \right), \quad \vartheta_{kyi}(0) = \vartheta_{см} \sin \frac{\Psi}{2}. \quad (3)$$

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

Изменения радиуса и поперечного сечения факела, ограниченного  $i$ -й струйкой капель описываются уравнениями вида

$$\frac{dR_i}{dx} = \frac{\vartheta_{kyi}}{\vartheta_{kxi}} \sqrt{R_i^2 - R_{\Phi 0}^2}, \quad R_i(0) = R_{\Phi 0}; \quad (4)$$

$$\frac{df_i}{dx} = 2\pi R_i \frac{dR_i}{dx}, \quad f_i(0) = \pi R_{\Phi 0}^2. \quad (5)$$

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

Из экспериментов по изучению кинетики совмещенного физико-химического процесса получения  $CO_2$  водным способом отмечена необходимость решения внешней задачи тепловлагообмена, как фактора, определяющего кинетику процесса получения надпероксида калия в целом, т.е. лимитирующего. При этом полагаем, что все тепло, конвективно передаваемое материалу капли, идет на испарение растворителя при температуре равновесного испарения  $T_{рав}$ :

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

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

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

раствора по результатам экспериментальных данных.

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

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

$$\frac{dT_{п.г.}}{dx} = \frac{1}{G_{п.г.}} \left[ \frac{1}{c_{п.г.}} \left( c_r T_r \frac{dG_r}{dx} + c_n T_{пав} \frac{dG_n}{dx} - \sum_{i=1}^N \frac{n_{32i} \alpha (T_{п.г.} - T_{пав}) \pi d_{32i}^2}{\vartheta_{кxi}} \right) - T_{п.г.} \frac{dG_{п.г.}}{dx} \right], \quad T_{п.г.}(0) = T_{p.r.} \quad (7)$$

Изменение расхода раствора в  $i$ -й струйке составит

$$\frac{dG_{pi}}{dx} = n_{ki} \cdot \frac{dm_{ki}}{dx}, \quad i = \overline{1, N}, \quad G_{pi}(0) = n_{32i} \frac{\pi d_{32i}^3}{6} \cdot \rho_p \quad (8)$$

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

$$\frac{dG_p}{dx} = \sum_{i=1}^N \frac{dG_{pi}}{dx}, \quad G_p(0) = G_{p0} \quad (9)$$

Средняя концентрация сухих веществ в растворе находится из уравнения

$$\frac{dC_{с.в.}}{dx} = - \frac{G_{p0} C_{с.в.0}}{G_p^2} \cdot \frac{dG_p}{dx}, \quad C_{с.в.}(0) = C_{с.в.0} \quad (10)$$

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

$$\frac{d\rho_{п.г.}}{dx} = \frac{d\rho_n}{dx} + \frac{d\rho_r}{dx}, \quad \rho_{п.г.}(0) = \rho_{r0} + \rho_{n0} \quad (11)$$

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

$$\frac{d\rho_r}{dx} = -M_r \cdot \left[ \left( \frac{\rho_n}{M_n} + \frac{\rho_r}{M_r} \right) \cdot \frac{dT_{п.г.}}{T_{п.г.} dx} + \frac{d\rho_n}{M_n dx} \right], \quad \rho_r(0) = \rho_{r0} \quad (12)$$

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

$$\frac{d\rho_n}{dx} = \rho_n \left( \frac{dG_n}{G_n dx} - \frac{df_\phi}{f_\phi dx} - \frac{d\vartheta_{п.г.}}{\vartheta_{п.г.} dx} \right), \quad \rho_n(0) = \rho_{n0}; \quad (13)$$

$$\frac{dG_r}{dx} = G_r \left( \frac{d\rho_r}{\rho_r dx} + \frac{df_\phi}{f_\phi dx} + \frac{d\vartheta_{п.г.}}{\vartheta_{п.г.} dx} \right), \quad G_r(0) = \rho_r(0) f_\phi(0) \vartheta_{п.г.}(0) \quad (14)$$

Общий расход парогазовой смеси в полости факела можно определить из уравнения

$$\frac{dG_{п.г.}}{dx} = \frac{dG_n}{dx} + \frac{dG_r}{dx}, \quad G_{п.г.}(0) = G_{p.r.}, \quad (15)$$

где

$$\frac{dG_n}{dx} = -\frac{dG_p}{dx}, \quad G_n(0) = \rho_n(0)f_\phi(0)\vartheta_{n.r.}(0). \quad (16)$$

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

$$\frac{d\vartheta_{n.r.}}{dx} = \frac{1}{G_{n.r.}} \left( -\sum_{i=1}^N \left( \vartheta_{kxi} \frac{dG_{pi}}{dx} + G_{pi} \frac{d\vartheta_{kxi}}{dx} \right) - \vartheta_{c.r.} \frac{dG_{c.r.}}{dx} - G_{c.r.} \frac{d\vartheta_{c.r.}}{dx} + g \sum_{i=1}^N \frac{G_{pi}}{\vartheta_{kxi}} - \vartheta_{n.r.} \frac{dG_{n.r.}}{dx} \right), \quad \vartheta_{n.r.}(0) = \vartheta_{cm} \cos \frac{\Psi}{2}. \quad (17)$$

Скорость сушильного газа определяется из уравнения

$$\frac{d\vartheta_{c.r.}}{dx} = \frac{1}{\pi D^2/4 - f_\phi} \left( \frac{dG_{c.r.}}{\rho_{c.r.} dx} + \vartheta_{c.r.} \frac{df_\phi}{dx} \right), \quad \vartheta_{c.r.}(0) = \frac{4G_{c.r.0}}{\rho_{c.r.} \pi D^2}, \quad (18)$$

причем его расход

$$\frac{dG_{c.r.}}{dx} = -\frac{dG_r}{dx}, \quad G_{c.r.}(0) = G_{c.r.0}. \quad (19)$$

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

$$\frac{df_n}{dx} = \frac{df_\phi}{dx} - \frac{df_o}{dx}, \quad f_n(x_{1-2}) = 0 \quad (20)$$

и уравнением изменения площади основного потока в факеле

$$\frac{df_o}{dx} = f_o \left( \frac{dG_{n.r.}}{G_{n.r.} dx} - \frac{d\rho_{n.r.}}{\rho_{n.r.} dx} - \frac{d\vartheta_{n.r.}}{\vartheta_{n.r.} dx} \right), \quad f_o(x_{1-2}) = f_\phi(x_{1-2}). \quad (21)$$

При переходе ко второй зоне уравнения (17), (13), (14), (18) приобретают вид (22)–(25), соответственно:

$$\frac{d\vartheta_{n.r.}}{dx} = \frac{1}{G_{n.r.}} \left( -\sum_{i=1}^N \left( \vartheta_{kxi} \frac{dG_{pi}}{dx} + G_{pi} \frac{d\vartheta_{kxi}}{dx} \right) - \rho_{n.r.} f_n \vartheta_{n.r.} \frac{d\vartheta_{n.r.}}{dx} + g \sum_{i=1}^N \frac{G_{pi}}{\vartheta_{kxi}} - \vartheta_{n.r.} \frac{dG_{n.r.}}{dx} \right); \quad (22)$$

$$\frac{d\rho_n}{dx} = \rho_n \left( \frac{dG_n}{G_n dx} - \frac{df_o}{f_o dx} - \frac{d\vartheta_{n.r.}}{\vartheta_{n.r.} dx} \right); \quad (23)$$

$$\frac{dG_r}{dx} = 0; \quad (24)$$

$$\frac{d\vartheta_{c.r.}}{dx} = 0. \quad (25)$$

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

Полученные уравнения (2)–(25) с соответствующими условиями однозначности представляют замкнутую математическую модель процессов переноса количества движения, тепла и массы, решение которой позволяет оценить изменение основных параметров двухфазного дисперсного потока по высоте факела распыла, аксиально обдуваемого сушильным газом. Для численного интегрирования системы дифференциальных уравнений использовали метод Рунге–Кутты четвертого порядка с автоматическим выбором шага интегрирования.

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

С использованием математической модели (2)–(25) разработана методика итерационного расчета аппаратов распылительного типа. Исходными данными для расчета являются:  $G_{p0}$ ,  $T_{p0}$ ,  $C_{p0}$ ,  $p_{p.g.}$ ,  $T_{p.g.}$ ,  $f_p$ ,  $f_{p.g.}$ ,  $\psi$ ,  $N$ ,  $D$ ,  $T_{c.g.}$ ,  $d_{вх}$ ,  $d_{вых}$ .

**Алгоритм.**

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

Шаг 2. Сформировать НУ для уравнений (2)–(19).

Шаг 3. Проинтегрировать систему уравнений (2)–(25) математической модели процесса получения  $CO_2$  в аппаратах распылительного типа с НУ, правый конец отрезка интегрирования определить из условия достижения значения концентрации сухого вещества  $C_{с.в.} \approx 1$  кг/кг.

Шаг 4. При невыполнении условия  $k_{D \min} D/2 \leq R_{\phi \max} \leq k_{D \max} D/2$  произвести коррекцию диаметра распылительной камеры аппарата

$$D = \begin{cases} D + \Delta, & R_{\phi \max} < k_{D \min} D/2 \\ D - \Delta, & R_{\phi \max} > k_{D \max} D/2 \end{cases},$$

где  $\Delta$  – шаг коррекции, определяемый экспериментально, и перейти к шагу 2. В противном случае рассчитать высоту камеры  $H = k_{Hx}(C_{с.в.} \approx 1)$  (расчет закончен).

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

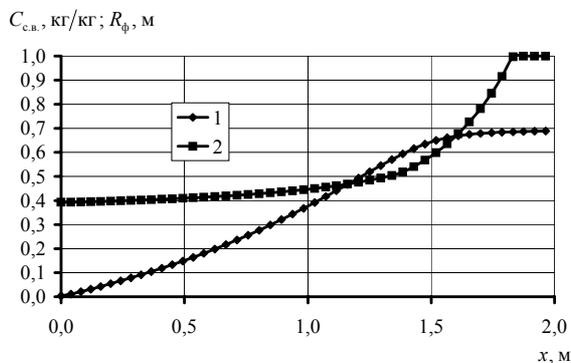
Результаты расчета распылительного аппарата по описанному алгоритму для технологической линии производительностью 50 т надпероксида калия в год представлены на рис. 6.

Как можно видеть из рисунка, максимальный радиус факела составил 0,69 м, а образование надпероксида калия заканчивается в поперечном сечении распылительной камеры на расстоянии 1,85 м от среза сопла.

При этом входные конструктивные и режимные параметры процесса принимают значения:  $D = 1,5$  м,  $\psi = 30^\circ$ ,  $f_p = 7,065 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>,  $f_{p.g.} = 4,522 \cdot 10^{-6}$ ,  $N = 20$ ,  $G_{p0} = 9,343 \cdot 10^{-3}$  кг/с,  $G_{c.r.0} = 4,756 \cdot 10^{-1}$  кг/с,  $p_{p.g.} = 2,943 \cdot 10^5$  Па,  $T_{c.g.} = 498$  К,  $T_{p.g.} = 283$  К,  $T_p = 283$  К,  $d_{вх} = 0,0004$  кг/кг,  $d_{вых} = 0,012$  кг/кг.

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

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



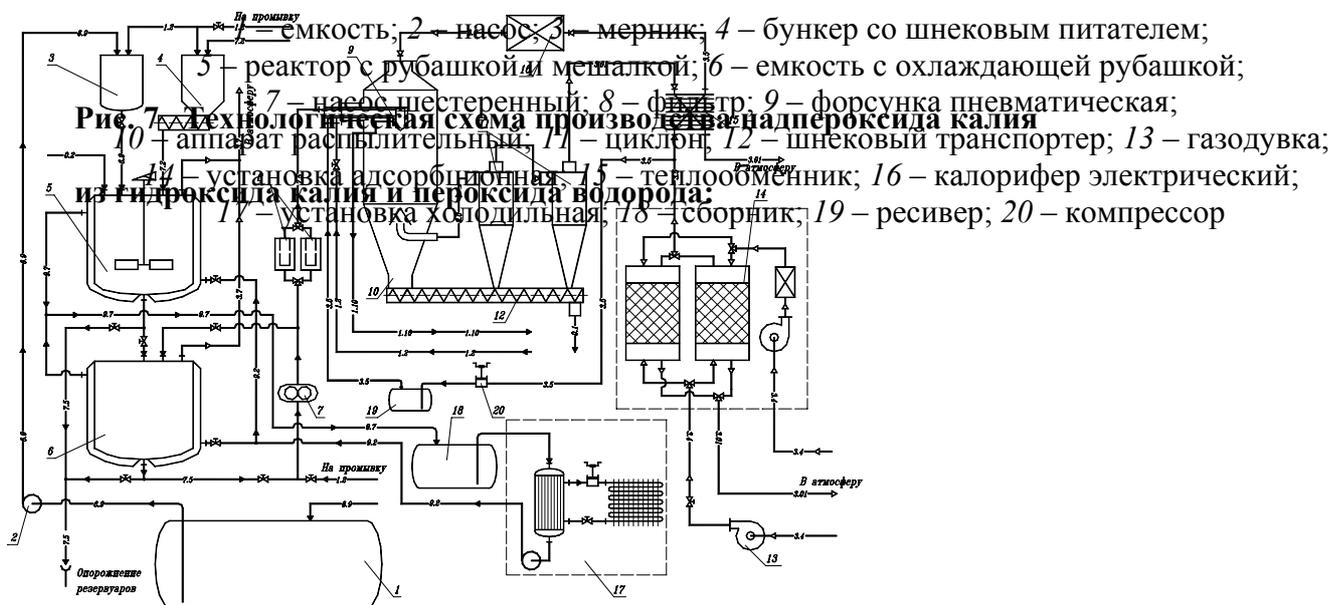


Рис. 7. Технологическая схема производства надпероксида калия

1 – емкость; 2 – насос; 3 – мерник; 4 – бункер со шнековым питателем; 5 – реактор с рубашкой из металла; 6 – емкость с охлаждающей рубашкой; 7 – насос шестеренный; 8 – фильтр; 9 – форсунка пневматическая; 10 – аппарат распылительный; 11 – циклон; 12 – шнековый транспортер; 13 – газодувка; 14 – установка адсорбционная; 15 – теплообменник; 16 – калорифер электрический; 17 – установка холодильная; 18 – сборник; 19 – ресивер; 20 – компрессор

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

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

6 Разработана пилотная установка получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода, на которой получена опытная партия надпероксида калия.

7 Методами ИК и КР спектроскопии, а также рентгенофазового анализа установлено, что полученный продукт не содержит пероксида калия, свободного или связанного с  $K_2CO_3$ , пероксида водорода, перкарбонатов. Подтверждается наличие  $CO_2$ , примеси карбоната и примеси гидратированного гидро-

ксида калия. Содержание негидратированного КОН очень мало. Получено положительное решение ФИПС о выдаче патента по заявке РФ № 2002117817 "Регенеративный продукт").

8 Проведено исследование кинетики разложения опытного образца  $\text{KO}_2$  при температуре  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в диапазоне относительной влажности воздуха  $5 \dots 75\%$ , позволяющее выбрать оптимальные условия переработки и хранения синтезированного по новой технологии надпероксида калия.

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

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

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

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

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

### ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\alpha$  – коэффициент теплоотдачи,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{K})$ ;  $\lambda$  – теплопроводность,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$ ;  
 $\mu$  – динамическая вязкость,  $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ ;  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  
 $\vartheta$  – скорость,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\rho$  – плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\text{Н}/\text{м}$ ;  $\tau$  – время,  $\text{с}$ ;  $\xi$  – коэффициент аэродинамического сопротивления;  $c$  – теплоемкость,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$ ;  $C$  – массовая доля,  $\text{кг}/\text{кг}$ ;  $d$  – диаметр,  $\text{м}$ ;  $d$  – влагосодержание,  $\text{кг вл}/\text{кг сух. возд.}$ ;  $D$  – диаметр распылительной камеры,  $\text{м}$ ;  $f$  – площадь,  $\text{м}^2$ ;  $G$  – расход,  $\text{кг}/\text{с}$ ;  $H$  – высота рабочей зоны распылительной камеры,  $\text{м}$ ;  $k$  – коэффициент запаса;  $m$  – масса,  $\text{кг}$ ;  $M$  – мольная масса,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;  $n$  – расход капель,  $\text{с}^{-1}$ ;  $p$  – давление,  $\text{Па}$ ;  $R$  – радиус,  $\text{м}$ ;  $r$  – теплота парообразования воды,  $\text{Дж}/\text{кг}$ ;  $t$  – температура,  $^\circ\text{C}$ ;  $T$  – температура,  $\text{K}$ ;  $x, y$  – координаты,  $\text{м}$ .

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

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

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1 *Синтез надперекиси калия* / Ю.А. Ферапонтов, Н.Ф. Гладышев, Д.В. Жданов и др. // Проблемы химии и химической технологии: Тр. VIII Регион. науч.-техн. конф. / ВГУ. Воронеж, 2000. С. 340–343.

2 *Жданов Д.В.* Разработка прогрессивной технологии синтеза надперекиси калия / Д.В. Жданов, А.А. Гурьев // Труды ТГТУ: Сб. науч. ст. молодых ученых и студентов. Тамбов, 2000. Вып. 6. С. 209–213.

3 *Жданов Д.В.* Моделирование процесса получения надперекиси калия в аппарате распылительного типа / Д.В. Жданов, А.А. Гурьев, Ю.А. Ферапонтов // Труды ТГТУ: Сб. науч. ст. молодых ученых и

4 *Разработка* экологически безопасной технологии синтеза надперекисей щелочных металлов. Синтез надперекиси калия из перекиси водорода и гидроокиси калия / Ю.А. Ферапонтов, С.И. Симаненков, С.Б. Путин, А.А. Гурьев, Д.В. Жданов // Вестник ТГТУ. Тамбов, 2001. Т. 7. № 3. С. 422–430.

5 *Ферапонтов Ю.А.* Анализ процесса синтеза надпероксида калия из пероксида водорода и гидрооксида калия в распылительной сушилке / Ю.А. Ферапонтов, Д.В. Жданов, Н.Ф. Гладышев // Математические методы в технике и технологиях: Материалы XV Междунар. науч. конф. Тамбов, 2002. Т. 3. С. 161–166.

6 *Ферапонтов Ю.А.* Синтез надпероксида калия и исследование хемосорбционных свойств регенеративного продукта на его основе / Ю.А. Ферапонтов, Д.В. Жданов, Н.Ф. Гладышев // Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ: Материалы 7-го Всерос. симпозиума с участием иностранных ученых / РАН. Москва–Клязьма. 2002. С. 88.

7 *Положительное* решение на заявку РФ № 2002117816, МПК А62Д9/00. Регенеративный продукт и способ его получения / Ю.А. Ферапонтов, Д.В. Жданов, Н.Ф. Гладышев. Принято 10.02.2003.

8 *Положительное* решение на заявку РФ № 2002117817, МПК А62Д9/00. Регенеративный продукт / Ю.А. Ферапонтов, Д.В. Жданов, Н.Ф. Гладышев. Принято 25.02.2003.

9 *Исследование* физико-химических свойств раствора пероксосолювата перекиси калия / Д.В. Жданов, Е.Е. Ломовцева, Ю.А. Ферапонтов и др. // Тр. ТГТУ: Сб. науч. ст. молодых ученых и студентов. Тамбов, 2003. Вып. 13. С. 109–114.

10 *К вопросу* о выборе стабилизатора щелочного раствора пероксида водорода / Н.Ф. Гладышев, С.И. Дворецкий, Д.В. Жданов и др. // Вестник ТГТУ. Тамбов. (Принято к печати, 2003 г.).

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

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