

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический

Направление подготовки 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»

Кафедра Техническая физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Моделирование и исследование процесса прямого плазменного восстановления никельсодержащих водно-солеорганических композиций

УДК 533.9

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Тундешев Николай Владиславович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Каренгин А.Г.	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Верховская М.В.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
«Техническая физика»	Шаманин И.В.	д.ф.-м.н.		

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
Профессиональные компетенции	
Р1	Способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов, в соответствии с целями магистерской подготовки.
Р2	Способностью применять экспериментальные, теоретические и компьютерные методы исследований в профессиональной области.
Р3	Способность самостоятельно выполнять экспериментальные или теоретические исследования для решения научных и производственных задач с использованием современной техники и методов расчета и исследования.
Р4	Способность оценивать риск и определять меры безопасности для новых установок и технологий, составлять и анализировать сценарии потенциально возможных аварий, разрабатывать методы уменьшения риска их возникновения.
Р5	Способность формулировать технические задания, использовать информационные технологии и пакеты прикладных программ при проектировании и расчете физических установок, использовать знания методов анализа эколого-экономической эффективности при проектировании и реализации проектов.
Р6	Готовность решать инженерно-физические и экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ.
Р7	Способность эксплуатировать, проводить испытания и ремонт современных физических установок.
Р8	Способность управлять персоналом с учетом мотивов поведения и способов развития делового поведения персонала, применять методы оценки качества и результативности труда персонала.
Р9	Способность разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности на предприятии; осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов, управлять программами освоения новой продукции и технологии.
Р10	Готовность к кооперации с коллегами и работе в коллективе, к организации работы коллективов исполнителей.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический

Направление подготовки 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»

Кафедра Техническая физика

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой ТФ ФТИ

_____ И.В. Шаманин

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Тундешев Николай Владиславович

Тема работы:

Моделирование и исследование процесса прямого плазменного восстановления никельсодержащих водно-солеорганических композиций	
Утверждена приказом ректора	№ 791/с от 04.02.2016 г.

Срок сдачи студентом выполненной работы:

08.06.2016

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Исследовать процесс плазмохимического получения порошков никеля в воздушной плазме высокочастотного факельного разряда из диспергированных никельсодержащих водно-солеорганических композиций (ВСОК). Определить условия, обеспечивающие энергоэффективность и экологическую безопасность исследуемого процесса
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	При проведении исследований по теме магистерской диссертации должны быть рассмотрены следующие вопросы: 1. Аналитический обзор и анализ современных способов получения порошков никеля. 2. Моделирование процесса получения никеля из ВСОК различного состава в воздушной плазме ВЧФ-разряда. Определение оптимальных составов ВСОК и режимов для их энергоэффективной плазменной обработки. 3. Экспериментальное подтверждение рекомендованных режимов для разрабатываемого процесса плазмохимического получения порошков никеля. 4. Экономическое обоснование проведения НИР.

	5. Выводы по работе. Заключение.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Экспериментальная часть	доцент кафедры «Техническая физика» Каренгин А.Г.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	доцент кафедры «Менеджмент» Верховская М.В.
Социальная ответственность	ассистент кафедры «Прикладная физика» Гоголева Т.С.
Часть на иностранном языке	Старший преподаватель кафедры иностранных языков физико-технического института Ермакова Я.В.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Nickel nanopowders production	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	13.03.2016
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Каренгин А.Г.	к.ф-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM4Б	Тундешев Н.В.		

Задание для раздела

«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Тундешев Николай Владиславович

Институт	ФТИ	Кафедра	техническая физика
Уровень образования	магистр	Направление/специальность	14.04.02 «Ядерные физика и технологии»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статистических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Потенциальные потребители результатов исследования
2. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований	Анализ конкурентных технических решений
3. Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	1. SWOT – анализ научно-технического исследования (НИИ) 2. Структура работ в рамках научного исследования 3. Определение трудоемкости выполнения работ 4. Разработка графика проведения научного исследования 5. Бюджет НИИ 5.1. Расчет материальных затрат НИИ 5.2. Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ 5.3. Основная заработная плата исполнителей темы 5.4. Отчисления на социальные нужды 5.5. Накладные расходы 5.6. Формирование бюджета затрат научно – исследовательского проекта
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Перечень графического материала:	
1. <i>Календарный график проведения исследования в виде диаграммы Ганта</i> 2. <i>Матрица SWOT</i> 3. <i>Бюджет проекта</i>	
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	28.03.2016

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры «Менеджмент»	Верховская М.В.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Тундешев Н.В.		

Задание для раздела
«Социальная ответственность»

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Тундешев Николай Владиславович

Институт		Кафедра	
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Ядерная физика и технологии / Изотопные материалы и технологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

Описание рабочего места инженера, выполняющего расчеты на ПК и работу с необходимым оборудованием экспериментального плазменного стенда на предмет возникновения:

- вредных факторов производственной среды: повышенный уровень электромагнитных полей, ионизирующее излучение, недостаток освещения, вредные вещества, шумы;
- опасных факторов производственной среды: возникновение пожара, поражение электрическим током.

Ознакомление с законодательной и нормативной документацией.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

Анализ выявленных вредных факторов:

- повышенный уровень электромагнитных излучений;
- ионизирующее излучение;
- вредные вещества.

В следующей последовательности:

- действие фактора на организм человека;
- приведение допустимых норм;
- предлагаемые средства защиты.

Анализ выявленных опасных факторов:

- электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты);
- пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения);

Количественный и качественный анализ воздействия химических соединений, образующихся в ходе экспериментов, на атмосферу.

Перечень графического материала:

Графический материал отсутствует

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	11.04.2016
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		11.04.2016

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Тундешев Николай Владиславович		11.04.2016

Реферат

Выпускная квалификационная работа: 107 страниц, 38 рис., 13 табл., 27 источников, 45 формул, 5 приложений.

Ключевые слова: ВЧФ-разряд, плазма, плазмотрон, водно-солеорганическая композиция, плазменная обработка, высокодисперсные порошки никеля, бетавольтаический элемент питания.

Объектом исследования является процесс прямого плазменного восстановления никельсодержащих ВСОК.

Цель работы – исследовать возможность и эффективность процесса прямого плазменного восстановления ВСОК в воздушно-плазменном потоке для получения высокодисперсных порошков никеля.

В процессе исследования проводились: расчет показателей горения различных по составу ВСОК; термодинамические расчеты процесса прямого плазменного восстановления композиций в воздушной плазме; измерение теплофизических и газодинамических параметров воздушно-плазменного потока при работе плазменного стенда на базе ВЧФ-плазмотрона.

В результате исследования: определены оптимальные составы ВСОК и режимы, обеспечивающие их экологически безопасную и энергоэффективную плазменную обработку. Экспериментально подтверждена возможность и эффективность процесса прямого плазменного восстановления диспергированных ВСОК в воздушно-плазменном потоке для получения высокодисперсных порошков никеля.

Область применения: результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании энергоэффективной технологии прямого плазменного получения высокодисперсных порошков никеля из диспергированных водно-солеорганических композиций.

В будущем планируется продолжить исследования по созданию и совершенствованию технологии для энергоэффективного производства высокодисперсных порошков никеля в промышленных масштабах.

Определения

Плазма – частично или полностью ионизированный электропроводящий газ, образованный из нейтральных атомов (или молекул) и заряженных частиц (ионов и электронов). Важнейшей особенностью плазмы являются степень ионизации и квазинейтральность.

ВЧФ-плазмотрон – устройство для генерирования потоков неравновесной плазмы.

Порошок - состояние вещества, при котором твёрдое вещество или вещества, входящие в его состав, измельчены, причём его частицы не соединены друг с другом, что позволяет придавать их скоплению произвольную форму.

$T_{\text{всп}}$ – наименьшая температура летучего конденсированного вещества, при которой пары над поверхностью вещества способны вспыхивать в воздухе под воздействием источника зажигания, однако, устойчивое горение после удаления источника зажигания не возникает.

$T_{\text{воспл}}$ – наименьшая температура вещества, при которой пары над поверхностью горючего вещества выделяются с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение.

$T_{\text{самовоспл}}$ – наименьшая температура горючего вещества, при нагреве до которой происходит резкое увеличение скорости реакций, приводящее к возникновению пламенного горения или взрыва.

Сокращения и обозначения

ВСОК – никельсодержащая водно-солеорганическая композиция.

ВЧГ – высокочастотный генератор.

ВЧФ-плазмотрон – высокочастотный факельный плазмотрон.

ВЧФ-разряд – высокочастотный факельный разряд.

КПД – коэффициент полезного действия.

МЭМС – микроэлектромеханическая система.

ПГ – плазмообразующий газ.

ПДК – предельно допустимая концентрация.

РБМК – реактор большой мощности канальный.

ТФН – трифторфосфин никеля.

USGS – United States Geological Survey.

Оглавление

Планируемые результаты обучения по ООП	2
Задание на выполнение выпускной квалификационной работы	3
Задание для раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	5
Задание для раздела «Социальная ответственность»	7
Реферат	8
Определения	9
Сокращения и обозначения	10
Введение	14
1 Обзор литературы	16
1.1 Никель. Свойства. Области применения	16
1.2 Производство никеля	18
1.3 Порошок никелевый	20
1.3.1 Химические способы получения порошков никеля	21
1.3.1.1 Золь-гель технологии	21
1.3.1.2 Восстановление нерастворимых соединений никеля	22
1.3.1.3 Порошок никеля карбонильный	23
1.3.1.4 Получение металлических порошков из фторфосфиновых соединений	23
1.3.2 Никель электролитический	25
1.3.3 Физические способы получения порошков никеля	26
1.4 Изотопы никеля. Бетавольтаический эффект	28
1.4.1 Нарботка радионуклида Ni^{63}	29
1.4.2 Проекты бетавольтаического источника энергии	31
2 Расчет и аналитика	35
2.1 Расчет показателей горения никельсодержащих водно- солеорганических композиций	35

2.2 Термодинамический расчет процесса плазменного восстановления водно-солеорганических композиций на основе нитрата никеля.....	38
2.3 Расчет энергозатрат на процесс плазменной восстановления водно-солеорганических композиций на основе нитрата никеля	44
2.4 Термодинамический расчет процесса плазменного восстановления водно-солеорганических композиций на основе трифторфосфина никеля....	47
2.5 Расчет энергозатрат на процесс плазменного восстановления водно-солеорганических композиций на основе трифторфосфина никеля	55
3. Экспериментальные исследования процесса плазменного восстановления никельсодержащих водно-солеорганических композиций в воздушной плазме ВЧФ-разряда.....	58
3.1 Схема плазменного стенда на базе ВЧФ-плазмотрона	58
3.2 Исследование теплофизических и газодинамических параметров работы плазменного стенда.....	59
3.2.1 Определение расхода плазмообразующего газа через разрядную камеру ВЧФ-плазмотрона	61
3.2.2 Определение расхода воздушного потока через газопровод и реактор плазменного стенда.....	64
3.3 Исследование процесса плазменного восстановления в воздушно-плазменном потоке диспергированных никельсодержащих водно-солеорганических композиций	69
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	75
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	75
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	75
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений	75
4.1.3 SWOT – анализ	77
4.2 Планирование научно-исследовательской работы.....	78

4.2.1 Планирование этапов и работ по выполнению НИР	78
4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ	78
4.2.3 Разработка графика проведения научно-исследовательской работы.....	79
4.3 Бюджет научно-технического исследования	81
4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ	82
4.3.2 Амортизация основного оборудования	84
4.3.3 Затраты на оплату труда работников	85
4.3.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	88
4.3.5 Прочие прямые расходы.....	88
4.3.6 Контрагентные расходы	89
4.3.7 Накладные расходы.....	89
4.3.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта ...	90
5 Социальная ответственность	92
5.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов при работе в лаборатории	93
5.2 Условия безопасной работы.....	94
5.3 Охрана окружающей среды	96
5.4 Электробезопасность	99
5.5 Пожарная безопасность	101
Выводы	103
Заключение	104
Список использованных источников	105
Приложение А	108
Приложение Б.....	127
Приложение В.....	132
Приложение Г	143
Приложение Д.....	148

Введение

Развитие электроники и техники в целом направлено на повсеместное уменьшение и облегчение электрических устройств. Для современных и перспективных электрических приборов необходимы миниатюрные источники электрической энергии, которые могли бы работать продолжительное время, стабильно и автономно.

В настоящее время растет интерес к производству бетавольтаических источников электрической энергии. Принцип работы данного типа «батарей» основан на преобразовании энергии радиоактивного распада в электрическую энергию, при этом может использоваться различный механизм преобразования.

Создание миниатюрных источников электрической энергии с применением β -активного изотопа Ni^{63} представляется чрезвычайно перспективным направлением исследований в области генерации электрической энергии по нескольким причинам:

1. Средняя энергия электронов составляет 17,1 кэВ. Такие энергии не приводят к дефектам и разрушению матричной и полупроводниковой структур бетавольтаических «батарей».
2. Электроны β -излучения имеют малую проникающую способность и не наносят вред здоровью человека при внешнем облучении.
3. При одинаковой мощности элементов питания, бетавольтаические источники имеют намного превосходящую энергетическую плотность (~ 130 Вт·ч/г) и срок службы (~ 50 лет) по сравнению с Li-ионными источниками питания ($\sim 0,3$ Вт·ч/г и ~ 10 лет), а их габариты и масса снижаются в десятки раз.

Одной из существующих проблем разработки бетавольтаического элемента питания является то, что для исключения внутреннего поглощения бета-частиц необходимо производство сверхтонких покрытий с максимально

стабильной металлизацией поверхностей из высокодисперсных порошков никеля.

Существующие современные методы производства высокодисперсных порошков никеля будут детально рассмотрены в первой главе настоящей работы. Однако по результатам проведенного литературного обзора и анализа ясно, что на сегодняшний день нет эффективного метода получения высокодисперсных порошков никеля, который мог бы быть универсальным по отношению к исходному сырью, одностадийным, быстропротекающим и энергоэффективным.

В данной работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса получения высокодисперсных порошков никеля в результате прямого плазменного восстановления диспергированных ВСОК в воздушно-плазменном потоке.

Цель данной работы заключается в исследовании возможности и эффективности процесса прямого плазменного восстановления диспергированных ВСОК в воздушно-плазменном потоке для получения высокодисперсных порошков никеля.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Проведен обзор и анализ современных способов получения высокодисперсных порошков никеля.
2. Определены оптимальные по составу ВСОК, обеспечивающие их энергоэффективную плазменную обработку.
3. Определены оптимальные режимы процесса прямого плазменного восстановления диспергированных ВСОК в воздушной плазме для получения металлического никеля.
4. Определены энергозатраты на исследуемый процесс и сравнение с действующими способами получения высокодисперсных порошков никеля.
5. Экспериментально подтверждена возможность энергоэффективного получения высокодисперсных порошков никеля в воздушно-плазменном потоке из диспергированных ВСОК.

1 Обзор литературы

1.1 Никель. Свойства. Области применения

Никель – металл серебристо белого цвета с едва заметным коричневым оттенком, очень тягучий, ковкий, легко поддается прокатке, ферромагнитен, точка Кюри составляет 340°С. Плотность никеля 8,85-8,9 г/см³, температура плавления 1455°С [1].

Порядковый номер никеля равен 28, атомный вес – 58,71 а.е.м. Изотопный состав никеля представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Природные и искусственные изотопы никеля

Атомный вес, а.е.м.	Тип излучения	Период полураспада	Происхождение изотопа	Содержание в природном никеле, %
56	γ	0,4 дня	Искусственное	-
57	β^+	36 час	Искусственное	-
58	-	Стабилен	Естественное	67,76
59	β^+	$5 \cdot 10^4$ лет	Искусственное	-
60	-	Стабилен	Естественное	26,16
61	-	Стабилен	Естественное	1,25
62	-	Стабилен	Естественное	3,68
63	β^-	125 лет	Искусственное	-
64	β^-	$> 3 \cdot 10^{15}$ лет	Естественное	1,16
65	β, γ	2,6 часа	Искусственное	-
66	β^-	54,8 часа	Искусственное	-

Никель был открыт шведским ученым А.Ф. Кронштедтом в 1751 г. в минерале николите. Первоначально никель начал использоваться в Европе в 1824 г. для имитации китайского паффонга, а с 1850 г. в некоторых странах началось производство никелевых монет.

В конце XIX и начале XX в. были открыты многие исключительно ценные свойства никелевых сплавов и с этого времени металл приобретает возрастающее значение. Никель применяется, прежде всего, как компонент жаростойких, быстрорежущих, сверхтвердых, магнитных, антикоррозионных сплавов и качественных сталей [2]. Наибольшее значение никель имеет в металлургии при производстве различных высококачественных сплавов и сталей специального назначения, а также для никелировки и в качестве катализатора в органическом синтезе.

Известен ряд сплавов никеля с золотом: «цветное золото» - с 6 % Ni и «белое золото» - с 15 % Ni. Они служат заменителями платины. Добавка никеля к стали и чугуна делает их более жаростойким.

Чистый металлический никель пригоден как конструкционный материал в реакторах, для изготовления деталей, непосредственно соприкасающихся с ядерным горючим, а также в ядерных физических установках, подвергающихся кратковременному воздействию излучений. Никель широко применяется в качестве катализатора в органическом синтезе и для изготовления химической аппаратуры при производстве щелочей [2].

Металлический никель при комнатной температуре в отсутствии влаги устойчив к воздействию кислорода и галогенов, при нагревании до 500°C слегка окисляется на воздухе и разлагает воду, выделяя водород. Порошкообразный никель, полученный дистиляцией из амальгам или электролизом, пирофорен. При комнатной температуре вода на никель не действует, в разбавленных минеральных кислотах (HCl, H₂SO₄) растворяется медленно, легче растворим в азотной кислоте. Щелочи, сода в водных растворах и в расплавах не действуют на никель [1].

1.2 Производство никеля

На январь 2015 года по данным USGS года мировые запасы никеля оценивались в 80,9 млн. т. Основные производственные мощности никеля сосредоточены в Австралии (23 %), Новой Каледонии (15 %), Бразилии (11 %) и России (10 %). Самыми большими в мире запасами никелевой руды располагает Красноярский край (Россия). Хотя реальные объемы запасов руд являются государственной тайной, предположительно они могут составлять 40% разведанных мировых запасов никеля. Ежегодно спрос на никель растет, так в январе-июле 2015 года на мировом рынке наблюдался дефицит никеля в размере 16 тыс. т. Об этом свидетельствуют данные World Bureau of Metal Statistics. Согласно подсчетам экспертов, мировое производство рафинированного никеля достигло в указанный период 1,096 млн. т.

Никель производится из оксидных (латеритных и сапролитных) или сульфидных руд. Около 60% никеля получается из сульфидных залежей, а 40% из оксидных залежей. Есть несколько отличий в процессах, применяемых для производства никеля из таких руд, эти отличия зависят от содержания концентрата, а также от других металлов, содержащихся в материале [3].

При производстве никеля принято выделять первичный и вторичный металл. Для производства первичного никеля используют сульфидные и оксидные руды, когда, для производства вторичного никеля используют лом, содержащий никель, для производства нержавеющей стали на предприятиях черной металлургии.

Упрощенная схема процесса производства никеля представлена на рисунке 1.1.

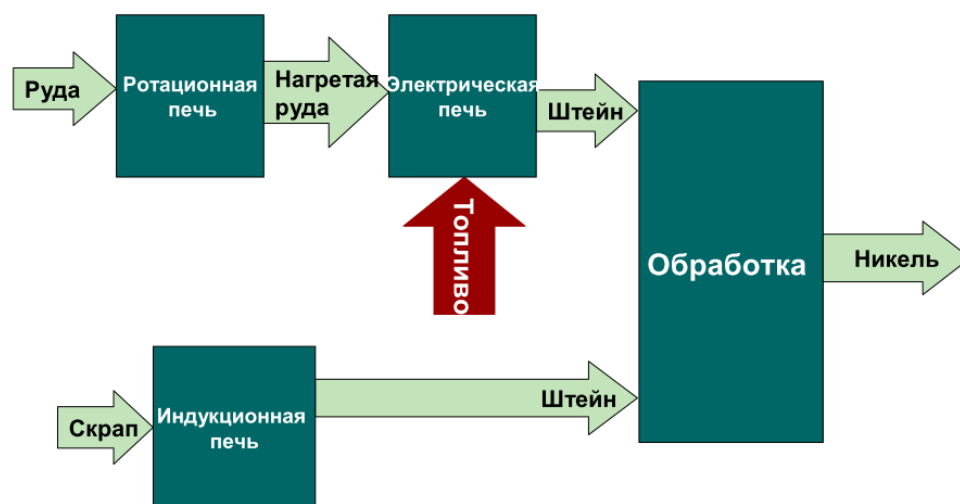


Рисунок 1.1 - Функциональная схема производства первичного (верхняя цепочка) и вторичного (нижняя цепочка) никеля

Россия лидирует по производству первичного (полученного из руд) никеля, которое составляет примерно 20 % мирового.

Энергия, затраченная для производства неочищенной смеси сульфидов, образующаяся при выплавке металлов из сульфидных руд, указывается в диапазоне $(25 \div 65)$ ГДж/т сырья для руд, содержащих $(4 \div 15)$ % Ni. Энергия, затраченная в различных стадиях рафинирования, указывается в диапазоне $(17 \div 20)$ ГДж/т сырья [3].

Столь значительные энергозатраты на переделах объясняются тем, что в настоящее время используется технология рафинирования никеля, одним из основных этапов которой является плавка никелевых анодов, которые затем подвергаются электролизу для получения металла высшей степени чистоты. Однако в ближайшее время готовится переход к электроэкстракции никеля из растворов хлорного растворения никелевого порошка трубчатых печей (НТПП). Данная технология предусматривает отказаться от плавки анодов, так как сырьем будет служить никелевый порошок из трубчатых печей. Специалисты компании и ученые из института «Гипроникель» провели целый комплекс научных исследований, технических и экономических работ, чтобы внедрить технологию электроэкстракции. Ее внедрение сократит расходы производства, потери металла при производстве

уменьшатся, а производительность станет выше. Сократятся выбросы вредных веществ, объемы сточных вод снизятся, так как воды на производство потребляться будет меньше.

После получения очищенного металлического никеля на предприятиях черной металлургии, он поступает на металлургические заводы для создания металлических изделий или на химические заводы для получения последующих целевых соединений никеля.

1.3 Порошок никелевый

Создание новых материалов на основе наноразмерных частиц переходных металлов признано перспективным направлением современного материаловедения.

Нанопорошки никеля уже используются в различных областях человеческой деятельности и имеют значительные перспективы. Благодаря большой индукции магнитного насыщения, они являются перспективными материалами для создания магнитных жидкостей и компактных композиционных материалов [4]. Они используются в системах записи и хранения информации, для создания постоянных магнитов, в качестве магнитных сенсоров.

Порошки никеля как металла, имеющего достаточно высокую температуру плавления, имеют значительные перспективы в порошковой металлургии. Важными отличительными чертами порошковой металлургии являются получение веществ в порошкообразном состоянии и проведение операции спекания заготовок из порошков при температуре ниже точки плавления соответствующего металла [5], что несомненно привлекательно с точки зрения энергоэффективности металлургических процессов.

Применяемые на практике методы и технологические режимы получения порошков определяют их химические, физические и технологические свойства. Порошки, близкие по химическому составу, могут

иметь разные свойства, что сказывается на выборе режимов дальнейшего превращения порошка в готовые изделия [6].

Основные методы промышленные получения металлических порошков представлены в таблице Б1 приложения Б.

Далее в данном разделе более подробно будут рассмотрены действующие и перспективные методы получения порошков никеля.

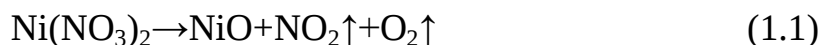
1.3.1 Химические способы получения порошков никеля

К химическим способам получения порошков относится газофазное осаждение, восстановление в твёрдой и жидкой фазе и золь-гель технологии.

В большинстве случаев химический путь образования порошков можно реализовать, выбрав такую температуру, при которой химическая реакция идёт достаточно быстро, а диффузия в твёрдых продуктах и перенос через газовую фракцию малоинтенсивен.

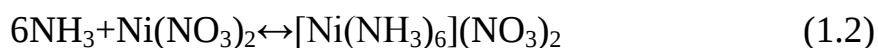
1.3.1.1 Золь-гель технологии

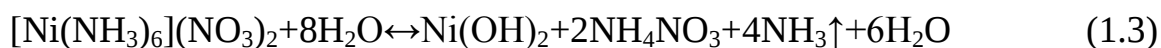
Золь-гель процесс представляет собой технологию получения оксидов металлов на основе превращения гомогенных растворов солей в золь и далее в гель [7]. Например, оксид никеля образуются при протекании реакции:



При получении одного килограмма оксида никеля гомогенным золь-гель методом образуется 0,64 дм³ азотной кислоты и 2,18 дм³ этанола, термическое разложение которых приводит к образованию диоксида азота объёмом 360 дм³ и 1672 дм³ диоксида углерода.

Одна из стадий получения никелевого катализатора гетерогенным золь-гель методом – синтез прекурсора никелевого катализатора методом соосаждения:





Во время химической реакции происходит гидролиз комплекса аммиака, полученного растворением нитрата никеля в водном растворе нашатырного спирта. Побочным продуктом реакции является нитрат аммония, который удаляют промыванием водой. Для получения одного килограмма катализатора необходимо потратить 10 дм³ промывной воды для удаления 1,714 кг образовавшегося нитрата аммония. При разложении этанола объёмом 1,07 дм³ образуется 821,3 дм³ диоксида углерода [7].

1.3.1.2 Восстановление нерастворимых соединений никеля

Прикладной интерес представляет получение нанодисперсных порошков металлов не только из растворов солей металлов, но и напрямую из их нерастворимых соединений.

В работе [8] рассмотрена возможность восстановления металлического порошка никеля из труднорастворимого карбоната никеля. Наноструктурированные порошки никеля получали методом восстановления труднорастворимого карбоната никеля водным раствором гидразингидрата в естественной щелочной среде восстановителя без дополнительного подщелачивания [8].

В результате проведенных исследований было установлено, что процесс осуществим при повышенных температурах (95°C) при концентрации восстановителя 0,6 моль/л. Время восстановления металлического никеля в оптимальный режим для данного метода составил около 40 минут, при этом образовывались агломераты, преимущественно сферической формы с диаметром от 0,5 мкм, состоящие из наноразмерных структур.

1.3.1.3 Порошок никеля карбонильный

Один из наиболее используемых методов получения порошкообразного никеля является карбонильный метод [9], который включает образование карбонила и его дальнейшее термическое разложение.

Карбонильный процесс заключается в производстве медно-никелевого штейна из сульфидной руды, над которым под высоким давлением пропускают оксид углерода, при этом образуется легколетучее вещество – тетракарбонил никеля. В процессе термического разложения последнего соединения выделяется особо чистый металл. В оптимальном режиме процесс проводят под давлением 300–400 атм. и температуре 200–300 °С [9].

Данный процесс протекает в вертикальном цилиндрическом аппарате – разложителе, в свободном объёме которого, с внешним подводом тепла, происходит термическое разложение паров карбонила никеля.

При протекании процесса разложения пары карбонила никеля разбавляются газом-разбавителем (10÷80) % с добавлением кислорода (0,01 ÷ 0,1) %. За счет введения тёплого воздуха в верхнюю зону аппарата-разложителя, происходит регулирование размера частиц никелевого порошка. С помощью карбонильного метода удастся получить порошки никеля с размерами (0,5÷5,0) мкм.

1.3.1.4 Получение металлических порошков из фторфосфиновых соединений

На сегодняшний день является актуальной проблема поиска высокоэффективных автономных источников питания, не теряющих своих заявленных свойств на протяжении долгого периода. Наиболее перспективным путем решения создание маломощных бетавольтаических источников питания на основе радиоактивного нуклида Ni^{63} . Возможные пути решения данной задачи и преимущества заявленного изотопа будут рассмотрены в разделе «Изотопы никеля. Бетавольтаический эффект».

Так как изотоп Ni^{63} является искусственно полученным, то после его наработки в ядерно-энергетических установках производят сепарацию активного Ni^{63} от Ni^{62} , предполагаемая технологическая цепочка которой также будет представлена в вышеуказанном разделе.

Сепарацию изотопов никеля производят центрифужным методом. Для центробежного разделения изотопов никеля было выбрано соединение тетрафторфосфина никеля – $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ [10].

Наиболее похожий метод получения порошкообразного металла из фторфосфинового соединения представлен в патенте [11]. Изобретение относится к способу получения иридия из тетракис (трифторфосфин) гидрида иридия и может быть использовано для получения порошка металлического иридия.

В основе предлагаемого способа лежит реакция аммонолиза тетракис (трифторфосфин) гидрида иридия с последующим химическим переделом, состоящим из следующих этапов:

- аммонолиз и упаривание раствора;
- окисление полученного аммиаката азотной кислотой и упаривание полученного раствора;
- термическое разложение;
- аффинаж.

Аммонолиз проводят в закрытом объеме – емкости, футерованной фторопластом. В емкость предварительно заливают водный раствор аммиака в мольном соотношении $\text{NIr}(\text{PF}_3)_4 : \text{NH}_3 = 1 : (19,4 \div 25)$. Трифторфосфингидрид иридия из емкости питания переконденсируют в емкость аммонолиза, затем размораживают и выстаивают емкость до полного взаимодействия тетракис(трифторфосфин)гидрида иридия с водным раствором аммиака. Полученный раствор упаривают во фторопластовой посуде при температуре $100 \div 200^\circ\text{C}$ до пластичной желто-оранжевой массы.

Полученный после упаривания аммиакат иридия в виде желто-оранжевой пластичной массы растворяют в концентрированной азотной

кислоте в мольном соотношении $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4 : \text{HNO}_3 = 1 : (40 \div 50)$. Раствор упаривают до сухого темно-синего остатка.

Темно-синий остаток измельчают, помещают в кварцевую лодочку и разлагают в вакууме при постоянной откачке при температуре $(700 \div 1000)^\circ\text{C}$. Полученный таким образом металлический иридий губчатой структуры истирают и проводят довосстановление в потоке водорода при температуре 600°C .

Таким образом, видно, что получение металлических порошков из специализированных соединений традиционным химическим способом является многостадийным, долго осуществляемым, чрезвычайно энерго- и материалозатратным процессом. При этом отмечено, что выход продукта по данной схеме после аффинажа не превышает 92 % [11].

1.3.2 Никель электролитический

Порошок никеля электролитический – второй наиболее распространенный вид порошка.

Порошок никеля получают электролизом аммиачных растворов сернокислого никеля (исходным материалом является $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Электролит содержит $5 \div 15 \text{ г/дм}^3$ никеля (Ni^{2+}), $75 \div 80 \text{ г/дм}^3$ сульфата аммония, $2 \div 3 \text{ г/дм}^3$ серной кислоты, $40 \div 50 \text{ г/дм}^3$ хлорида аммония и до 200 г/дм^3 хлорида натрия [8]. Электролиз ведут при температуре электролита $308 \div 323 \text{ K}$, плотности тока $1000 \div 3000 \text{ А/м}^2$ и напряжении на ванне $10 \div 15 \text{ В}$. Выход по току составляет до 94 %, а расход электроэнергии около $3000 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ электролита, в пересчете на металлический порошок энергозатраты составляют порядка $200 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ никеля.

1.3.3 Физические способы получения порошков никеля

К физическим методам относятся приёмы, основанные на процессах испарения и конденсации. Порошки образуются в результате фазового перехода пар–твёрдое тело или пар–жидкость–твёрдое тело в газовой фазе либо на охлаждаемой поверхности.

Разработан новый технологический процесс производства нанодисперсного порошка никеля в атмосфере воздуха, аргона, азота, гелия или ксенона с использованием ускорителей электронов [12]. Процесс заключается в испарении твёрдых природных или техногенных исходных материалов с последующим быстрым охлаждением высокотемпературного пара и конденсацией вещества в виде наночастиц.

Использование ускорителей электронов обеспечивает температуру достаточную для испарения любого материала при скорости нагрева более 1000 град./с. Разработанный процесс экологически чист, однако он требует использования сложного оборудования и отличается высокими затраты электроэнергии.

В современной промышленности находит место получение порошков нанодисперсных частиц оксида никеля электрическим взрывом никелевой проволоки. Для необходимого перегрева проволоки необходимо применять зарядное напряжение (10 ÷ 33) кВ. Взрыв проводится при нормальном давлении в смеси азота и кислорода при концентрации последнего (10 ÷ 30) %. Поскольку в режиме горения получается смесь нанодисперсного порошка с остатками неиспарившихся капель, размер которых может достигать десятков микрометров, газовый тракт установки содержит различные устройства сепарации частиц. Процесс становится также энергозатратным, ставит определенные требования к геометрии проволоки, её качеству и особенно к режимам электрического взрыва никелевой проволоки.

Таким образом, нет промышленного метода получения металлических порошков, универсального по отношению к исходному сырью, одностадийного или малостадийного, энергоэффективного и экспрессного.

Перспективным альтернативным методом получения металлических порошков, в частности, никеля, представляется плазмохимический метод. При плазмохимической переработке материалов все исходное вещество, а не только его поверхность проходит стадию высокотемпературного состояния, обусловленного взаимодействием с плазмой [13].

Из-за необходимости иметь высокую производительность в многотоннажных технологиях возможно использование квазиравновесной плазмы при высоком давлении, которую получают в специальных устройствах – плазмотронах, в которых плазма является просто источником тепловой энергии. Однако в отличие от других тепловых источников (например, от источников сгорания) плазменный тепловой источник обладает такими преимуществами как [13]:

- высокая температура вплоть до 50000 К;
- высокая удельная концентрация энергии (энтальпии);
- возможность использования исходной среды любого химического состава.

Основным недостатком плазменных технологий, до сих пор сдерживающих их широкое применение, является потребление большого количества электрической энергии. Однако, при наличии достаточно дешевого органического сырья, потребление электроэнергии можно существенно уменьшить за счет окисления части этого сырья. Таким образом возможно перейти от чисто плазменных к топливно - плазменным методам, а генераторы плазмы (плазмотроны) использовать только для поддержания и стабилизации необходимых температурных режимов с минимальным потреблением электроэнергии, при этом за счет интенсивного сжигания органического сырья достигается отсутствие загрязнения целевых продуктов плазмохимических процессов [13].

1.4 Изотопы никеля. Бетавольтаический эффект

Изотоп – атом химического элемента, отличающийся от другого атома того же элемента своей массой [14] (количеством нейтронов).

Природный никель содержит четыре стабильных изотопа: Ni^{58} (68,077 %), Ni^{60} (26,223 %), Ni^{61} (1,140 %), Ni^{62} (3,634 %) и Ni^{64} (0,926 %).

Существует также ряд долгоживущих изотопов Ni^{56} ($T_{1/2}=6,075$ дня), Ni^{57} ($T_{1/2}=35,6$ часа), Ni^{59} ($T_{1/2}=7,6 \cdot 10^4$ лет), Ni^{63} ($T_{1/2}=100,1$ лет) и Ni^{66} ($T_{1/2}=54,6$ ч).

Бетавольтаический эффект был открыт во второй половине XX века, но в последнее время интерес к нему существенно растет. На сегодняшний день увеличивается потребность в автономных источниках энергии. Для современных и перспективных полупроводниковых приборов необходимы миниатюрные источники электрического питания, работающие продолжительное время и обладающие малыми габаритами. Внедрение структур с радиационно-стимулированными элементами питания возможно в области, где традиционные источники энергии не доступны.

Работа бетавольтаического преобразователя основана на том, что излученные при распаде электроны или позитроны высоких энергий, попадая в область p - n перехода полупроводниковой пластины, генерируют там электронно-дырочную пару, которая затем разделяется областью пространственного заряда (ОПЗ). Вследствие этого на n и p - поверхностях полупроводниковой пластины возникает разность электрических потенциалов. Принципиально механизм преобразования напоминает тот, который реализован в полупроводниковых солнечных батареях, но с заменой фотонного облучения на облучение электронами или позитронами бета-распада радионуклидов [15].

Создание батарей питания с применением β -активного изотопа Ni^{63} представляется чрезвычайно перспективным направлением исследований по

нескольким причинам. Во-первых, энергия бета электронов варьируется в диапазоне от 0 до 66,7 кэВ со средним значением 17,1 кэВ. Такие энергии лежат ниже диапазона дефектообразования и не могут приводить к дефектам и разрушению кристаллической структуры полупроводниковой структуры. Таким образом, время работы прибора будет определяться только временем бета распада источника (для изотопа Ni^{63} – 100 лет). Во-вторых, электроны даже с максимальной энергией 66,7 кэВ не могут проникнуть в кожные слои человека и нанести тем самым вред его здоровью. Также количество носителей, генерируемых одним бета электроном, варьируется от 4500 до 17500 электронно-дырочных пар для энергий 17,1 и 66,7 кэВ соответственно. В-третьих, несмотря на низкую энергетическую плотность изотопа Ni^{63} ($0,1 \div 1$ мкВт/см²), его можно применять в микробатареях с мощностью до сотен нВт/см³ [16].

1.4.1 Нарботка радионуклида Ni^{63}

Использование изотопа Ni^{63} в источниках питания на сегодня ограничено в силу отсутствия этого изотопа в природе и несовершенства имеющихся технологий его производства. Известные в мире технологические процессы позволяют получать низкообогащённый продукт с низким содержанием изотопа Ni^{63} (до 25%). Это делает конечный продукт – «атомная батарея» – чрезвычайно дорогим.

При помещении никелевой мишени в ядерный реактор нейтроны взаимодействуют с изотопами Ni^{62} , которые претерпевают радиационный захват с образованием. Однако малое природное содержание Ni^{62} не позволяет достигать высокой удельной активности по Ni^{63} .

Один из наиболее реалистичных проектов наработки Ni^{63} предложен авторами работы [17]. Авторы данного патента предлагают способ, включающий получение обогащенной по изотопу Ni^{62} никелевой мишени, облучение этой мишени в ядерном ректоре, при этом в обогащенной по

изотопу Ni^{62} мишени содержание изотопа Ni^{64} не превосходит 2 %. Завершающим этапом является конверсия облученной мишени в специальное газообразное соединение, его последующее обогащение по изотопу Ni^{63} и извлечение изотопа Ni^{64} .

Для центробежного разделения изотопов никеля было выбрано соединение тетрафосфина никеля - $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. В этом соединении изотопы имеются только у никеля, что является положительным моментом, поскольку центробежный каскад производит разделение компонент рабочего вещества по массам. Другой особенностью этого рабочего вещества является его большой молекулярный вес – 410 а.е.м. Например, молекулярный вес гексафторида урана, используемого для разделения изотопов урана, составляет 346 а.е.м [10].

Производство изотопа Ni^{63} в промышленных масштабах требует более доступных и дешевых стадий технологии. Для облучения лучше использовать не высокообогащенный изотоп Ni^{62} (97÷99) %, а никель среднего обогащения (50÷80) % [17]. Стоимость такой мишени значительно ниже. Облучение большого количества никелевого сырья следует производить нейтронными потоками среднего уровня, порядка $(2\div5) \cdot 10^{13} \div 2 \cdot 10^{14}$. Такие мишени можно ставить на многомесячное облучение в уран-графитовые реакторы типа РБМК, где облучение значительно дешевле, чем на исследовательских реакторах. Данный подход позволит облучать практически постоянно сотни килограмм никелевых мишеней, не нарушая плановых режимов работы ядерных реакторов [17].

Стоит отметить, что помимо Ni^{63} другие изотопы никеля находят применение для легирования конструкционных сталей, создания новых материалов с улучшенными характеристиками, например, жаростойкости и износостойкости.

1.4.2 Проекты бетавольтаического источника энергии

Бетавольтаические батареи постепенно отделяются в особо значимую группу источников питания за счёт таких характеристик, как малый размер и вес, длительность эксплуатации и устойчивость к агрессивным внешним воздействиям. Применение высокообогащённого изотопа Ni^{63} позволит повысить эффективность батарей в 40 раз. Это сделает их сопоставимыми по вольтамперным характеристикам с традиционными батареями, используемыми в электронике.

Стоит учитывать, что долговечность разрабатываемых источников питания на базе изотопа Ni^{63} будет превышать 50 лет, а также отсутствие аналогичных производств, как в России, так и в мире в целом, что обеспечит высокие конкурентные преимущества разрабатываемого устройства. Рассмотрим перспективные схемы бетавольтаических источников энергии.

В 2004 г. в Корнельском университете США) с помощью объемной микроэлектромеханической системы (МЭМС – технологии) был изготовлен элемент питания на изотопе никеле-63, способный работать, по утверждению авторов, более 50 лет. Опытный образец имел форму куба с ребром менее 1 мм. Внутри куба над слоем изотопа была установлена металлическая консоль (кантилевер). При распаде изотопа поглощаемое консолью излучение заряжает ее, и электрическое поле заставляет кантилевер сгибаться по направлению к слою изотопа. Замыкание консоли на изотоп снимает заряды, и консоль выпрямляется. Пока изотоп распадается, консоль продолжает свои движения вверх - вниз, генерируя на выходе пульсирующее электрическое напряжение [15]. Схема данного бетавольтаического источника представлена на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 - Схема МЭМС – преобразователя энергии

Другой проект источника энергии, основанного на радиоизотопе Ni^{63} представлен в [18]. Автор предлагает размещать радиоизотоп в поры микропористой кремниевой подложки. В том случае возможно увеличивать эффективную площадь более чем в 2000 раз, что при условии помещения радиоактивного источника в микроканалы позволит во столько же раз поднять плотность тока генерации [18].

В данном проекте устройство предполагается работать, как полупроводниковый источник питания. При подготовки пористой подложки необходимо учитывать, что толщина самопоглощения для изотопа Ni^{63} составляет всего 0,4 мкм, микроканалы должны быть полностью заполнены этим изотопом, а поверхность самой подложки должна быть также металлизирована предельно равномерным слоем, что не достигается, например, при электролизе никеля на подложку. Эти требования представляют наибольшую техническую проблему при создании бетавольтаического источника. Пористая кремниевая подложка представлена на рисунке 1.3.

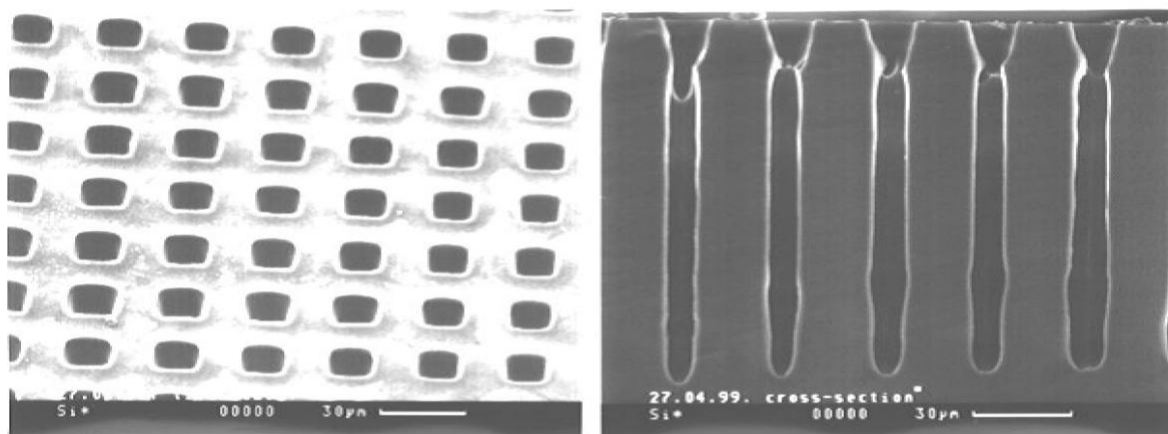


Рисунок 1.3 - Изображение макропор в кремнии, полученное сканирующей электронной микроскопией: а – вид сверху, б – вид бокового склоа [20]

В работе [19] показано, что использование жидкого раствора солей ^{63}Ni помещенного в матрицу диода гораздо менее эффективно, чем использование структур с твердотельным металлическим бета-источником на основе ^{63}Ni , поскольку раствор обладает плотностью бета-излучения на порядки ниже твердотельного. Это объясняется тем, что, во-первых, концентрация изотопа в растворе снижается в десятки раз, во-вторых, самопоглощение раствора в разы больше, чем в твердотельном источнике.

Наиболее перспективный проект бетавольтаического источника энергии представлен на рисунке Б1 приложения Б. Данный проект представлен «Кластером инновационных технологий» (г. Железногорск).

По массовой и объемной энергоемкости распад β -активных изотопов уступает лишь делению ядер урана, плутония и др. в 4-50 раз, и превосходит химические источники (аккумуляторы, солевые и щелочные элементы питания, топливные элементы и др.) в десятки и сотни тысяч раз [18].

Сравнительная характеристика бетавольтаического источника энергии на основе радиоизотопа Ni^{63} железногорского прототипа по сравнению с традиционными химическими литий – ионными источника энергии представлен на рисунке Б2 приложения Б.

В настоящее время в микроэлектронике наблюдается тенденция значительного снижения потребляемой мощности, в связи с чем, становится

актуальным применение элементов питания мощностью от 10 мкВт до 60 мкВт (около 10 мг изотопа Ni^{63}).

По данным открытых источников в 2020 году в мире будет использоваться 18 млрд. датчиков, требующих автономного электроснабжения с низким энергопотреблением, совокупная рыночная потребность оценивается в 9 млрд. долл. в год.

Потенциальный рынок бетавольтаических источников энергии представлен областями деятельности, отраженными в таблице Б2 приложения Б.

Из проведенного обзора видно, что автономные микроисточники энергии обретают значительный потенциал. Однако на сегодняшний день есть технологические проблемы как с самими источниками энергии, так и в промежуточных технологических этапах. Для производства бетавольтаических источников энергии необходим металлический никель высокой дисперсности, необходимо предельно равномерно проводить металлизацию работающих поверхностей. Как отмечено ранее до сих пор решаются данные проблемы неэффективно.

Далее в представленной работе будет исследоваться возможность одностадийного и энергоэффективного получения высокодисперсных порошков никеля в воздушно-плазменном потоке из диспергированных никельсодержащих водно-солеорганических композиций.

2 Расчет и аналитика

2.1 Расчет показателей горения никельсодержащих водно-солеорганических композиций

Плазменная обработка только исходных соединений (сырья) с использованием мощных плазмотронов требует огромных затрат электрической энергии (до 10 МВт·ч/т).

Значительное снижение затрат электрической энергии возможно при плазменной обработке исходных соединений в виде оптимальных по составу диспергированных горючих композиций, обеспечивающих их энергоэффективную обработку.

Теплоту сгорания таких композиций следует подсчитывать как теплоту сгорания влажного топлива Q_n^p [21]:

$$Q_n^p = \frac{(100 - W - A) \cdot Q_n^c}{100} - \frac{2,5 \cdot W}{100}, \quad (2.1)$$

где Q_n^c – низшая теплота сгорания сухих горючих компонентов отхода, МДж/кг; W и A – содержание соответственно воды и негорючих минеральных веществ в отходе, %; 2,5 – скрытая теплота испарения воды при 0 °С, МДж/кг.

Жидкие композиции считаются горючими, если они обладают низшей теплотой сгорания более 8,4 МДж/кг [21]. Жидкие композиции становятся горючими при различных значениях теплоты сгорания, поэтому рекомендация относить к горючим жидкие отходы при $Q_n^p \geq 8,4$ МДж/кг является завышенной для многих производственных отходов, содержащих горючие компоненты с низкими значениями Q_n^c .

Теплота сгорания не является надежным показателем их горючести, поскольку не связана однозначно с жаропродуктивностью $t_{ж}$ (°С), рассчитываемой по формуле [22]:

$$t_{ж} = Q_n^p / (\vartheta \cdot c), \quad (2.2)$$

где ϑ – удельный объем продуктов сгорания, $\text{м}^3/\text{кг}$; c – удельная теплоемкость продуктов сгорания, $\text{МДж}/(\text{кг}\cdot\text{град})$.

В опытах установлено, что устойчивое стационарное горение с высокой полнотой окисления ацетона и этанола происходит при рабочих температурах от $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обычно, эта температура близка к температуре отходящих газов [21].

С другой стороны, как показали опыты по сжиганию жидких горючих композиций некоторых органических веществ, достаточное и полное их сгорание в камерах с небольшими потерями тепла в окружающую среду наблюдается при температуре процесса $\geq 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, причем эта температура достаточна для самостоятельного горения [21].

В данной работе будут проведены исследования процесса прямой плазменной обработки никельсодержащих водно-солеорганических композиций в воздушно-плазменном потоке на основе этанола и ацетона.

В качестве целевого никельсодержащего водно-солевого раствора будет использоваться трифторфосфина никеля, используемый для центрифужного разделения его изотопов.

В качестве модельного никельсодержащего водно-солевого раствора для дополнительного исследования процесса и проведения первичной экспериментальной верификации будет использоваться гексагидрат нитрата никеля.

Таким образом, для термодинамических расчетов исследуемого плазменного процесса можно выделить 4 горючие композиции различного состава, представленные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Качественные составы исследуемых композиций

Наименование горючей ВСОК	Качественный состав
ВСОК-1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; H_2O
ВСОК-2	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; H_2O
ВСОК-3	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; H_2O
ВСОК-4	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; H_2O

На первом этапе был проведен расчет показателей горения различных по составу композиций. При расчете параметров горения использовались термодинамические характеристики и составы соединений, указанные в таблице В1 приложения В.

Влияние состава горючих ВСОК на параметры горения (теплота сгорания, жаропроизводительность) представлены в таблицах В2÷В5 приложения В.

Из представленных результатов рассчитанных показателей горения различных по составу ВСОК видно, что смена гексагидрата нитрата никеля на трифторфосфин никеля незначительно влияет на показатели горения горючих ВСОК. При смене ацетона на этанол последнего необходимо использовать на ~ 15 % больше. Это влияние можно объяснить, во-первых, меньшей теплотворной способностью этанола по сравнению с ацетоном, а, во-вторых, изначальным составом горючего агента. Этанол в исходной форме разбавлен водой, тогда учитывая большую теплоемкость воды, получаем, что теплотворная способность разбавленного этанола значительно ниже, чем у ацетона.

На основании результатов, представленных в таблицах В2÷В5 приложения В и учитывая, что этанол дороже ацетона, можно сделать предварительный вывод, что использование ацетона в качестве горючего агента обрабатываемой композиции более обосновано как с экономической точки зрения, так и, исходя из цели повышения производительности исследуемого процесса.

Из анализа расчетов показателей горения ВСОК с учетом вышеописанных условий ($Q_n^p \geq 8,4$ МДж/кг и $t_{ж} > 1000$ °С) и исходных составов, представленных в таблице В1 приложения В, определены оптимальные по составу горючие ВСОК, представленные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Оптимальные составы горючих ВСОК

Композиция	Оптимальный состав
ВСОК-1	Гексагидрат нитрата никеля : этанол = (55 : 45) %
ВСОК-2	Гексагидрат нитрата никеля : ацетон = (70 : 30) %
ВСОК-3	Трифторфосфин никеля : этанол = (57 : 43) %
ВСОК-4	Трифторфосфин никеля: ацетон = (72 : 28) %

2.2 Термодинамический расчет процесса плазменного восстановления водно-солеорганических композиций на основе нитрата никеля

Для определения оптимальных режимов процесса были проведены термодинамические расчеты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки горючих ВСОК-1 и ВСОК-2 в воздушной плазме, а также проведена оценка энергозатрат на исследуемый процесс. Для проведения расчетов использовалась лицензионная программа «TERRA». Расчеты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), в широком интервале температур (300÷4000) К и массовых долях воздушного плазменного теплоносителя (0,1÷0,9).

На рисунке 2.1 представлены равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-1 при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 80 %.

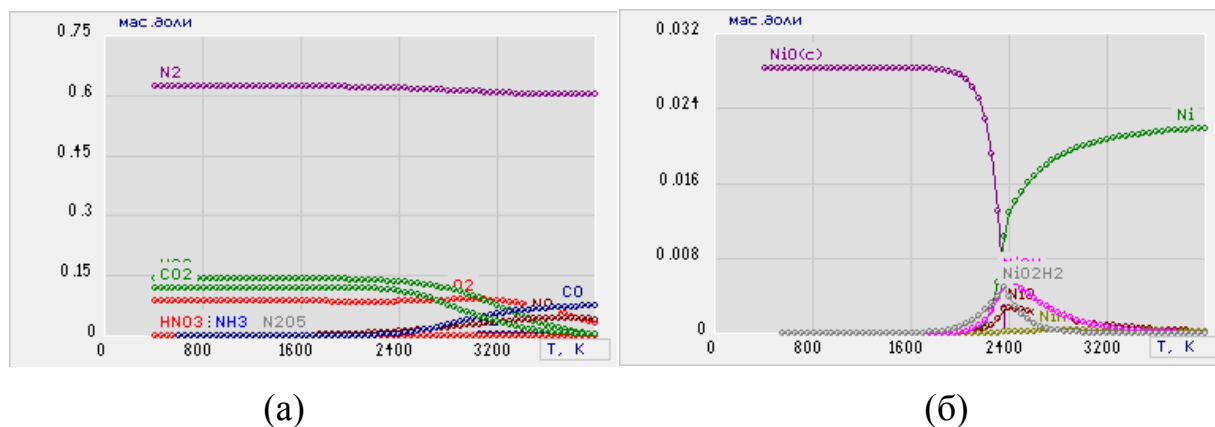
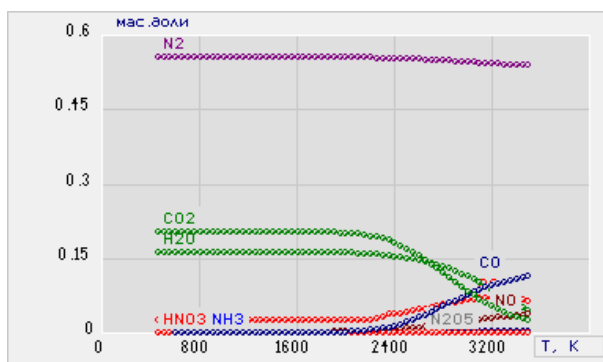


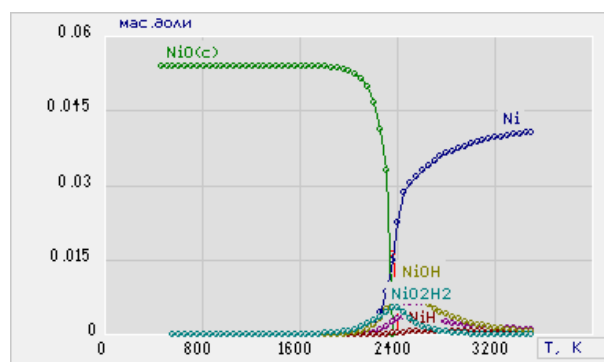
Рисунок 2.1 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-1 в воздушной плазме:
(80% воздух : 20% ВСОК-1)

Из анализа представленных графиков следует, что при плазменной обработке ВСОК-1 с массовой долей воздуха 80 % основными газообразными продуктами при температурах до 2000 К являются N_2 , CO_2 , H_2O и O_2 , а в конденсированной фазе образуется, в основном, монооксида никеля $NiO(c)$ вместо металлического никеля в качестве целевого продукта. Снижение массовой доли воздуха с 80 % до 70 % не приводит к существенному изменению равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки ВСОК-1 и ВСОК-2 в воздушной плазме.

Равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-1 при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 70 % представлены на рисунке 2.2.



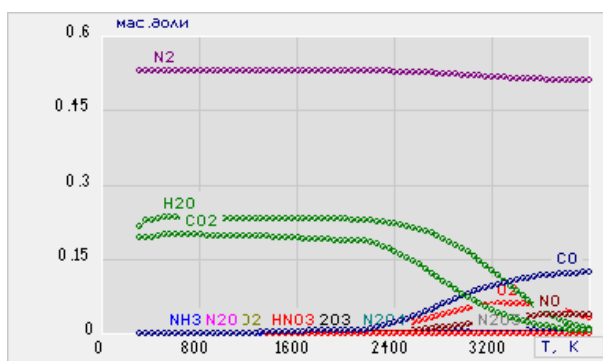
(а)



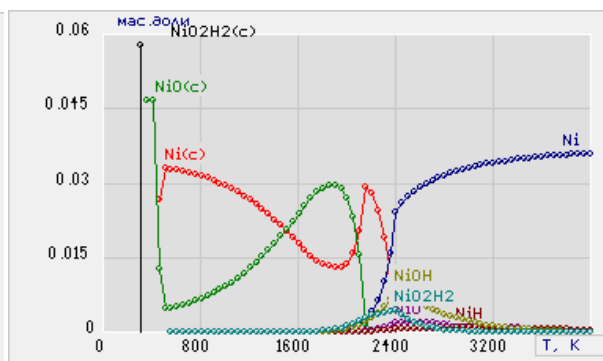
(б)

Рисунок 2.2 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-1 в воздушной плазме (70% воздух : 30% ВСОК-1)

На рисунке 2.3 представлены равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-1 при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 67 %.



(а)



(б)

Рисунок 2.3 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-1 в воздушной плазме (67% воздух : 33% ВСОК-1)

Из анализа представленных графиков следует, что снижение массовой доли воздуха с 70 % до 67 % не изменяет состав газообразных продуктов при плазменной обработке ВСОК-1, но приводит при температурах от 600 К до 2200 К к образованию в конденсированной фазе как требуемого целевого

продукта в конденсированной фазе в виде металлического никеля Ni(c) , так и монооксида никеля NiO(c) .

На рисунке 2.4 представлены равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-1 при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 66 %.

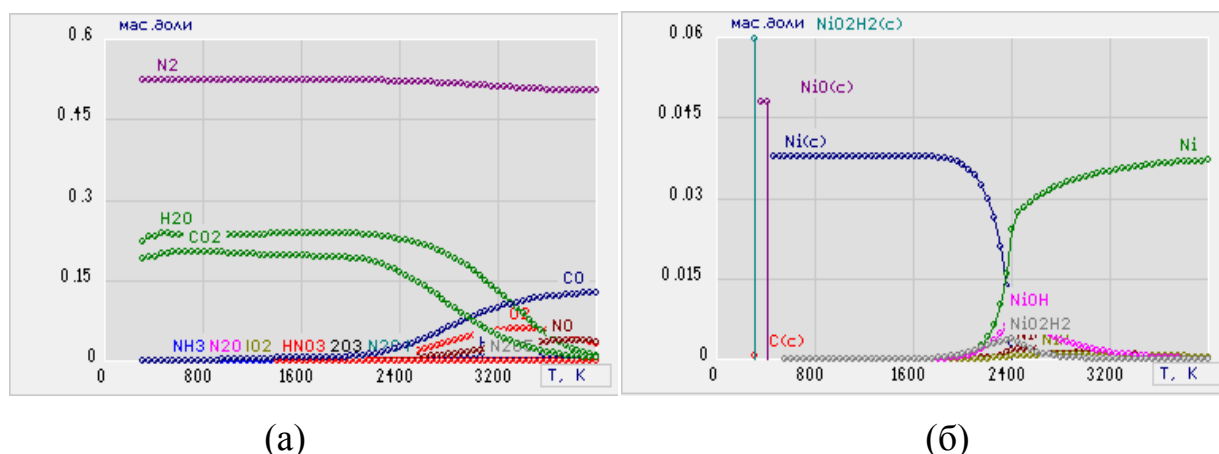


Рисунок 2.4 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-1 в воздушной плазме (66% воздух : 34% ВСОК-1)

Из анализа представленных графиков следует, что снижение массовой доли воздуха с 67 % до 66 % не изменяет состав газообразных продуктов при плазменной обработке ВСОК-1, но приводит при температурах до 2000 К к образованию в конденсированной фазе только требуемого целевого продукта – Ni(c) . Дальнейшее понижение массовой доли воздушного плазменного теплоносителя не приводит к качественным изменениям составов продуктов плазменной обработки ВСОК-1.

На рисунке 2.5 представлены равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-2 при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 80 %.

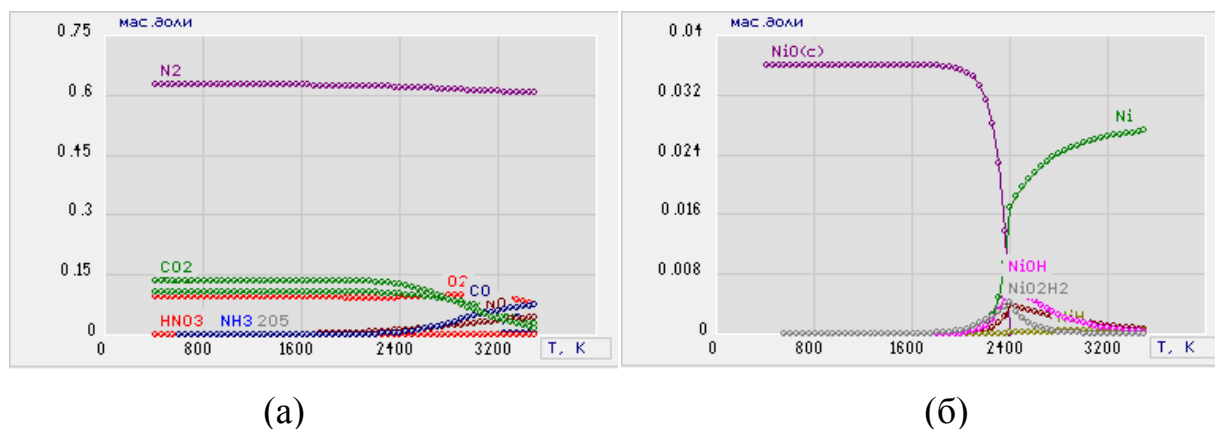
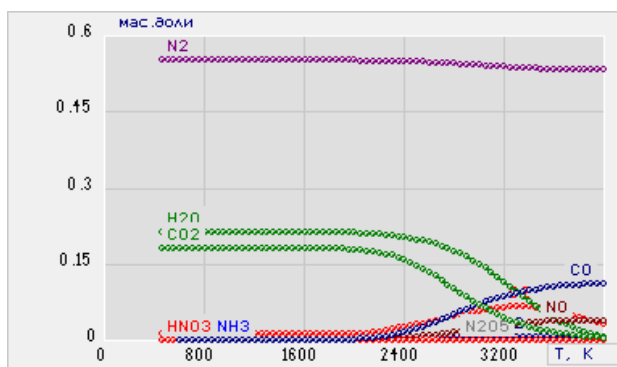


Рисунок 2.5 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-2 в воздушной плазме:
(80% воздух : 20% ВСОК-2)

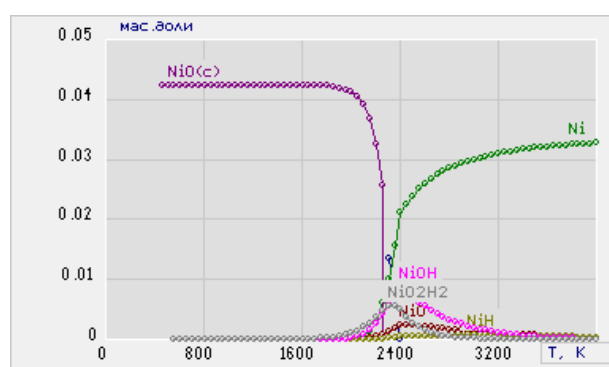
Из анализа представленных графиков следует, что при плазменной обработке ВСОК-2 с массовой долей воздуха 80 % основными газообразными продуктами при температурах до 2000 К являются N₂, CO₂, H₂O и O₂, а в конденсированной фазе образуется, в основном, монооксид никеля NiO(c) вместо металлического никеля в качестве целевого продукта.

Снижение массовой доли воздуха с 80 % до 70 % не приводит к существенному изменению равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки ВСОК-2 в воздушной плазме.

Равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-2 при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 70 % представлены на рисунке 2.6.



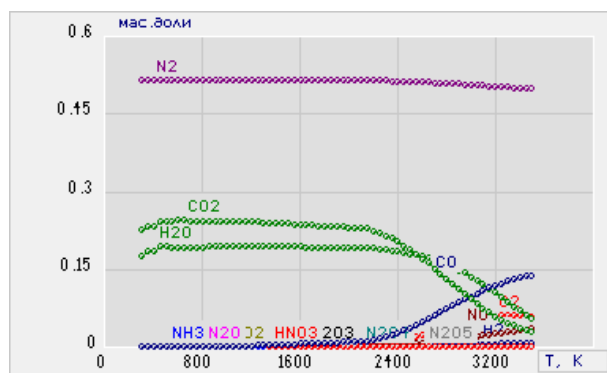
(а)



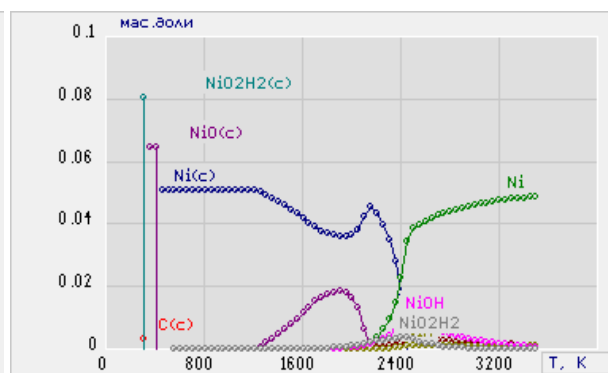
(б)

Рисунок 2.6 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-2 в воздушной плазме (70% воздух : 30% ВСОК-2)

На рисунке 2.7 представлены равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-2 при массовой доле воздуха 64 %.



(а)



(б)

Рисунок 2.7 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-2 в воздушной плазме (64% воздух : 36% ВСОК-2)

Из анализа представленных графиков следует, что снижение массовой доли воздуха с 70 % до 64 % не изменяет состав газообразных продуктов при плазменной обработке ВСОК-2, но приводит при температурах от 600 К до 2200 К к образованию в конденсированной фазе как требуемого целевого

продукта в конденсированной фазе в виде металлического никеля Ni(c) , так и монооксида никеля NiO(c) .

На рисунке 2.8 представлены равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-2 при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 63 %.

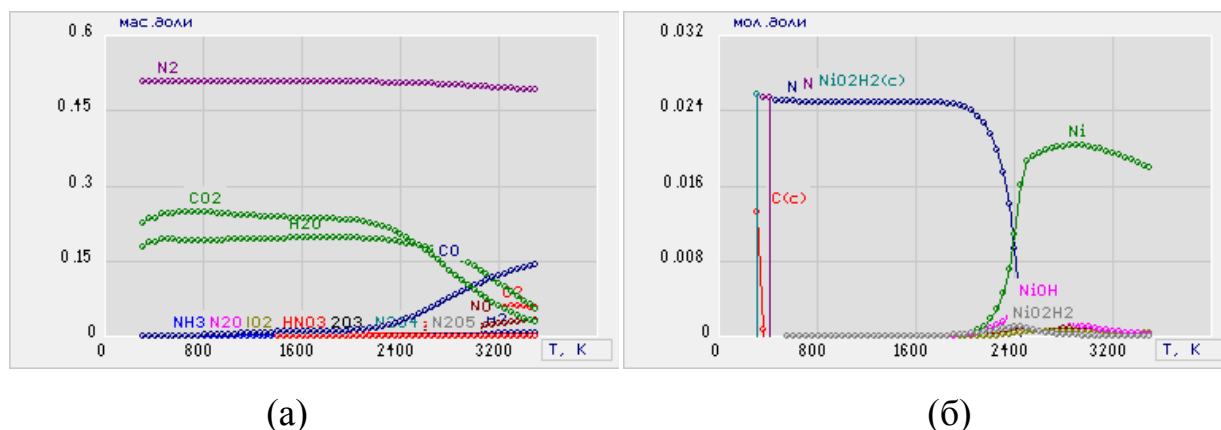


Рисунок 2.8 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-2 в воздушной плазме (63% воздух : 37% ВСОК-2)

Из анализа представленных графиков следует, что снижение массовой доли воздуха с 64 % до 63 % не изменяет состав газообразных продуктов при плазменной обработке ВСОК-1, но приводит при температурах до 2000 К к образованию в конденсированной фазе только требуемого целевого продукта – Ni(c) . Дальнейшее понижение массовой доли воздушного плазменного теплоносителя не приводит к качественным изменениям составов продуктов плазменной обработки ВСОК-2.

2.3 Расчет энергозатрат на процесс плазменной восстановления водно-солеорганических композиций на основе нитрата никеля

Оценка энергозатрат на процесс плазменной обработки горючих никельсодержащих композиций ВСОК-1 и ВСОК-2 проводилась с помощью

лицензионной программы «TERRA». С помощью данного программного пакета была рассчитана полная энтальпия J_T продуктов плазменной обработки композиций при различной массовой доле плазменного теплоносителя и температуре процесса. Далее определялись общие энергозатраты на процесс по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{общ}} = J_T - J_{300} \text{ [кДж/кг]}, \quad (2.3)$$

где $\mathcal{E}_{\text{общ}}$ – общие энергозатраты на процесс, кДж/кг; J_T – полная энтальпия продуктов при температуре T , кДж/кг; J_{300} – полная энтальпия продуктов при 300 К, кДж/кг.

Затем рассчитывались удельные энергозатраты на плазменную обработку 1 кг исходного никельсодержащего соединения в виде $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в составе ВСОК.

$$\mathcal{E}_{\text{уд}} = \mathcal{E}_{\text{общ}}/Z \text{ [кДж/кг]}, \quad (2.4)$$

где Z – массовая доля исходного никельсодержащего соединения в виде $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Результаты расчетов энергозатрат на процесс плазменной обработки ВСОК-1 при различных массовых долях воздуха представлены в таблицах В6 ÷ В13 приложения В и рисунках 2.9 ÷ 2.12.

Удельные энергозатраты, кДж/кг

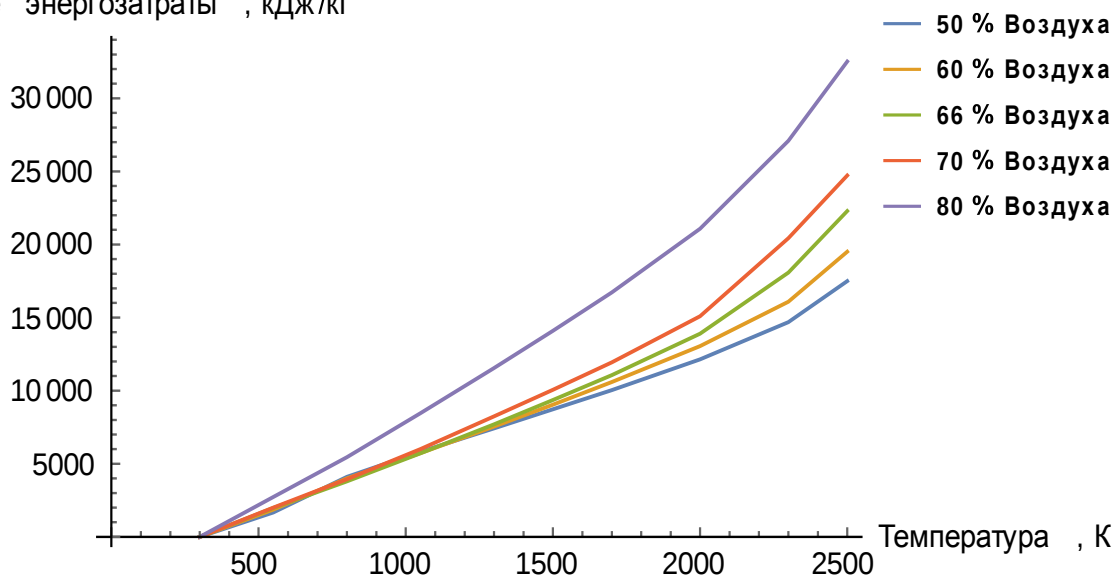


Рисунок 2.9 - Удельные энергозатраты на процесс плазменной обработки 1 кг обрабатываемого никелевого соединения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в ВСОК-1

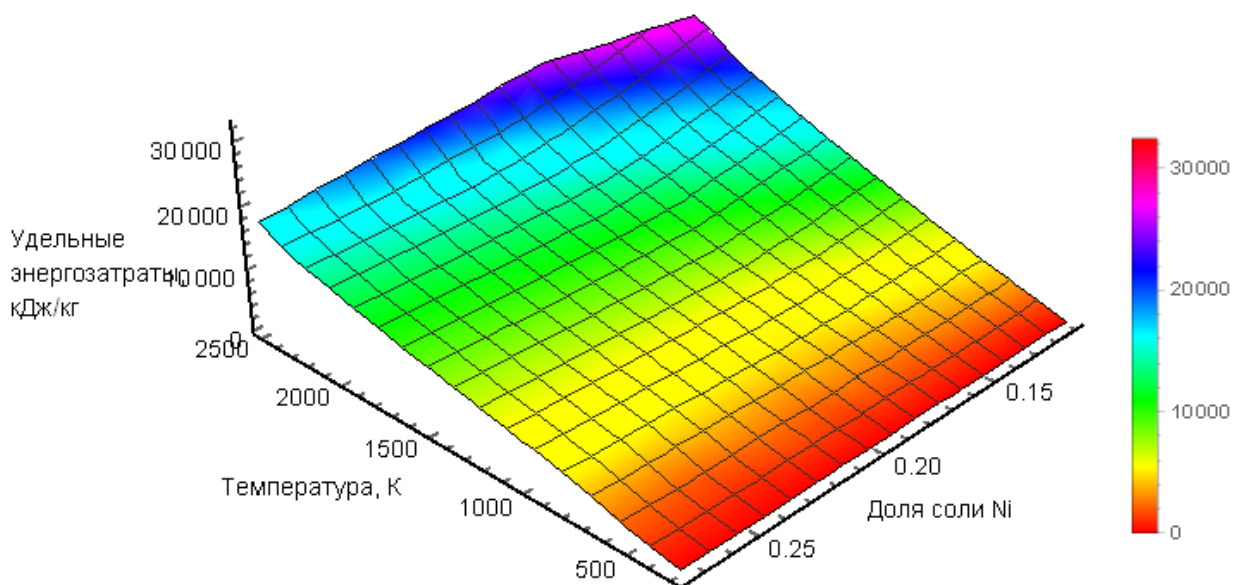


Рисунок 2.10 - Влияние рабочей температуры и массовой доли обрабатываемого никелевого соединения на удельные энергозатраты на процесс плазменной обработки ВСОК-1 в воздушной плазме

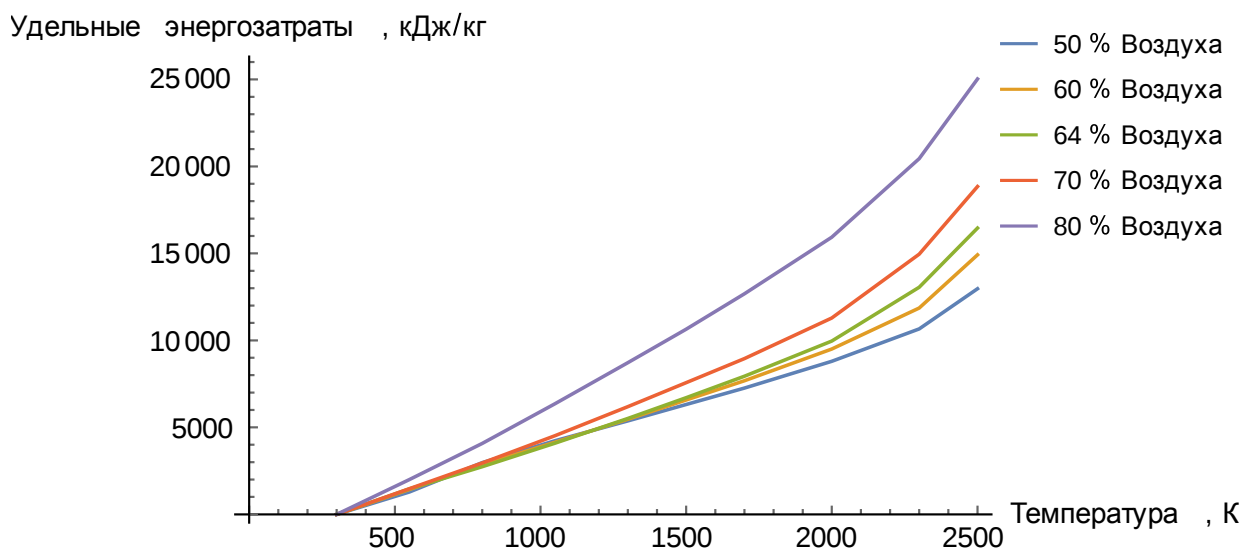


Рисунок 2.11 - Удельные энергозатраты на плазменную обработку 1 кг обрабатываемого никелевого соединения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в ВСОК-2

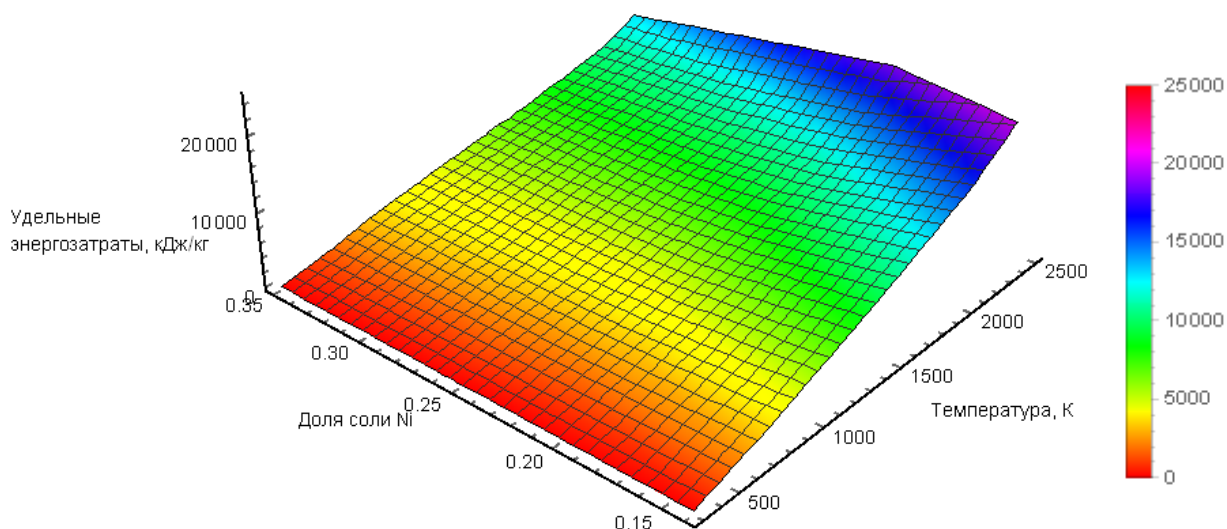


Рисунок 2.12 - Влияние рабочей температуры и массовой доли обрабатываемого никелевого соединения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ на удельные энергозатраты на процесс плазменной обработки ВСОК-1 в воздушной плазме

2.4 Термодинамический расчет процесса плазменного восстановления водно-солеорганических композиций на основе трифторфосфина никеля

Целевым соединением никеля, исследуемым в данной работе является трифторфосфин никеля (ТФН), которое используется при центрифужном разделении изотопов никеля. Исследование перевода указанного соединения в форму металлического никеля позволит одностадийно и ресурсоэффективно получать продукт после разделительного производства с учетом требований к химической чистоте и дисперсности конечного порошка никеля.

Для определения оптимального режима процесса плазменной обработки ТФН в виде ВСОК были проведены расчеты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки композиций в воздушной плазме при различной массовой доле воздушного плазменного теплоносителя. Для расчета равновесных составов

использовалась лицензионная программа «TERRA». Расчеты проводились при атмосферном давлении (0,1 МПа) в диапазоне температур плазмохимического процесса от 300 до 3500 К и массовой доле воздушного плазменного теплоносителя от 0,1 до 0,9.

Равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной утилизации оптимальной по составу ВСОК-3 при массовой доле плазменного теплоносителя 80 % показаны на рисунке 2.13.

Равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной утилизации оптимальной по составу ВСОК-4 при массовой доле плазменного теплоносителя 80 % показаны на рисунке 2.14.

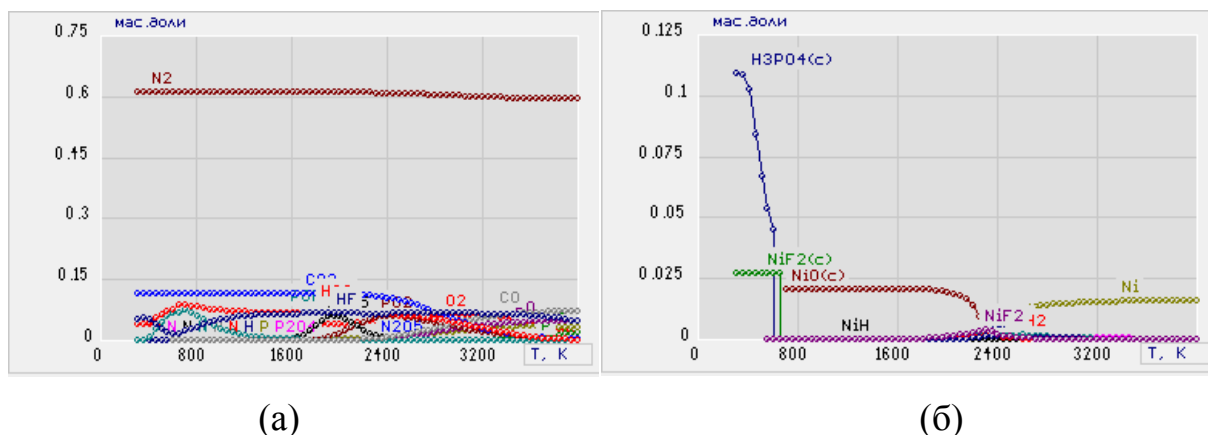


Рисунок 2.13 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-3 в воздушной плазме (80% воздух : 20% ВСОК-3)

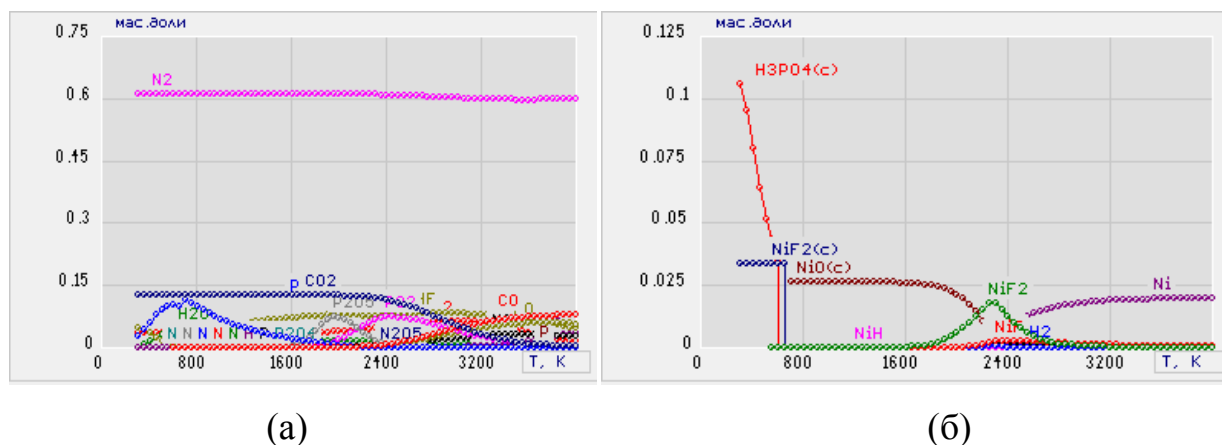
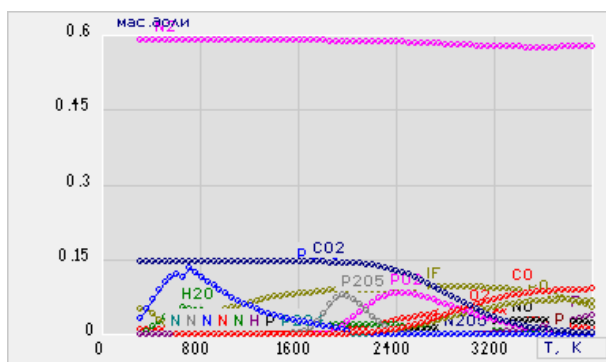


Рисунок 2.14 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-4 в воздушной плазме (80% воздух : 20% ВСОК-4)

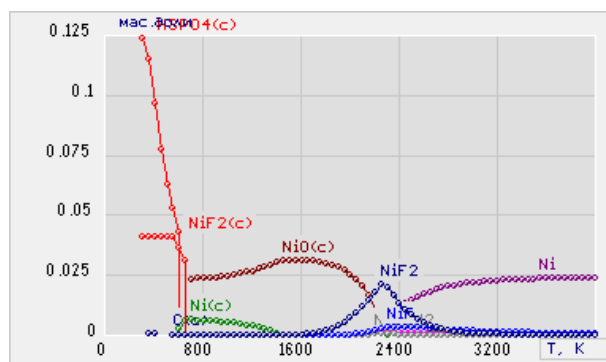
Из представленных графиков видно, что при плазменной обработке ТФН в виде ВСОК-3 и ВСОК-4 равновесные составы продуктов резко отличаются от плазменной обработки ВСОК-1 и ВСОК-2. При массовой доле воздуха 80 % основными газообразными продуктами являются N₂, CO₂, HF, POF₃. Состав конденсированных продуктов также резко меняется и включает H₃PO₄(с), NiF₂(с) и NiO(с).

Снижение доли воздушного плазмообразующего газа так же, как и в случае обработки ВСОК-1 и ВСОК-2 приводит к возникновению переходных процессов и частичному образованию металлического никеля. Переходные процессы для ВСОК-3 наблюдаются при содержании воздуха (75÷77) %, а для ВСОК-4 - (75÷76) %.

Равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной утилизации оптимальной по составу ВСОК-3 при массовой доле плазменного теплоносителя 76 % показаны на рисунке 2.15, а ВСОК-4 при массовой доле плазменного теплоносителя 75 % - рисунке 2.16.

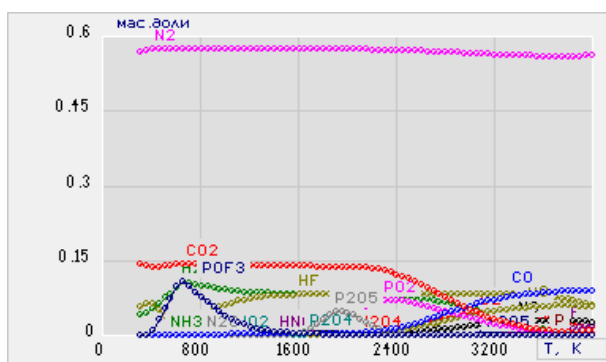


(a)

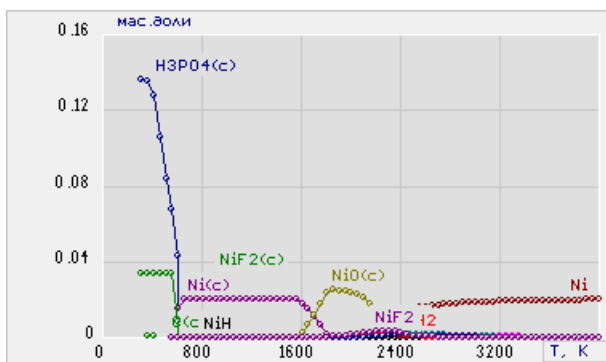


(б)

Рисунок 2.15 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-3 в воздушной плазме (76% воздух : 24% ВСОК-3)



(a)



(б)

Рисунок 2.16 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-4 в воздушной плазме (75% воздух : 25% ВСОК-4)

При обработке ТФН целевой металлический никель начинает образовываться при большем содержании воздуха, чем при обработке нитрата никеля в ВСОК-1 и ВСОК-2.

На рисунках 2.17 и 2.18 показаны режимы горения, следующий после переходных процессов соответственно для ВСОК-3 и ВСОК-4 при содержании воздуха 74 %.

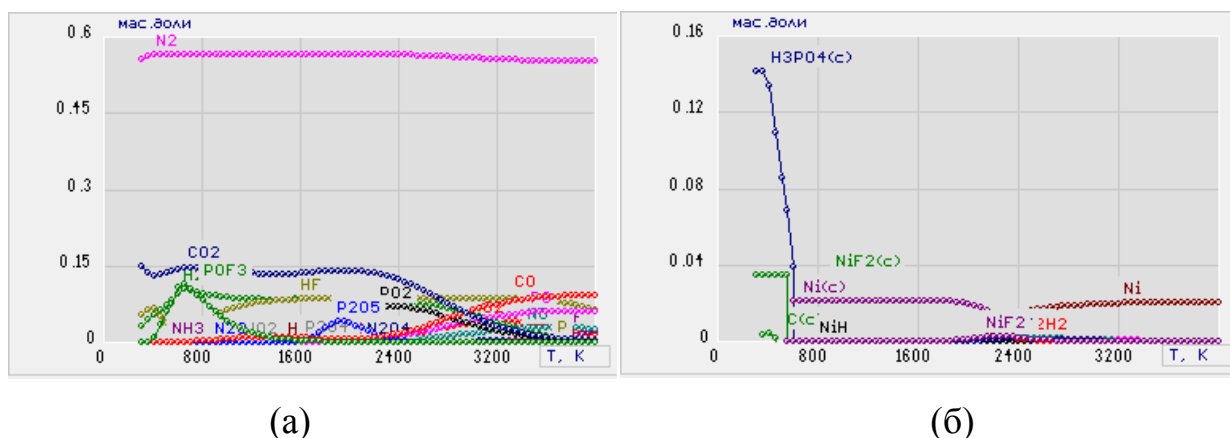


Рисунок 2.17 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-3 в воздушной плазме (74% воздух : 26% ВСОК-3)

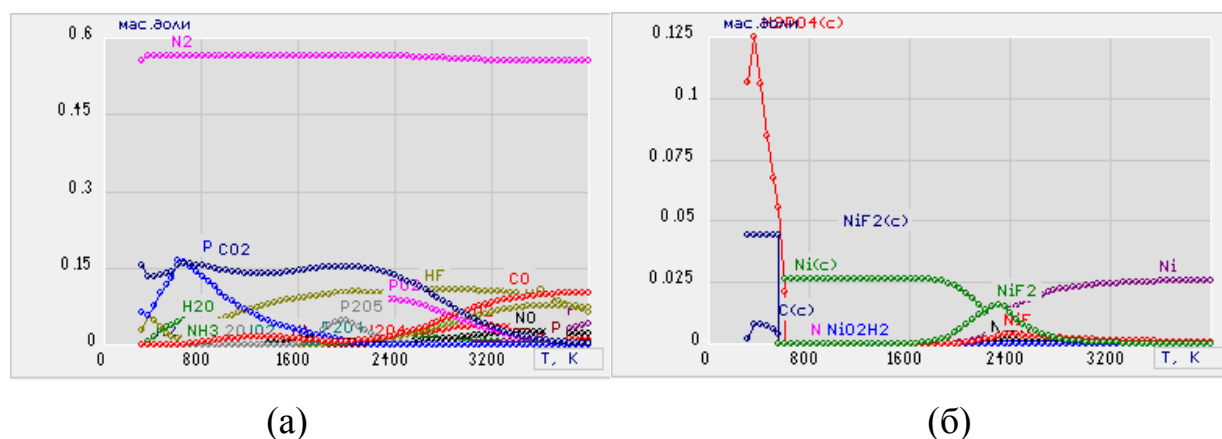


Рисунок 2.18 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-4 в воздушной плазме (74% воздух : 26% ВСОК-4)

На основании графиков рисунков 2.17 и 2.18 видно, что при содержании воздуха 74 % в рабочем диапазоне температур (1500 ± 100) К основными газообразными продуктами являются: N_2 , POF_3 , CO_2 , HF . Конденсированные продукты представлены только целевым металлическим никелем. Из графиков (б) видно, что в диапазоне низких температур образуются NiF_2 , H_3PO_4 и сажа, таким образом, как это было отмечено для ВСОК-1 и ВСОК-2 при обработке ТФН также целесообразно проводить

предварительный разогрев плазменного стенда, после чего проводить напуск ВСОК в плазменный реактор.

При дальнейшем снижении содержания воздуха, качественного изменения продуктов плазмохимической обработки ВСОК-3 и ВСОК-4 не наблюдается. Постепенно повышается концентрация угарного и углекислого газов, фтористого водорода и оксифторида фосфора, вследствие чего проведение химической мокрой очистки обязательно.

Для наглядности динамики образования продуктов исследуемого процесса на рисунках 2.19 и 2.20 показаны равновесные продукты соответственно для ВСОК-3 и ВСОК-4 при содержании воздуха 60 %.

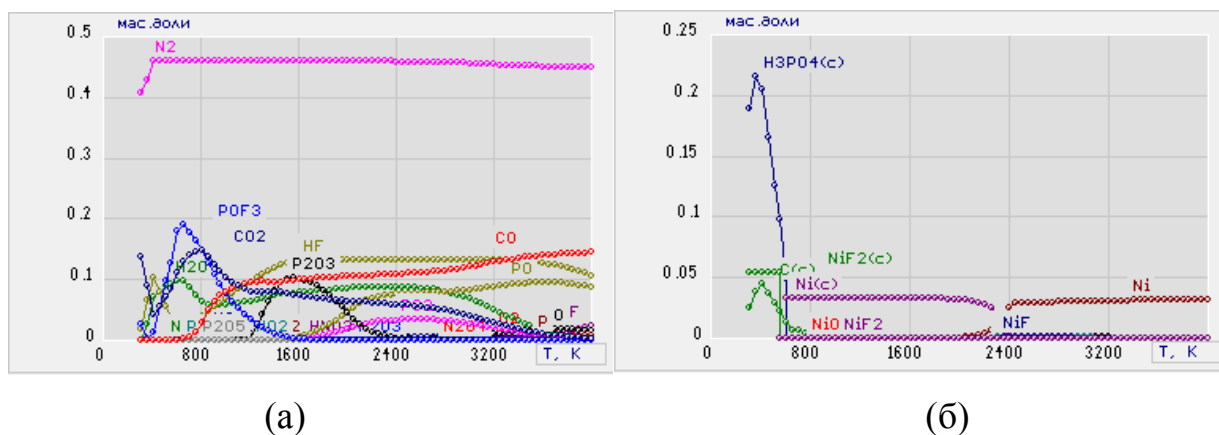


Рисунок 2.19 - Равновесный состав газообразных (а), конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК-3 в воздушной плазме (60% воздух : 40% ВСОК-3)

Образующаяся ортофосфорная кислота интенсивно растворяется в воде и реагирует с вышеуказанными соединениями кальция с образованием фосфата последнего.

При взаимодействии оксифторида фосфора с водой образуется смесь фосфорной кислоты и фтористого водорода по механизму:



Образовавшиеся фосфорную кислоту и фтористый водород, как это указано выше, активно поглощают оксид, гидроксид и карбонат кальция с образованием фторидов и фосфатов.

Кроме рассмотренных продуктов (HF , POF_3 , H_3PO_4), выброс которых в атмосферу недопустим, по вышерассмотренному методу химической мокрой очистки возможна также организация эффективного поглощения отходящих угарного и углекислого газов с помощью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaO . При поглощении CO и CO_2 указанными соединениями кальция образуется карбонат кальция, который также участвует в поглощении фтористого водорода и фосфорной кислоты.

Таким образом, при получении порошков никеля из ТФН целесообразно проводить химическую мокрую очистку отходящих продуктов плазмохимических реакций при работе плазменного стенда.

Использование мокрой очистки по вышеописанному механизму с протеканием ряда химических реакций нейтрализации может существенно повысить производительность плазменного стенда по целевому продукту и снизить энергозатраты исследуемого процесса. Данное снижение возможно, во-первых, за счет снижения необходимого оптимального содержания воздушного плазмообразующего газа вплоть до порога устойчивости горения плазменного столба, а, во-вторых, из-за отсутствия превышения ПДК в отходящих газах по нормируемым соединениям (CO , CO_2 , HF , POF_3 , H_3PO_4).

Предполагается, что нанодисперсные порошки никеля могут быть достаточно легко отделены от нерастворимых фторида и фосфата кальция

при гравитационной или магнитной сепарации, так как никель ферромагнитен до 340 °С.

Стоит отметить, что отделенные от целевых порошков нерастворимые соединения кальция (CaF_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) могут использоваться как компоненты при варке стекла или в других областях деятельности.

2.5 Расчет энергозатрат на процесс плазменного восстановления водно-солеорганических композиций на основе трифторфосфина никеля

Оценка энергозатрат на процесс плазменной обработки горючих никельсодержащих композиций ВСОК-3 и ВСОК-4 проводилась с помощью лицензионной программы «TERRA». С помощью данного программного пакета была рассчитана полная энтальпия J_T продуктов плазменной обработки композиций при различной массовой доле плазменного теплоносителя и температуре процесса. Далее определялись общие энергозатраты на процесс по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{общ}} = J_T - J_{300} \text{ [кДж/кг]}, \quad (2.3)$$

где $\mathcal{E}_{\text{общ}}$ – общие энергозатраты на процесс, кДж/кг; J_T – полная энтальпия продуктов при температуре T , кДж/кг; J_{300} – полная энтальпия продуктов при 300 К, кДж/кг.

Затем рассчитывались удельные энергозатраты на плазменную обработку 1 кг исходного никельсодержащего соединения в виде $(\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ в составе ВСОК.

$$\mathcal{E}_{\text{уд}} = \mathcal{E}_{\text{общ}}/Z \text{ [кДж/кг]}, \quad (2.4)$$

где Z – массовая доля исходного никельсодержащего соединения в виде $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Результаты расчетов энергозатрат процесса плазменной обработки оптимальных по составу горючих композиций при различных массовых долях плазмообразующего газа представлены в таблицах В14 ÷ В19 приложения В и рисунках 2.21 ÷ 2.24.

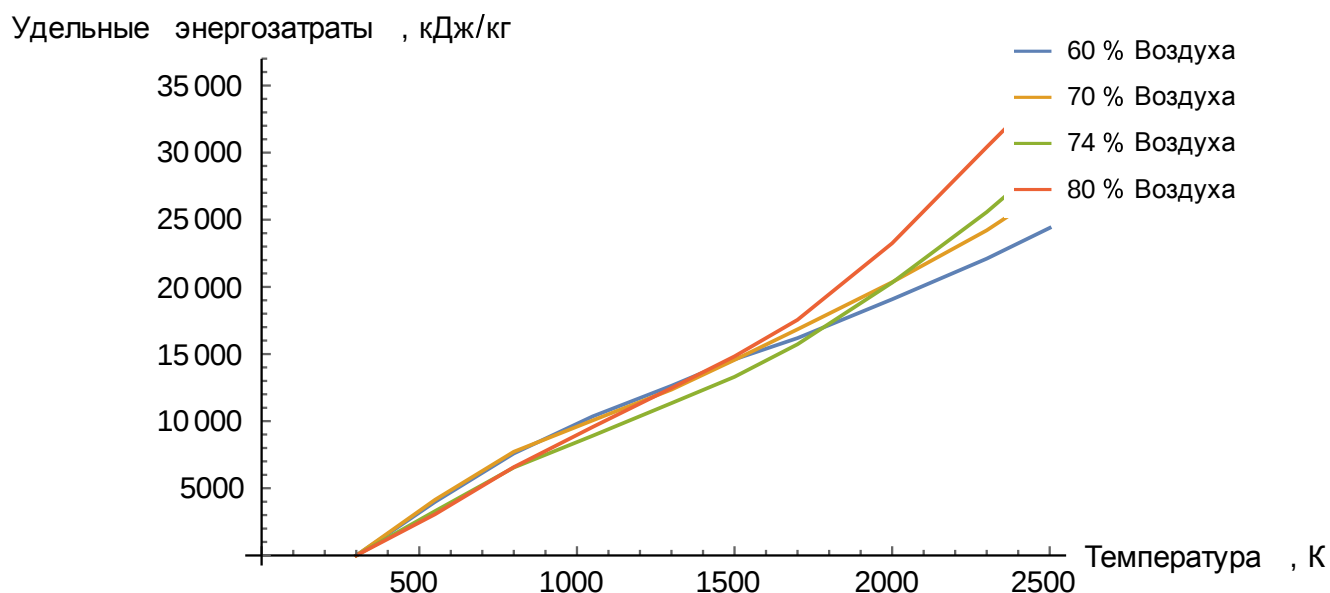


Рисунок 2.21 - Удельные энергозатраты на плазменную обработку 1 кг $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ в ВСОК-3

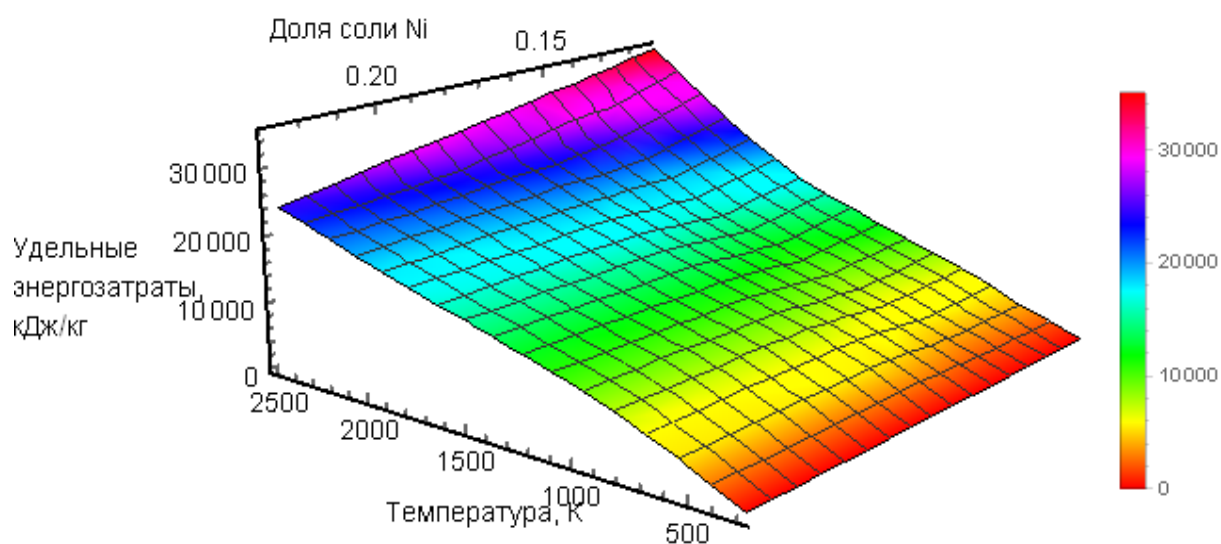


Рисунок 2.22 - Влияние рабочей температуры и доли обрабатываемого никелевого соединения на удельные энергозатраты процесса плазменной обработки в воздушной плазме

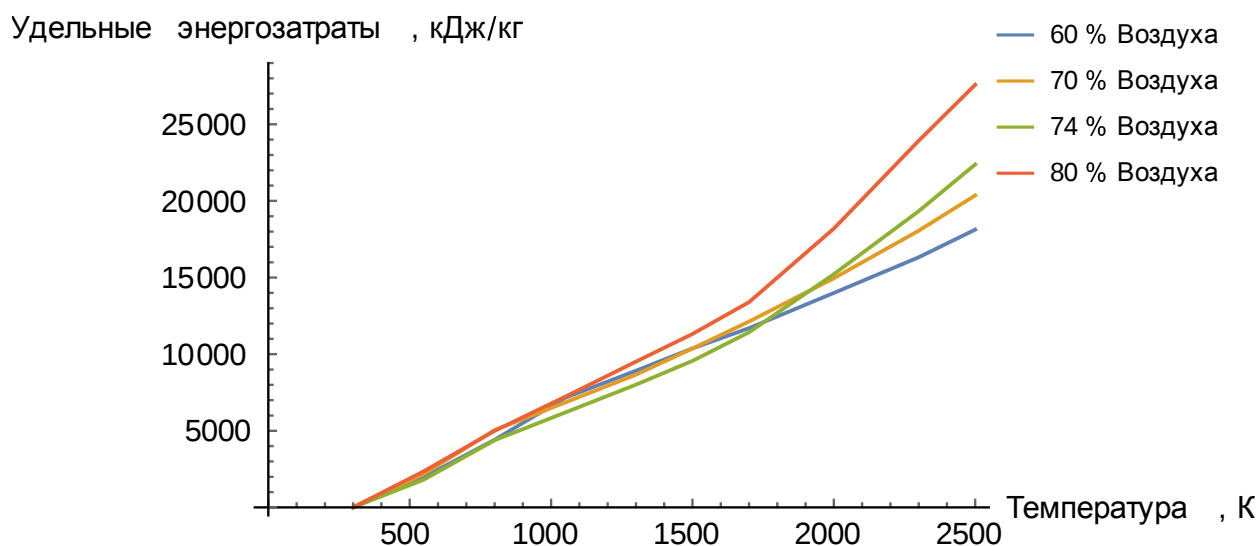


Рисунок 2.23 - Удельные энергозатраты на плазменную обработку 1 кг $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ в ВСОК-4

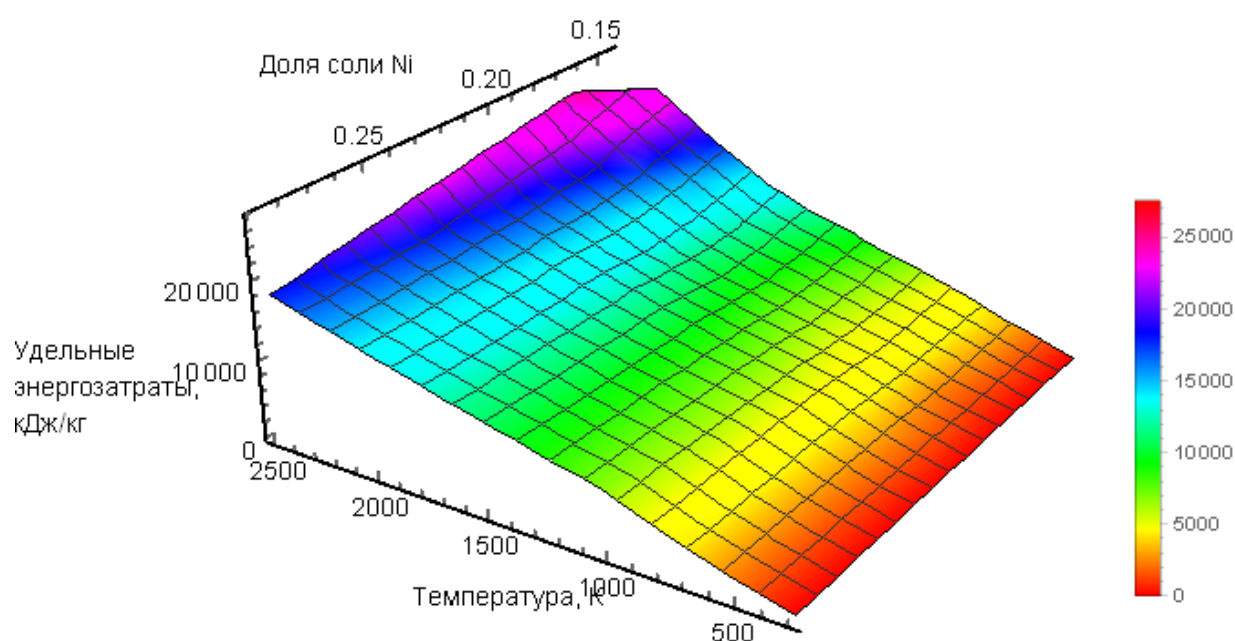


Рисунок 2.24 - Влияние рабочей температуры и доли обрабатываемого никелевого соединения на удельные энергозатраты процесса плазменной обработки в воздушной плазме

Таким образом, на основании проведенных расчетов и анализа динамики процесса плазменной обработки ВСОК различного состава для экспериментального исследования рекомендованы режимы и составы, отображенные в таблице В20 приложения В.

3. Экспериментальные исследования процесса плазменного восстановления никельсодержащих водно-солеорганических композиций в воздушной плазме ВЧФ-разряда

3.1 Схема плазменного стенда на базе ВЧФ-плазмотрона

Для экспериментального выполнения и проверки верности моделирования процесса плазмохимического получения порошков никеля использовался плазменный стенд «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01», который предназначен для исследования процессов плазменного горения различных горючих композиций в условиях воздушной плазмы ВЧФ-разряда. Схема плазменного стенда представлена на рисунке Г1 приложения Г.

Плазменный стенд включает высокочастотный генератор ВЧГ8-60/13-01 (колебательная мощность до 60 кВт, рабочая частота 13,56 МГц), от которого высокочастотная энергия подается на водоохлаждаемый медный электрод «4» ВЧФ-плазмотрона «3» через коаксиальный вывод «6». ВЧФ-плазмотрон предназначен для генерирования воздушных плазменных потоков со среднетемпературой до 4000 К. Разрядная камера ВЧФ-плазмотрона трубку из кварцевого стекла диаметром 50 мм и длиной 850 мм.

Высоконапорный вытяжной вентилятор ВР12-26 «9» обеспечивает прокачку воздуха через ВЧФ-плазмотрон, реактор и вытяжной газопровод «10».

Узел ввода плазмообразующего газа, установленный на входе в ВЧФ-плазмотрон, снабжен импеллером для закрутки поступающего плазмообразующего газа с входной площадью $S_{\text{имп}} = 25 \text{ см}^2$.

Импеллер «7» с шибером, установленный на входе реактора, предназначен для закрутки поступающего в реактор воздуха и позволяет регулировать входную площадь импеллера в пределах $S_{\text{имп}} = 0 \div 1650 \text{ см}^2$.

Газоанализатор «11» с пробоотборником «12» предназначены для определения состава газовой смеси после узла мокрой очистки, отходящей в

атмосферу, кроме того для измерений скорости воздушного потока после реактора с помощью трубки Пито в газоходе диаметром 250 мм ($S_{гхд}=500 \text{ см}^2$), а также измерений скорости плазмообразующего газа (воздуха) через ВЧФ - плазмотрон.

Пирометр «14» предназначен для бесконтактного измерения температуры плазменного горения в реакторе горючих диспергированных композиций по линии поглощения образующегося диоксида углерода.

3.2 Исследование теплофизических и газодинамических параметров работы плазменного стенда

Для определения и достижения оптимального режима работы плазменного стенда, на первом этапе были определены потери мощности на водоохлаждаемых теплонапряженных элементах генератора (анод генераторной лампы и сеточная индуктивность) и плазмотрона (электрод и корпус). Для определения потерь использовались следующие соотношения.

Мощность, потребляемая ВЧ - генератором от промышленной сети:

$$P_o = I_a \cdot U_a \text{ [кВт]}, \quad (3.1)$$

где I_a - ток анода А;

U_a - напряжение на аноде генераторной лампы, кВ.

Мощность, выделяемая на аноде генераторной лампы:

$$P_a = m_a \cdot C_e \cdot \Delta t_a \text{ [кВт]}, \quad (3.2)$$

где m_a - массовый расход воды, кг/с;

Δt_a - изменение температуры охлаждающей воды, град;

C_e - теплоемкость воды, кДж/кг·град.

Мощность, выделяемая на сеточной индуктивности:

$$P_c = m_c \cdot C_\theta \cdot \Delta t_c \text{ [кВт]}, \quad (3.3)$$

где m_c - массовый расход воды, кг/с;

Δt_c - изменение температуры охлаждающей воды, град;

C_θ - теплоемкость воды, кДж/кг·град.

Мощность, выделяемая на электроде:

$$P_{эл} = m_{эл} \cdot C_\theta \cdot \Delta t_{эл} \text{ [кВт]}. \quad (3.4)$$

где $m_{эл}$ - массовый расход воды, кг/с;

$\Delta t_{эл}$ - изменение температуры охлаждающей воды, град;

C_θ - теплоемкость воды, кДж/кг·град.

Мощность, выделяемая на корпусе плазмотрона:

$$P_{кп} = m_{кп} \cdot C_\theta \cdot \Delta t_{кп} \text{ [кВт]}, \quad (3.5)$$

где $m_{кп}$ - массовый расход воды, кг/с;

$\Delta t_{кп}$ - изменение температуры охлаждающей воды, град;

C_θ - теплоемкость воды, кДж/кг·град.

Мощность ВЧФ-разряда рассчитывалась по формуле:

$$P_{разр} = P_0 - (P_a + P_c + P_{эл}) \text{ [кВт]}, \quad (3.6)$$

Мощность плазменной струи есть разность между мощностью ВЧФ - разряда и мощностью, выделяющейся на корпусе плазмотрона:

$$P_{стр} = P_{разр} - P_{кп} \text{ [кВт]}, \quad (3.7)$$

Энтальпия плазменной струи:

$$H_T = H_0 + \frac{P_{разр}}{Q_\theta} \text{ [кДж/кг]}, \quad (3.8)$$

где H_0 – энтальпия при температуре 300 К (стандартная температура);

Q_θ - массовый расход плазмообразующего газа, кг/с.

Коэффициент полезного действия ВЧФ-плазмотрона:

$$\eta_{п} = \left(\frac{P_{стр}}{P_{разр}} \right) \cdot 100, \% \quad (3.9)$$

Установочный коэффициент полезного действия плазменного стенда:

$$\eta_y = \left(\frac{P_{\text{стр}}}{P_0} \right) \cdot 100, \% \quad (3.10)$$

Среднемассовая температура плазменной струи определяется с помощью графической зависимости энтальпии воздуха от его температуры [23]. Данная зависимость представлена на рисунке Г2 приложения Г.

3.2.1 Определение расхода плазмообразующего газа через разрядную камеру ВЧФ-плазмотрона

Определение расходов плазмообразующего газа (воздуха) через разрядную камеру ВЧФ-плазмотрона осуществлялось с помощью трубки Пито по схеме, представленной на рисунке 3.1.

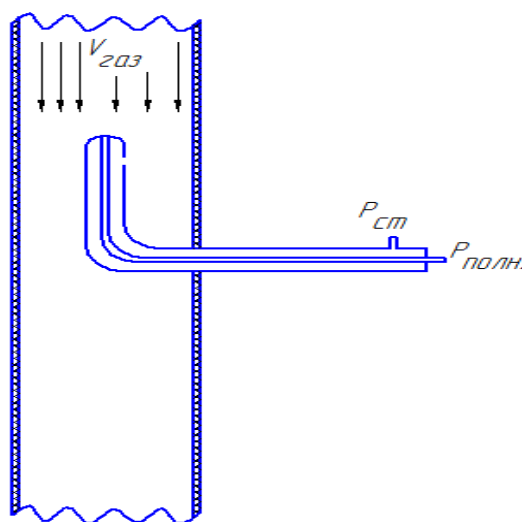


Рисунок 3.1 – Схема определения расходов плазмообразующего газа (воздуха) через разрядную камеру ВЧФ-плазмотрона с помощью трубки Пито

Для исследования расхода воздуха через разрядную камеру, узел ввода плазмообразующего газа был заменен на фторопластовую трубку длиной 300 мм и диаметром 55 мм для получения эквивалентной площади канала ввода воздуха. В нижнем конце трубки присутствует отверстие диаметром

8 мм, в которое вставлялась трубка Пито, ориентированная строго навстречу газовому потоку. После ориентировки трубка жестко фиксировалась. Трубка Пито определяет давление набегающего потока по следующей формуле:

$$\frac{\rho V^2}{2} = P_n - P_{cm}, \quad (3.11)$$

где P_n – полное давление, Па;

P_{cm} – статическое давление, Па;

ρ – плотность воздуха при температуре T , кг/м³;

V – напор, создаваемый набегающим потоком, м/с.

Из формулы (3.11) определяется скорость набегающего потока:

$$V = [2 \cdot (P_n - P_{cm}) / \rho]^{0,5} \quad (3.12)$$

Далее рассчитывался объёмный расход плазмообразующего газа (воздуха) через ВЧФ-плазмотрон по формуле:

$$Q_{ng} = S_{mp} \cdot V_{ng}, \quad (3.13)$$

где V_{ng} – скорость воздуха через фторопластовую трубку, м/с;

S_{mp} – площадь поперечного сечения фторопластовой трубки, м².

Исследования режимов работы плазменного стенда проводились при различных площадях импеллера реактора, которая изменялась при помощи шиберов от 495 см² до 1650 см².

Результаты измерений давления плазмообразующего газа с помощью трубки Пито, а также расчетов скорости воздушного потока и расхода воздуха в ВЧФ-плазмотроне приведены в таблице Г1 приложения Г.

На рисунках 3.2 и 3.3 приведена графическая зависимость массового и объемного расходов плазмообразующего газа соответственно через ВЧФ - плазмотрон от входной площади импеллера реактора.

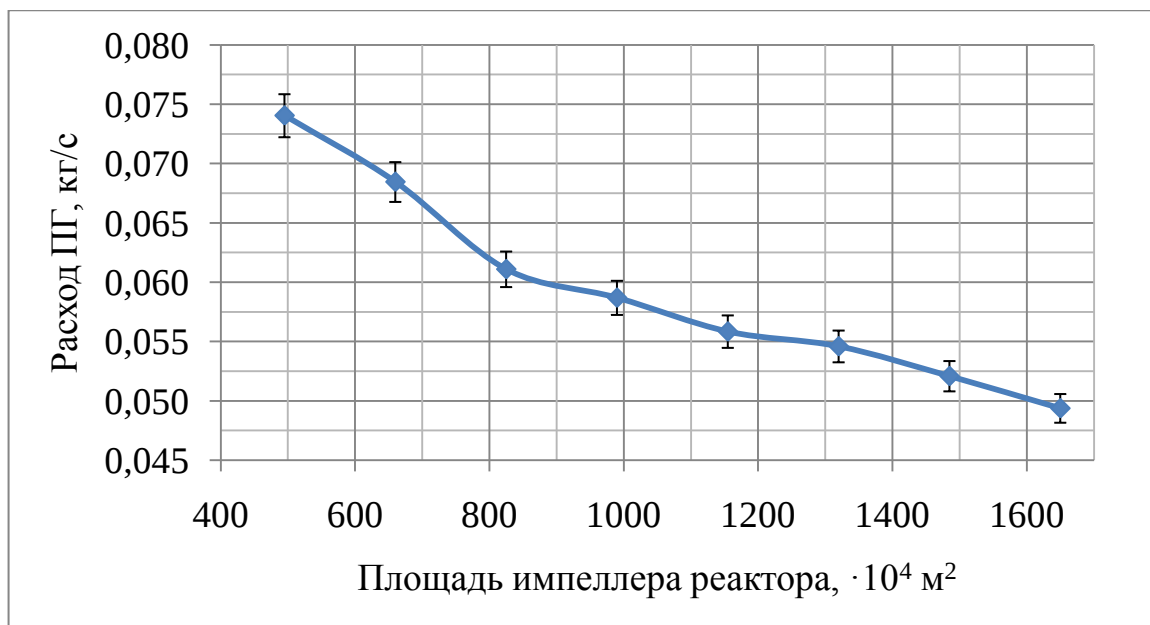


Рисунок 3.2 - Зависимость массового расхода плазмообразующего газа через плазмотрон от входной площади импеллера реактора

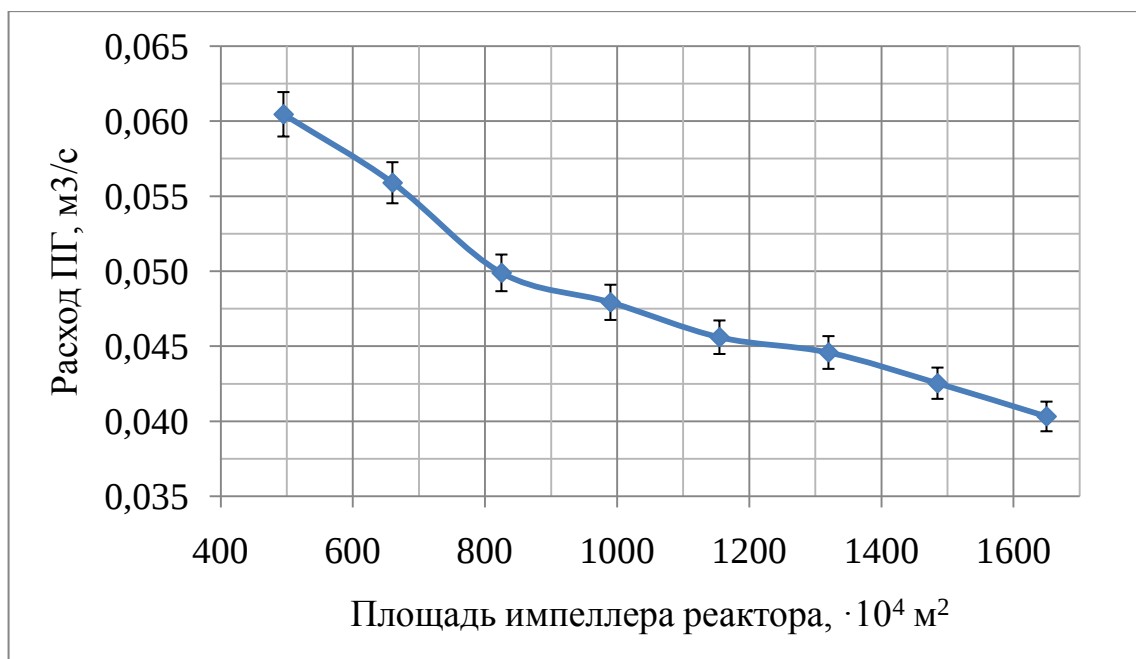


Рисунок 3.3 - Зависимость объемного расхода плазмообразующего газа через плазмотрон от площади импеллера реактора

Из анализа полученных зависимостей следует, что увеличение входной площади импеллера реактора с 495 см² до 1650 см² приводит к заметному снижению расхода воздуха через ВЧФ-плазмотрон. Расход плазмообразующего газа изменяется в 1,5 раза за счет регулировки площади

импеллера реактора.

3.2.2 Определение расхода воздушного потока через газопровод и реактор плазменного стенда

Исследование расхода воздушного теплоносителя через газопровод плазменного стенда проводилось с помощью трубки Пито, которая устанавливалась в специальное отверстие газопровода, устанавливалась навстречу газовому потоку и жестко фиксировалась. Исследования проводились также при различной входной площади импеллера реактора, регулируемой при помощи шибера.

Расчет расхода воздуха через газопровод определялся по формулам, указанным выше, при различной входной площади импеллера реактора.

Результаты измерений давления плазмообразующего газа с помощью трубки Пито, а также расчетов скорости воздушного потока и расхода воздуха через газопровод и реактор плазменного стенда приведены в таблице Г2 приложения Г.

С учетом полученных данных при прямом измерении расходов через плазмотрон и газопровод, косвенным путем определялся расход воздуха через реактор по следующей формуле:

$$Q_p = Q_{гхд} - Q_{n_2}, \quad (3.14)$$

где Q_p – расход воздуха через реактор, м³/с;

$Q_{гхд}$ – расход плазмообразующего газа через газопровод, м³/с;

Q_{n_2} – расход плазмообразующего газа через ВЧФ-плазмотрон, м³/с.

На рисунках 3.4 и 3.5 приведена графическая зависимость массового и объемного расходов плазмообразующего газа соответственно через модули плазменного стенда от входной площади импеллера реактора.

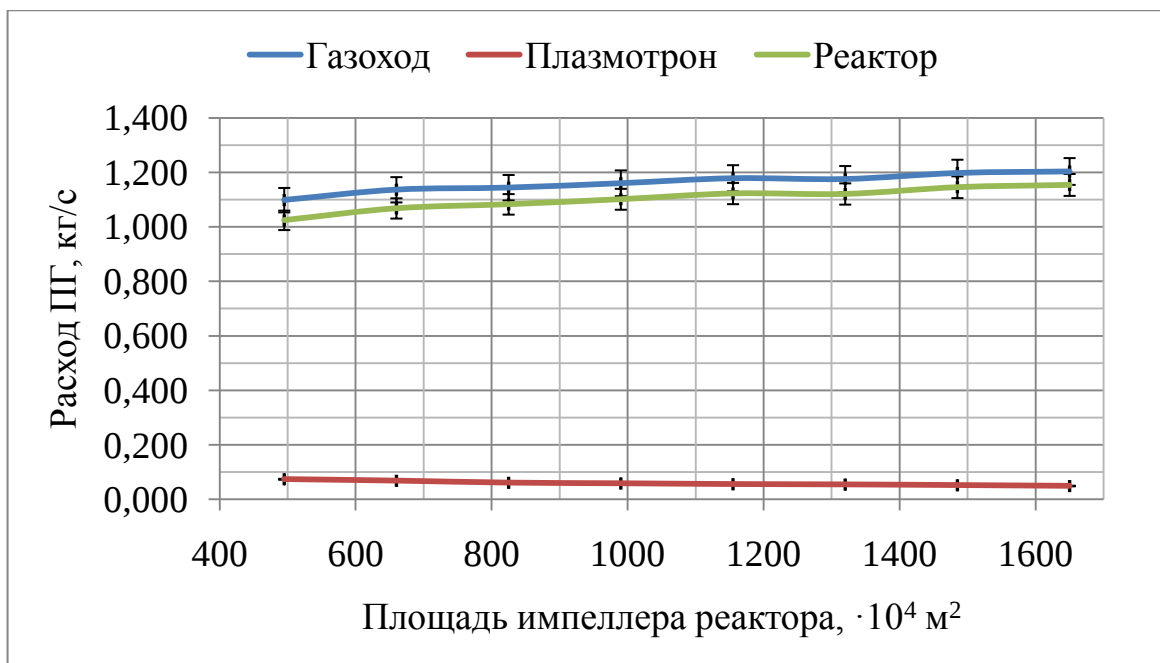


Рисунок 3.4 - Зависимость массового расхода плазмообразующего газа через модули плазменного стенда от входной площади импеллера реактора

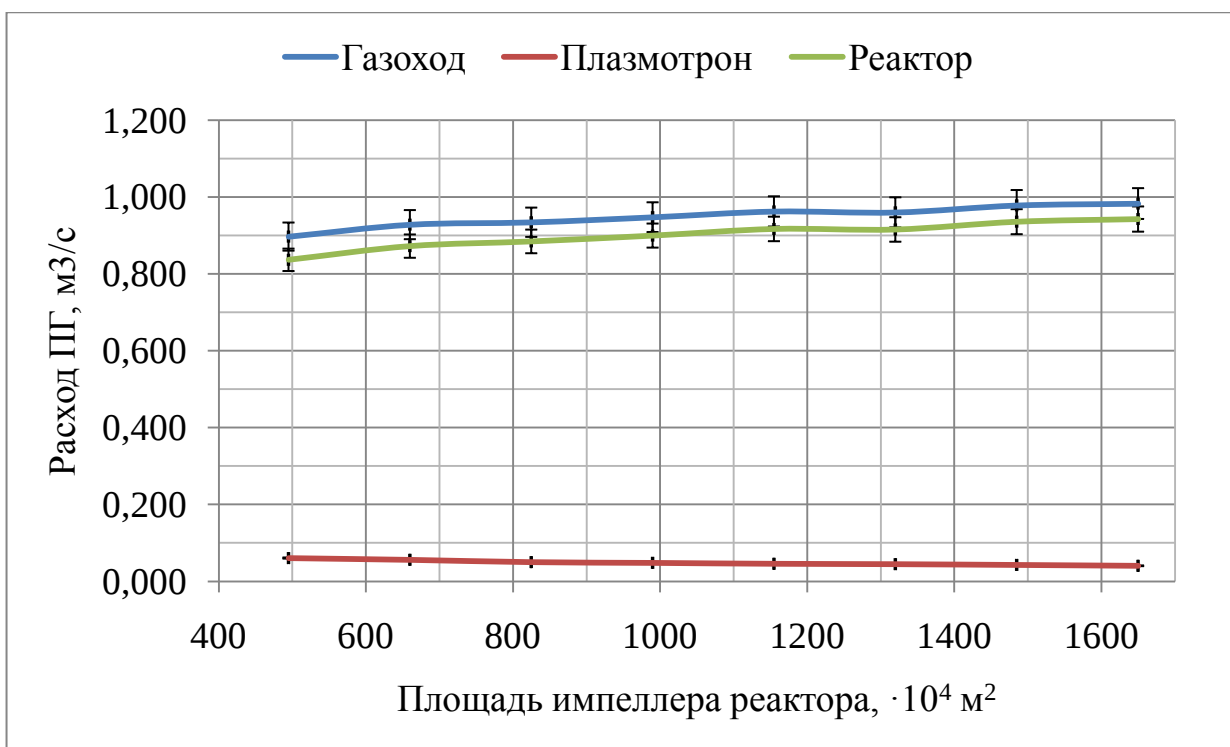


Рисунок 3.5 - Зависимость объемного расхода плазмообразующего газа через модули плазменного стенда от площади импеллера реактора

Из анализа полученных зависимостей следует, что увеличение входной площади импеллера реактора от 495 см^2 до 1650 см^2 приводит к

слабому росту объёмного расхода воздуха через реактор и газоход. Расход воздуха изменяется в 1,1 раза за счет регулировки площади импеллера реактора, это можно объяснить значительно большими размерами входной площади импеллера реактора и газохода по сравнению с размером входной площади импеллера узла ввода плазмообразующего газа плазмотрона, а следовательно меньшей зависимостью расхода воздуха через эти узлы от входной площади импеллера реактора.

Результаты режимов работы плазменного стенда на базе ВЧФ-плазмотрона при различной входной площади импеллера реактора представлены в таблице Г3 приложения Г.

При проведении экспериментальных исследований в рамках данной работы предусматривалось возбуждение ВЧФ-разряда в плазмотроне и «розжиг» реактора с последующим прогревом с выходом на рабочий температурный режим ~ 1200 °С для последующей переработки оптимальных по составу ВСОК. Для «розжига» реактора в начальный момент его работы в узел подачи перерабатываемой ВСОК подавался отдельно горючий агент, в данном случае – ацетон. Для «розжига» реактора необходимо, чтобы температура плазменной струи, генерируемой ВЧФ-плазмотроном, была не ниже температуры вспышки подаваемого чистого горючего агента, однако, для гарантированного «розжига» реактора температура плазменной струи должна быть не менее температуры воспламенения чистого горючего агента. После прогрева реактора и выхода на рабочий режим чистый горючий агент сменялся на предварительно подготовленную горючую композицию.

Из представленных результатов в таблице Г3 приложения Г видно, что оптимальный режим работы плазменного стенда, при котором достигается температура плазменной струи более температуры вспышки (250 K) и сравнима с температурой воспламенения ацетона (738 K), а также стабильное горение ВЧФ-разряда при входной площади импеллера реактора в режиме «розжига» $(990 \div 1320)$ см² реализуется при работе с анодным током

ВЧ-генератора от 3 А до 4 А, при этом достигается температура плазменной струи, генерируемой ВЧФ-плазмотроном, в пределах (495÷626) К.

Графическая зависимость температуры плазменной струи, ВЧФ-разряда и установочного КПД плазменного стенда от массового расхода плазмообразующего газа (ПГ) при различных анодных токах показаны на рисунках 3.6 и 3.7 соответственно.

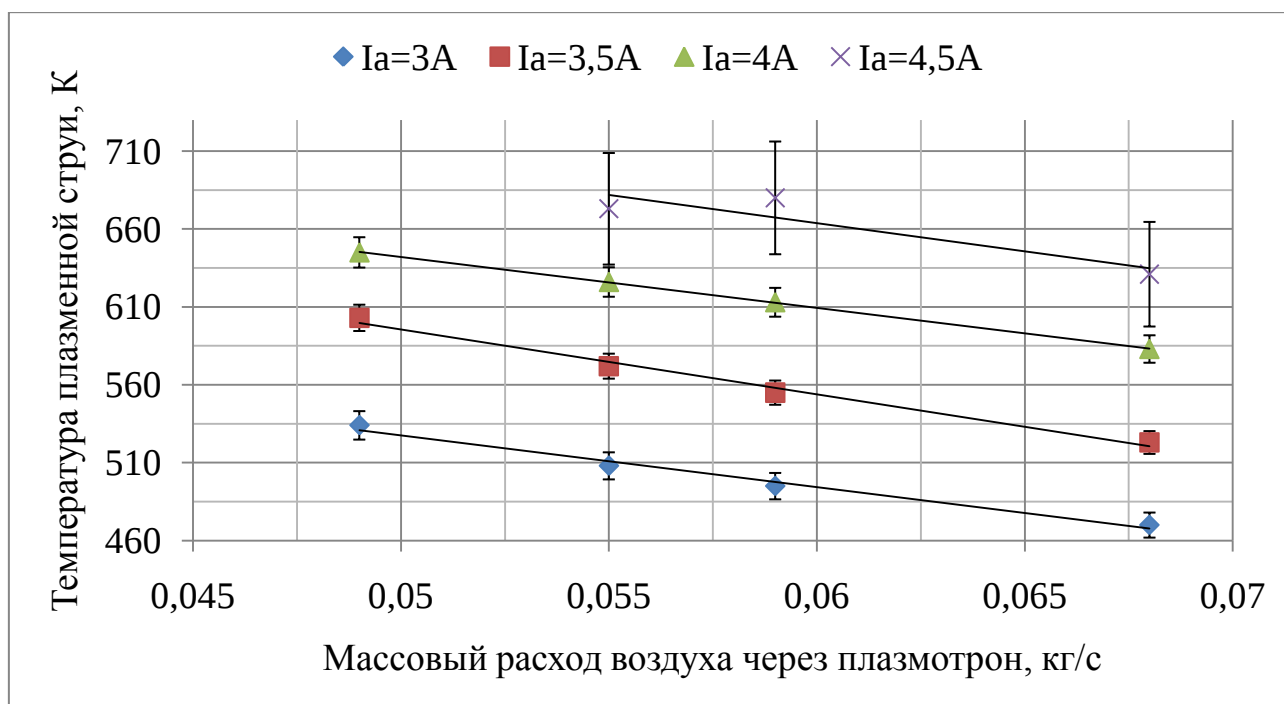


Рисунок 3.6 – Влияние массового расхода ПГ на температуру воздушной плазменной струи

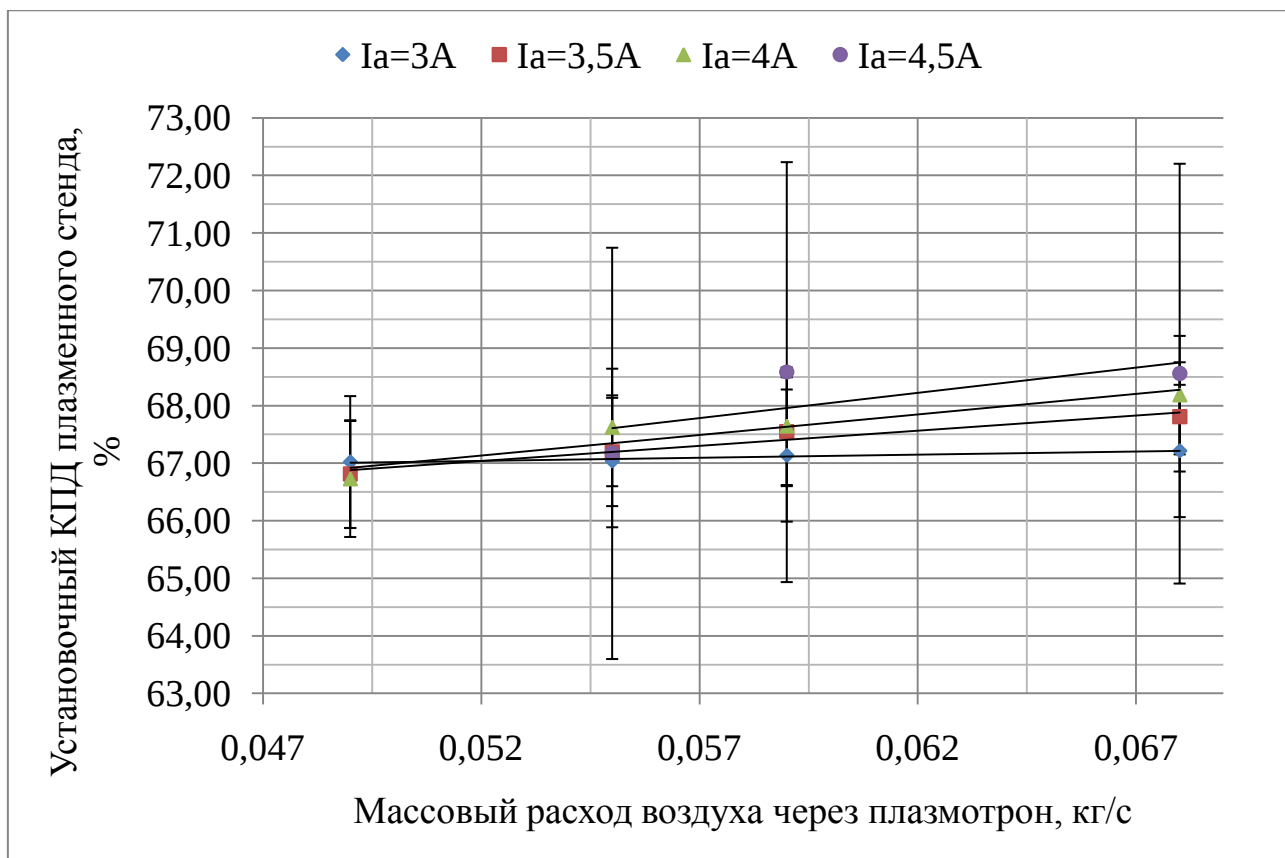


Рисунок 3.7 – Влияние массового расхода ПГ на установочный КПД плазменного стенда

На основании опытной апробации по розжигу плазменного реактора, было принято решение проводить «розжиг» реактора при анодном токе 3,5 А и входной площади импеллера реактора, равной 1320 см². При данном режиме достигается стабильное горение ВЧФ-разряда и достаточно интенсивный «розжиг» и прогрев реактора плазменного стенда. После прогрева реактора и выхода на рабочий режим ~1200 °С осуществлялось снижение анодного тока до (2÷3) А, достаточного для поддержания процесса плазменной обработки горючих композиций в реакторе. Это позволяет дополнительно снижать энергопотребление плазменного стенда и делает разрабатываемую технологию максимально энергоэффективной.

3.3 Исследование процесса плазменного восстановления в воздушно-плазменном потоке диспергированных никельсодержащих водно-солеорганических композиций

В главе «расчеты и аналитика» на основании термодинамического моделирования были определены и рекомендованы для практической реализации плазменной обработки никельсодержащих композиций. Согласно данным рекомендациям для композиции « $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Ацетон» концентрация гексагидрата нитрата никеля составляет 70 % масс. Опытным путем было установлено, что максимальная концентрация $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, достигаемая его растворением в ацетоне при температуре воздуха в лаборатории ($\sim 23^\circ\text{C}$) составила 30 % масс. Также было установлено, что рекомендованная концентрация достаточно легко увеличивается при нагреве композиции. Было принято решение отказаться от предварительного нагрева никельсодержащей композиции и проводить эксперименты при комнатной температуре при концентрации $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в композиции, равной 25 % масс. для исключения выпадения осадка.

Были проведены дополнительные термодинамические расчеты исследуемого процесса при помощи лицензионного программного пакета «TERRA». Дополнительные термодинамические расчеты показали возможность получения металлического никеля из композиции нового состава при плазменной обработке этой композиции в воздушно-плазменном потоке при массовой доле воздуха до 85 % масс.

На первом этапе экспериментальных исследований был подготовлен раствор гексагидрата нитрата никеля в ацетоне с концентрацией 25 % масс. Раствор представляет собой прозрачную жидкость изумрудного цвета.

При проведении экспериментов «розжиг» реактора проводили при анодном токе 3,5 А и входной площади импеллера реактора 1320 см^2 , после чего в узел ввода ВСОК постепенно подавали ацетон для «розжига» реактора и выхода на рабочий режим. При достижении рабочих температур в реакторе

~1200 °C входная площадь импеллера реактора уменьшалась до (495÷660) см² для достижения в реакторе восстановительной среды. После прогрева реактора и регулировки площади импеллера реактора проводился напуск рабочей никельсодержащей ВСОК.

Расход ВСОК, подаваемый в узел ввода, регулировался с помощью установленной расходомерной шайбы. На основании известного расхода воздуха при заданной входной площади импеллера реактора и расхода ВСОК были проведены расчеты, которые показали, что содержание воздуха в реакционной области составило не более 84 %.

Полученные продукты плазменной обработки ВСОК из реактора направлялись в узел «мокрой» очистки (УМО), где после резкого охлаждения (закалки) оборотной технологической водой (ОТВ) и отделения в виде водной суспензии из высокодисперсных твердых продуктов, очищенные отходящие газы забирались вытяжным вентилятором и выбрасывались в атмосферу. Получаемые порошки концентрировались в оборотной технологической воде (V=155 л). После завершения опыта ОТВ в виде водной суспензии, включающая высокодисперсные твердые продукты, перекачивалась в отдельный бак для отстаивания в течение суток. После отстаивания декантация проводилась не полностью для исключения окисления высокодисперсных порошков кислородом воздуха. Полученные порошки отправлялись на гранулометрический и рентгенфлюоресцентный анализ.

На рисунке 3.8 представлена фотография порошков, полученных на плазменном стенде, после плазменной обработки диспергированных ВСОК, которые были уловлены узлом «мокрой» очистки» в виде водной суспензии, а затем после осаждения в течение суток были отделены и высушены.



Рисунок 3.8 – Фотография полученных на плазменном стенде порошков после плазменной обработки диспергированных ВСОК

На рисунке 3.9. представлена фотография водной суспензии, полученных порошков, после отстоя в течение суток.

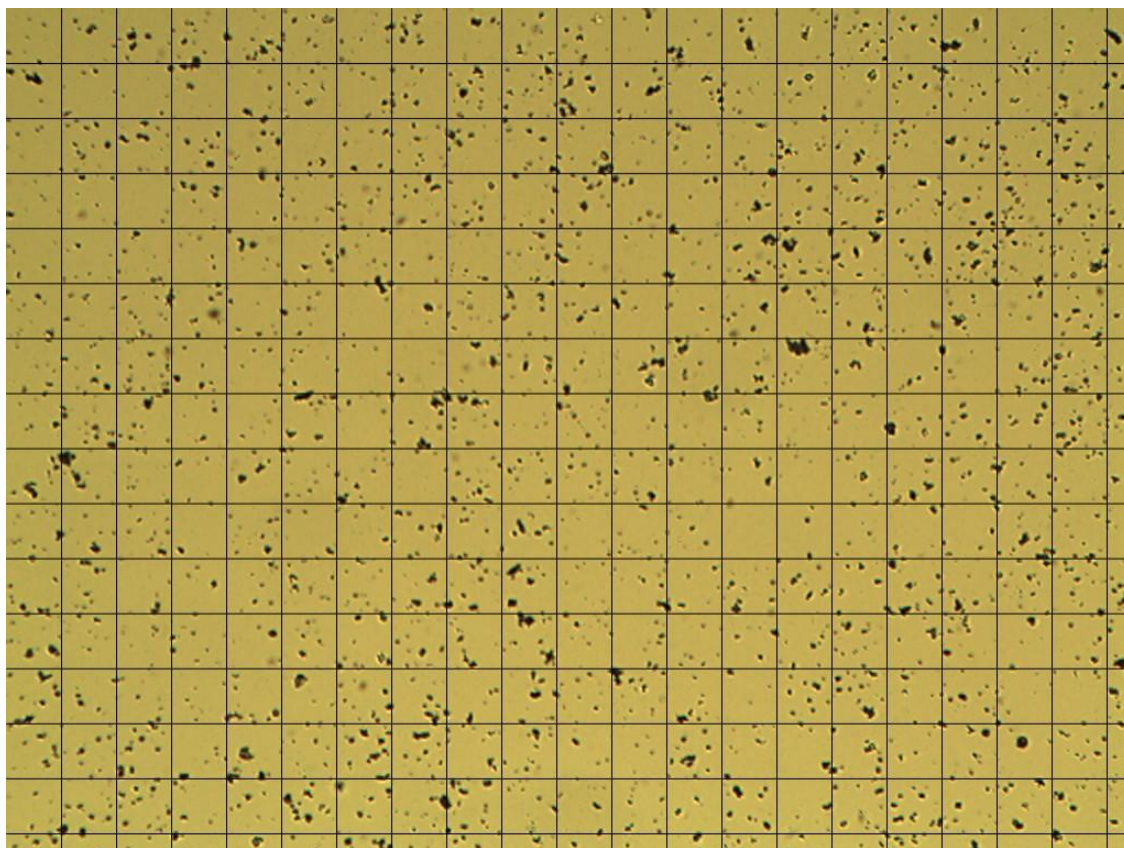


Рисунок 3.9 – Фотография водной суспензии, полученных порошков, после отстоя в течение суток

Исследуемая на микроскопе область программно разбивается на квадраты с длиной стороны 100 мкм. Из представленного рисунка видно, что плазменный метод обработки никельсодержащих ВСОК позволяет получать агломераты.

После отстаивания в течение суток агломераты имеют неправильную форму, размер которых варьируется от единиц микрометров до ~35 мкм.

Для уменьшения агломерирования получаемых высокодисперсных продуктов предполагается использовать поверхностно-активные вещества, путем их добавления в ОТВ перед пуском плазменного стенда.

На рисунке 3.10 представлена фотография водной суспензии после декантации, сделанная с помощью микроскопа. Для анализа размеров порошков использовался микроскоп Motiс BA 310

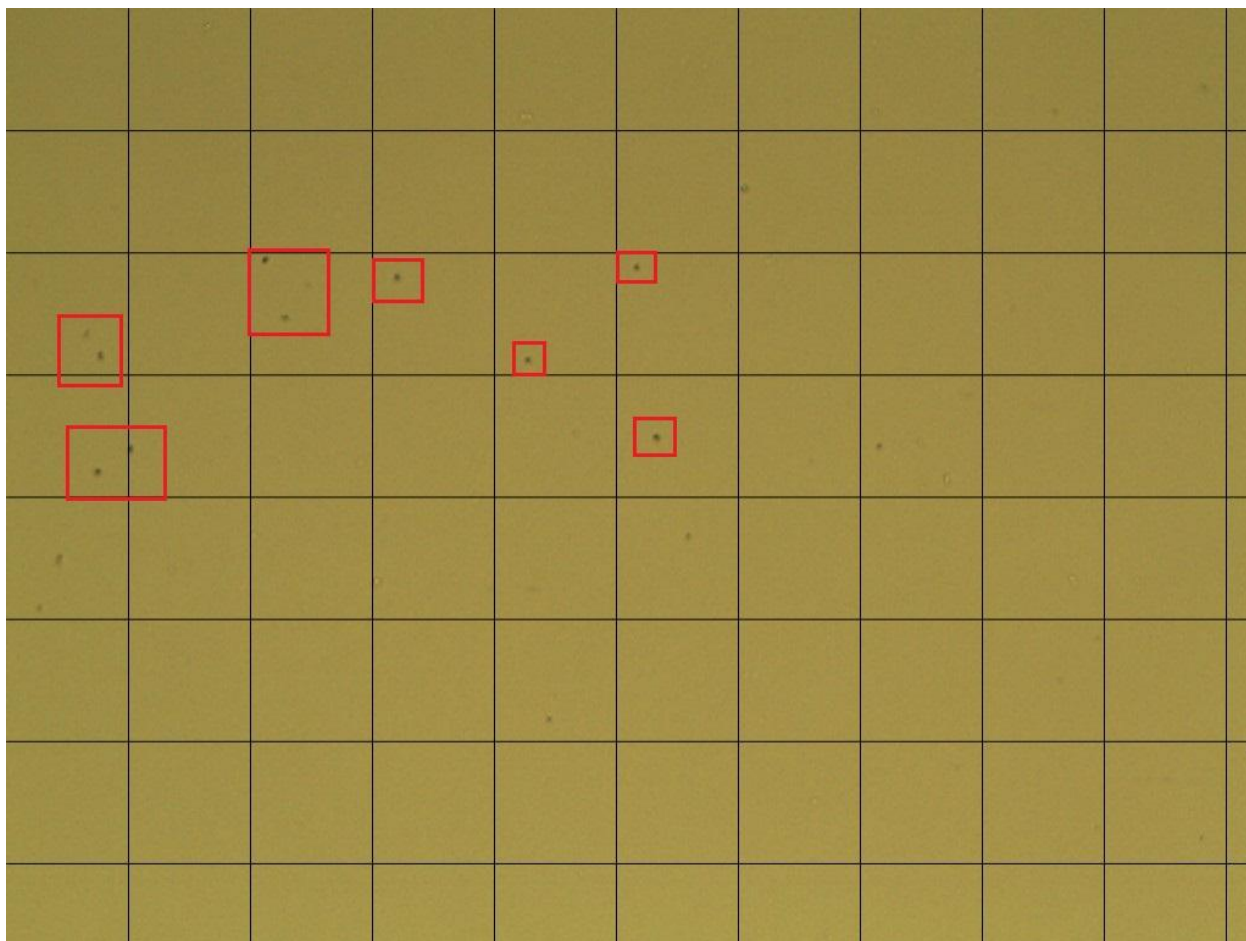


Рисунок 3.10 – Фотография водной суспензии порошков плазменной обработки ВСОК после их осаждения в течение суток и декантации

После отстаивания водной суспензии и декантации от осажденных порошков было проведено её исследование на остаточное присутствие продуктов плазмохимических реакций. Из рисунка 3.10 видно, что при вышеописанных условиях в ОТВ присутствуют порошки – агломераты с наивысшей дисперсностью. Размеры неосажденных агломератов составляют $(1\div 3)$ мкм.

При исследовании полученных порошков было установлено, что они ферромагнитны, что соответствует литературным данным о ферромагнетизме порошков никеля при температурах до 340 °С (точка Кюри). Таким образом, для увеличения скорости и степени отделения получаемых порошков никеля от ОТВ целесообразно проводить магнитную сепарацию.

На рисунке 3.11 представлены результаты рентгенфлюоресцентного анализа полученных порошков. Рентгенфлюоресцентный анализ был проведен при помощи аппарата thermo scientific ARL QUANT'X X-Ray fluorescence spectrometer.

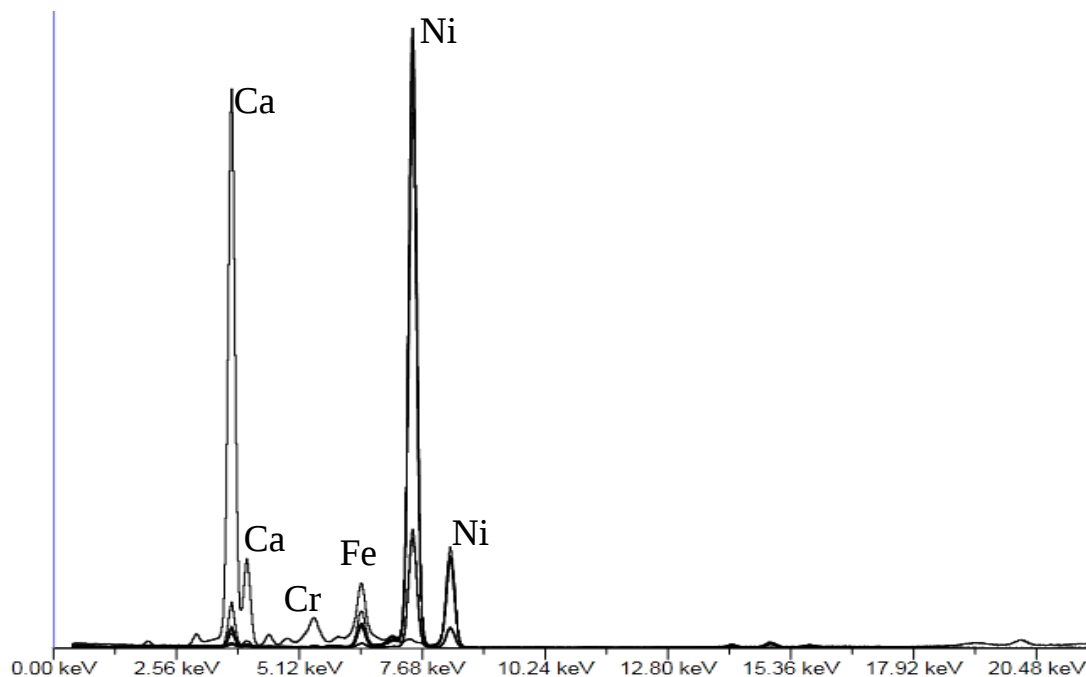


Рисунок 3.11 – Результаты рентгенофлюоресцентного анализа порошков после плазмохимической обработки ВСОК

Рентгенфлюоресцентный анализ полученных порошков плазмохимической обработки никельсодержащих ВСОК показал, что порошки состоят из никеля и соединений Fe, Ca, Mg, Mn, содержащихся в оборотной технологической воде, используемой из общего водоотведения. Состав порошков, осажденных в течение суток после плазменной обработки ВСОК представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Количественный состав порошков обработки ВСОК

Элемент	Содержание, %
Ca	20,360
Cr	0,347
Fe	2,820
Ni	76,473

В процессе интерпретации результатов экспериментальной плазменной обработки диспергированных ВСОК была оценена скорость закалки образующегося в реакторе пыле-парогазового потока при прохождении через узел «мокрой» очистки отходящих газов. На основе геометрических размеров центробежно-барботажного аппарата УМО была оценена толщина слоя закалочной жидкости в ЦБА в виде ОТВ. Также были измерены изменение температуры ОТВ при заданном расходе для расчета поглощенной тепловой энергии от продуктов плазменной обработки ВСОК за время эксперимента. Скорость закалки составила $\sim 9,2 \cdot 10^4$ град/с.

В ходе экспериментов были получены порошки со средним размером агломератов ~ 15 мкм, содержание Ni в полученных порошках составило $\sim 76,5$ %. Цвет полученных порошков аналогичен коммерческому нанопорошку никеля. Таким образом, плазменная обработка никельсодержащих соединений в воздушно-плазменном потоке в виде горючих диспергированных ВСОК позволяет получать нанопорошки металлического никеля.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Одной из проблем дальнейшего развития производства стабильных и радиоактивных изотопов газоцентрифужным методом и снижение его себестоимости является перевод газообразных рабочих смесей в товарный вид. Проведение данных научно-технических исследований нацелено на одноступенчатое плазмохимическое получение нанодисперсных порошков никеля из его соединений. На сегодняшний день единственным предприятием России, занимающееся производством стабильных и радиоактивных изотопов, является АО «ПО «Электрохимический завод», поэтому данное предприятие является наиболее перспективным рынком сбыта результатов и разработок данных исследований.

Вследствие понижения энергопотребления и трудоемкости относительно традиционных технологических решений рассматриваемой проблемы, а также значительного повышения скорости получения конечного продукта, результаты данных исследований могут быть востребованными для предприятий металлургической промышленности.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

На сегодняшний день основными методами получения порошка никеля в промышленных масштабах являются термическое разложение карбонила никеля и электролиз никельсодержащих растворов. Отмечается, что энергия, затрачиваемая на различных стадиях рафинирования стоит в диапазоне $17 \div 20$ МДж/кг никеля.

В современной промышленности находит место получение порошков нанодисперсных частиц оксида никеля электрическим взрывом никелевой проволоки. Процесс является также энергозатратным, ставит определенные требования к геометрии проволоки, её качеству и особенно к режиму прогрева.

Главный недостаток процесса термического разложения карбонила никеля состоит в том, что он протекает при давлении 300÷400 атм. и температуре ~400°C, таким образом, помимо высокого энергопотребления данный метод является сложным с точки зрения технологического осуществления и контроля. Стоит отметить, что соединение карбонил никеля является взрывоопасным, что накладывает дополнительные требования по контролю безопасности.

Недостатком всех применяемых технологий получения порошков никеля является то, что они требовательны к исходному соединению, не позволяют использовать идентичный процесс при смене сырьевого соединения.

Таким образом, на сегодняшний день нет промышленного метода получения металлических порошков, который мог бы быть универсальным по отношению к исходному сырью, одностадийным или малостадийным, энергоэффективным, быстропротекающим.

Перспективным альтернативным методом получения металлических порошков, в частности, никеля представляется плазмохимический метод.

При наличии достаточно дешевого органического сырья, потребление электроэнергии можно существенно снизить. Таким образом возможно перейти от чисто плазменных к топливно - плазменным методам, а плазмотроны использовать только для поддержания необходимых температурных режимов с минимальным потреблением электроэнергии, при этом за счет интенсивного сжигания органического сырья достигается отсутствие загрязнения целевых продуктов плазмохимических процессов.

Одним из главных конкурентных преимуществ разрабатываемой технологии является прямая плазменная обработка никельсодержащих

растворов в виде горючих водно-солеорганических композиций. Плазменная обработка не требует предварительного осушения и подготовки сырья.

Немаловажным преимуществом является то, что при использовании плазмохимического метода присутствует возможность изменения сырьевого соединения с регулировкой режимов протекания процесса.

В ходе термодинамических расчетов исследуемых процессов было установлено, что энергопотребление практически в 2 раза меньше ($7 \div 10$ МДж/кг никеля), чем у традиционных металлургических технологий ($17 \div 20$ МДж/кг никеля).

Для исключения выбросов агрессивных химических соединений (HF , H_3PO_4 , POF_3) и соединений, выброс которых регламентирован (CO_2 , CO , N_xO_y) предусмотрено использование узла мокрой очистки для закалки и стабилизации продуктов плазмохимической обработки, а также их химической нейтрализации. Данный подход обеспечивает экологическую безопасность разрабатываемой технологии.

Из вышеизложенного видно, что предложенная технология позволяет достичь ресурсоэффективного и экологически безопасного прямого плазмохимического получения порошков никеля. Исследуемый процесс обеспечивает химическую чистоту металлических порошков, при существенном сокращении затрат на обеспечение технологического цикла.

4.1.3 SWOT – анализ

SWOT – комплексный подход анализа научно-исследовательского проекта, учитывающий его сильные и слабые стороны, возможности и угрозы осуществления.

Анализ представлен в таблице Д1 приложения Д.

Таким образом, из таблицы SWOT – анализа видно, что наиболее перспективным путем развития проекта является поиск заинтересованных предприятий металлургической промышленности. При этом также необходимо развивать и просчитывать технологические особенности с учетом требований разделительного производства как первоначального потребителя.

Из анализа можно сделать вывод, что создаваемая технология является перспективной при современном уровне развития технологий в данном секторе промышленности.

Немаловажным является факт, что создаваемая технология представлена только на уровне НИОКР, а не законченным технологическим изделием. Поэтому на этапах доработок и опытно-промышленной эксплуатации не исключено падение уровня заинтересованности потенциальных потребителей и снижение финансирования.

4.2 Планирование научно-исследовательской работы

4.2.1 Планирование этапов и работ по выполнению НИР

Для выполнения исследовательской деятельности в рамках данной выпускной квалификационной работы была сформирована рабочая группа, которая состоит из научного руководителя и инженера.

Для оптимизации проведения работ использовался метод линейного планирования и подчиненности в группе. Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех предполагаемых работ. Порядок составления этапов и работ приведен в таблице Д2 приложения Д.

4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения НИР оценивается экспертным путем в

человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости работ $t_{ож}$ используется следующая формула:

$$t_{ожi} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}, \quad (4.1)$$

где $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, чел.-дн.;

$t_{\min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{C_i}, \quad (4.2)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

C_i – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.2.3 Разработка графика проведения научно-исследовательской работы

При выполнении ВКР показатель технической готовности темы характеризует отношение продолжительности работ, выполненных на момент исчисления этого показателя, к общей запланированной продолжительности работ, при этом следует учесть, что дипломник

выступает в качестве основного исполнителя работ.

Для начала следует определить удельное значение каждой работы в общей продолжительности работ:

$$Y_i = \frac{T_{pi}}{T_p} \times 100, \quad (4.3)$$

где Y_i – удельное значение каждой работы, %;

T_{pi} – продолжительность одной работы, раб.дн.;

T_p – суммарная продолжительность темы, раб.дн.

Техническую готовность темы Γ_i , можно рассчитать по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{\sum_{i=1}^i T_{pi}}{T_p} \times 100, \quad (4.4)$$

где $\sum T_{pi}$ – нарастающая продолжительность на момент выполнения i -той работы.

Для удобства построения календарного план-графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \times k, \quad (4.5)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность одной работы в рабочих днях;

k – коэффициент календарности, предназначенный для перевода рабочего времени в календарное.

Коэффициент календарности рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} \approx 1,22 \quad (4.6)$$

где $T_{кал}$ – количество календарных дней в году;

$T_{вых}$ – количество выходных дней в году;

$T_{пр}$ – количество праздничных дней в году.

Расчетная величина продолжительности работ T_k округляется до целых чисел. Расчетные данные сводятся в таблице Д3 приложения Д, на основании которой строится календарный план-график.

Календарный план-график строится в виде диаграммы Ганта. Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Календарный план-график строится на основе данных из таблицы Д3 приложения Д с разбивкой по дням (декадам, месяцам) за период времени дипломирования. Работы на графике выделены различным цветом в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу. Календарный план-график приведен в таблице Д4 приложения Д.

4.3 Бюджет научно-технического исследования

Планирование бюджета любого проекта проводится с целью экономически обоснованного проведения различных этапов научно-технического исследования (НТИ). Кроме того, планирование бюджета позволяет провести оценку материальных и денежных средств на осуществление НТИ. В рассматриваемый бюджет НТИ включаются все затраты, связанные с их выполнением независимо от источника финансирования. Определение затрат производится путем калькуляции плановой себестоимости.

Сметно-плановая калькуляция составляется для определения затрат, необходимых для разработки научно-технической темы. Затраты подразделяются на прямые и накладные.

Прямые расходы непосредственно влияют на себестоимость разработки. В состав прямых затрат входят:

- стоимость основных и вспомогательных материалов;
- заработная плата (ЗП) рабочих;
- отчисления на социальное страхование, в пенсионный фонд и другие внебюджетные фонды;
- затраты на электроэнергию и водоотведение;

- прочие прямые расходы.

Накладные расходы - это дополнительные к основным расходы, необходимые для обеспечения циклов производства, и влияющие на себестоимость пропорционально. В состав накладных расходов входят:

- расходы по содержанию зданий;
- расходы по содержанию эксплуатационного оборудования;
- административно - управленческие расходы;
- расходы на охрану труда;
- контрагентные расходы;
- расходы на санитарно - бытовые нужды.

Величина прямых затрат определяется прямым счетом, это затраты, связанные непосредственно с выполнением конкретной НИР, остальные затраты рассчитываются косвенным способом, это затраты на содержание аппарата управления, общетехнических и общехозяйственных служб.

4.3.1 Расчет материальных затрат НИИ

Этот пункт включает в себя стоимость всех материалов, необходимых для выполнения НИР.

К категории материалов относят:

- 1) сырьё, основные и вспомогательные материалы;
- 2) покупные полуфабрикаты и комплектующие изделия;
- 3) электроэнергия и вода для технологических нужд.

ВЧ-генератор, ПК и специализированное ПО и необходимое технологическое оборудование являются собственностью кафедры «техническая физика», кроме того никаких ремонтных работ экспериментального стенда проведено не было, поэтому в расчет показателей затрат стоимость и вспомогательных, комплектующих материалов не берется.

В качестве сырья для проведения опытных исследований на

модельных композициях использовались гексагидрат нитрата никеля и ацетон. Смета по закупке сырья представлена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Затраты на сырье для НТИ

Наименование	Марка, мера	Кол-во	Цена за ед., руб.	Сумма, руб.
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ч.д.а., кг	56	471,6	26409,6
Ацетон	Технический, л	30	78	2340
Всего за материалы				28749,6
Транспортно-заготовительные расходы (5 %)				1437,5
Итого, $C_{\text{сыр}}$				30187,1

Дополнительные материалы и специализированное оборудование для проведения НТИ не приобреталось.

Эксперименты проводились 13 дней, в среднем, по 3,5 часа (45,5 часов), мощность установки 100 кВт·час и расход охлаждающей воды (не менее) 1,8 м³/час

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$C_{\text{эл}} = C_{\text{эл}} \times P \times T_{\text{об}}, \quad (4.7)$$

где $C_{\text{эл}}$ – тариф на промышленную электроэнергию (2,93 руб за 1 кВт·ч);

P – мощность оборудования, кВт;

$T_{\text{об}}$ – время использования оборудования, ч.

$$C_{\text{эл}} = 2,93 \times 100 \times 45,5 = 13331,5 \text{ руб.}$$

Затраты на водоснабжение рассчитываются по формуле:

$$C_{\text{вод}} = C_{\text{вод}} \times Q \times T_{\text{об}}, \quad (4.8)$$

где $C_{\text{вод}}$ – тариф на промышленное водоснабжение (23,27 руб за 1 м³);

Q – расход воды, м³;

$T_{\text{об}}$ – время использования оборудования, ч.

$$C_{\text{вод}} = 23,27 \times 1,8 \times 45,5 = 1905,81 \text{ руб.}$$

Материальные затраты находятся по формуле:

$$C_m = C_{эл} + C_{вд} + C_{сыр}, \quad (4.9)$$

$$C_m = 13331,5 + 1905,81 + 30187,1 = 45424,41 \text{ руб.}$$

4.3.2 Амортизация основного оборудования

Основным оборудованием, которое использовалось в ходе выполнения ВКР является высокочастотный генератор (ВЧГ) и персональный компьютер (ПК). Расчет амортизационных отчислений проводится по формуле:

$$A = C_{об} * \frac{H_{аморт}}{100\%}, \quad (4.10)$$

где A – амортизационные отчисления, руб;

$C_{об}$ – начальная стоимость оборудования, руб;

$H_{аморт}$ – норма амортизации, %.

Амортизационные отчисления за период его использования исчисляются по формуле:

$$A = C_{об} * \frac{H_{аморт}}{100\% \cdot \Phi_{раб.вр.}} \cdot T_{раб.}, \quad (4.11)$$

где $\Phi_{раб.вр.}$ – Действительный годовой фонд рабочего времени;

$T_{раб.}$ – период использования оборудования.

Норма амортизации – это показатель, определяющий какая часть стоимости оборудования должна быть в течение года учтена в себестоимости продукции для компенсации износа оборудования.

Величина нормы амортизации различного оборудования утверждается правительством и отображается в «Единые нормы амортизационных отчислений на полное восстановление основных фондов народного хозяйства».

Результаты расчета амортизационных отчислений указаны в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Амортизационные отчисления

Вид оборудования	Начальная стоимость, руб	Норма амортизации, %	Годовые амортизационные отчисления, руб	Амортизационные отчисления за период ВКР, руб
ВЧГ 8-60/13	1000000	12,5	125000	5658,44
ПК	35000	10	3500	158,44
ИТОГО				5816,88

4.3.3 Затраты на оплату труда работников

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИР, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зн} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.12)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \times T_{раб}, \quad (4.13)$$

где $T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб.дн.;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \times M}{F_o}, \quad (4.14)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб (в качестве месячного оклада инженера выступает оклад ассистента, который в НИТПУ составляет 14584,32 руб и 23264,86 руб для доцента, кандидата наук);

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при

отпуске в 48 рабочих дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя);

F_0 – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала (в рабочих днях).

Баланс рабочего времени представлен в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Дипломник
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
-выходные дни	52	52
-праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
-отпуск	56	56
-невыходы по болезни	—	—
Действительный годовой фонд рабочего времени	243	243

Месячный должностной оклад работника рассчитывается по формуле 4.15:

$$Z_m = Z_{mc}(1 + \kappa_{np}) \times \kappa_p = (23264,86 + 6979,46) \cdot 1,3 = 39317,62 \text{ руб.} \quad (4.15)$$

где Z_{mc} – заработная плата по квалификационной группе, руб.;

κ_{np} – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от Z_{mc});

κ_p – районный коэффициент, равный 1,3.

Результаты расчета основной заработной платы представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Расчёт основной заработной платы.

Исполнители	$Z_{тс},$ руб	$K_{пр}$	K_p	$Z_m,$ руб	$Z_{дн},$ руб.	$T_{раб}$ раб.дн.	$Z_{осн},$ руб.
Руководитель	23264,86	6979,4 6	1,3	39317,62	1682,73	21	35337,33
Инженер	14584,32	4375,3	1,3	24647,51	1054,87	66	69621,42

Дополнительная заработная плата включает оплату за непроработанное время (очередной и учебный отпуск, выполнение государственных обязанностей, выплата вознаграждений за выслугу лет и т.п.) и рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{дон} = K_{дон} \times Z_{осн}, \quad (4.16)$$

где $Z_{дон}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$K_{дон}$ – коэффициент дополнительной зарплаты ($K_{дон}=0,1$);

$Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 4.5 приведен расчёт основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.5 – Заработная плата исполнителей НИР

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата, руб	35337,33	69621,42
Дополнительная зарплата, руб	3533,73	6962,14
Зарплата исполнителя, руб	38871,06	76583,56
Итого по статье $C_{зн},$ руб	115454,62	

4.3.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

С 01.01.2010 страховые взносы осуществляются в государственные внебюджетные фонды. В соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ «О страховых взносах в Пенсионный фонд Российской Федерации, Фонд социального страхования Российской Федерации, Федеральный фонд обязательного медицинского страхования» установлен размер страховых взносов равный 30 %. Однако, на основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность с 2014 года была введена пониженная ставка – 27,1 %.

Таким образом, выплаты в страховые фонды составят:

$$C_{стр} = \kappa_{стр} \times (З_{осн} + З_{доп}), \quad (4.17)$$

где $\kappa_{стр}$ – коэффициент отчислений.

$$C_{стр} = 0,271 \times (115454,62) = 31288,2 \text{ руб.}$$

4.3.5 Прочие прямые расходы

В прочие расходы могут быть включены: затраты на приобретение научно-технической литературы; расходы на пользование интернетом, почтовые и телеграфные расходы.

Прочие расходы составляют 5% от единовременных затрат на реализацию проекта и составят:

$$C_{пр} = \kappa_{пр} \times (C_{м} + C_{зн} + C_{стр}), \quad (4.18)$$

где $\kappa_{пр}$ – коэффициент прочих расходов.

$$C_{пр} = 0,05 \times (45424,41 + 115454,62 + 31288,2) = 9608,36 \text{ руб.}$$

4.3.6 Контрагентные расходы

Контрагентные расходы включают затраты, связанные с выполнением каких-либо работ по теме сторонними организациями (контрагентами, субподрядчиками).

Расчет величины этой группы расходов зависит от планируемого объема работ и определяется из условий договоров с контрагентами или субподрядчиками.

Так как при проведении научно-технических исследований все подготовительно-отладочные работы, технологические операции и расчеты были осуществлены на базе кафедры № 23 ФТИ ТПУ с имеющимся оборудованием и расходными материалами только научным руководителем и дипломником без привлечения сторонних организаций, то в данном случае можно говорить, что контрагентные расходы отсутствуют.

4.3.7 Накладные расходы

В статью накладных расходов входят расходы на содержание аппарата управления и общеуниверситетских служб, которые в равной степени относятся ко всем выполняемым НИР.

Накладные расходы в ТПУ составляют 25-35% от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы. Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = \kappa_{\text{накл}} \times (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.19)$$

где $\kappa_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,3 \times (115454,62) = 34636,39 \text{ руб.}$$

4.3.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется бюджет научно-технического исследования, приведенный в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Бюджет научно-технического исследования

Наименование статей затрат	Сумма, руб.
Материальные затраты	45424,41
Амортизационные отчисления	5816,88
Затраты на оплату труда работников, непосредственно занятых созданием НИР	115454,62
Выплаты в страховые фонды	31288,20
Прочие прямые расходы	9608,36
Контрагентные расходы	-
Накладные расходы	34636,39
Итого	242228,48

Для выполнения данных исследований были задействованы два исполнителя: научный исполнитель и дипломник. Из вышеизложенной калькуляции видно, что для реализации данного проекта необходимо 84 календарных дня, суммарный бюджет научно-технического исследования составил 242229 рублей.

Производительность используемого экспериментального плазменного стенда для плазменной обработки никельсодержащих водно-солеорганических композиций составляет до 1000 кг(ВСОК)/час. При опытной плазменной обработке модельных ВСОК на основе гексагидрата нитрата никеля было отмечено отсутствие опасных химических соединений, концентрации угарного и углекислого газов не превышали ПДК. В узле «мокрой» очистки химическая нейтрализация не проводилась,

дополнительные реагенты или вспомогательные материалы не использовались.

Исходя из проведенной калькуляции видно, что в процессе НТИ стоимость переработки 1 кг ВСОК составила ~ 2,9 тыс.рублей.

Однако, при промышленной эксплуатации плазменного стенда в оптимальных режимах с рабочей производительностью 900 кг(ВСОК)/час, переработка 79,73 кг ВСОК (масса ВСОК, переработанная в ходе НТИ) затратит 5,3 минуты. Таким образом, при повторной калькуляции затрат по вышеописанному алгоритму, стоимость переработки 1 кг ВСОК модельного состава при оптимально настроенной промышленной эксплуатации стенда составит ~ 460 рублей. В перерасчете на 1 кг нанодисперсного никеля, его стоимость составит 3,2 тыс.руб.

В условиях промышленной эксплуатации плазменного стенда для нужд разделительного производства в экономическом расчете целесообразно не учитывать стоимость сырьевого соединения никеля (трифторфосфин никеля). В таком случае стоимость переработки 1 кг ВСОК снижается до ~ 95 рублей, а 1 кг нанодисперсного никеля будет стоить 922 рубля.

С учетом среднерыночной стоимости нанопорошка никеля такого качества (~ 18000 руб/кг) очевидна чрезвычайная выгодность и привлекательность с точки зрения технологического осуществления плазмохимического метода получения нанодисперсного металлического никеля.

Плазмохимическая технология обеспечивает одностадийное, эффективное экспрессное получение химически чистого нанопорошка никеля. При продолжении исследований возможно существенное снижение себестоимости продукта создаваемой технологии.

Выводы

1. Проведен обзор и анализ традиционных способов получения порошков никеля. По его результатам выбран процесс прямого плазменного восстановления никельсодержащих композиций в воздушной плазме для получения высокодисперсных порошков никеля.

2. На основе проведенных расчетов показателей горения различных по составу никельсодержащих водно-солеорганических композиций определены составы композиций с теплотой сгорания не менее 8,4 МДж/кг, обеспечивающие их энергоэффективную обработку.

3. По результатам проведенных термодинамических расчетов процесса прямого плазменного восстановления данных композиций определены условия, необходимые для получения металлического никеля в воздушной плазме.

4. Проведены исследования теплофизических и газодинамических режимов работы ВЧФ-плазмотрона и реактора в составе плазменного стенда и определены параметры воздушно-плазменного потока, необходимые для практической реализации исследуемого процесса.

5. Впервые реализован процесс прямого плазменного восстановления диспергированных никельсодержащих водно-солеорганических композиций и при рекомендованных режимах получены в воздушно-плазменном потоке образцы высокодисперсных порошков никеля со средним размером частиц ~15 мкм и содержанием никеля ~76,5 %.

Заключение

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании энергоэффективной технологии прямого плазменного получения высокодисперсных порошков никеля из диспергированных водно-солеорганических композиций.

Список использованных источников

1. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. – М.: «Наука», 1966. 205 с.
2. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я. Кобальт и никель. – М.: «Наука», 1975. 215 с.
3. Джероуэн Куэнен. Производство никеля. - ЕМЕП/ЕАОС, 2009. 9 с.
4. Колмыков Р.П. Получение и изучение свойств нанопорошков никеля, кобальта и их взаимной системы: автореферат // ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2011.
5. Бабич Б.Н., Вершинина Е.В., Глебов В.А. и др. Металлические порошки и порошковые материалы. Под. ред. Ю.В. Левинского. – М.: Экомет, 2005. 520 с.
6. Осокин Е.Н. Процессы порошковой металлургии. Курс лекций СФУ, 2008. 421 с.
7. Климник А.Б., Острожкова Е.Ю. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. 144 с.
8. Лапсина П.В., Кагакин Е.И., Додонов В.Г., Пуначев В.М., Созинов С.А. Наноструктурированные порошки никеля: получение и некоторые свойства.: Ползуновский вестник № 3, 2014.– С. 147 – 150.
9. Бабаков А.А., Жуков А.А. и др. специальные стали и сплавы. – М.: Машиностроение, 1968. 446 с.
10. Кучелев А.П., Ремин Г.В., Руднев А.И., Соснин Л.Ю., Чельцов А.Н. Особенности центробежного получения высокообогащенного изотопа никель-58. 5-я всероссийская научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул»: сборник докладов. - Звенигород, 2000. – С. 71-75.

11. Рысев В.С., Долгов С.Г., Арефьев Д.Г. Способ получения порошка металлического иридия из тетракис (трифторфосфин)гидрида иридия. Патент RU 2419517 С2. Опубликовано 27.05.2011.
12. С.П. Бардаханов, А.И. Корчагин, Н.К. Куксанов и др. Получение нанодисперсных порошков на мощном ускорителе электронов при атмосферных условиях. Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике: сборник докладов. – Новосибирск, 2005. – С. 141 – 143.
13. Бородин В. И. Плазменные технологии. Учебное пособие. - Петрозаводск.: Изд-во ПетрГУ. 2004. 57 с.
14. Ожегов С. И. Толковый словарь русского языка. Под. ред. Д. Н. Ушакова. - М.: Астрель: АСТ, 2000. 624 с.
15. Акульшин Ю.Д., Лурье М.С., Пятышев Е.Н., Глуховский А.В., Казакин А.Н. Бета-вольтаический МЭМС - преобразователь энергии. Computer science. Telecommunication and control systems. – St. Peterburg State Polytechnical University Journal, 5' (205) 2014. – P. 35–42.
16. H. Guo, A. Lal. Technical Digest.IEEE Transducers. – Boston: MA. – 2003. – V. 1. – P. 36–39.
17. Пустовалов А.А., Тихомиров А.В., Цветков Л.А. Способ получения радионуклида никель-63. Патент RU 2313149 С1. Опубликовано 20.12.2007.
18. Нагорнов. Современные аспекты применения бетавольтаического эффекта. – Ульяновск: УлГПУ, 2012. 113 с.
19. Blanchard, J. Nuclear microbatteries for MEMS and nano devices. Asia-pacific conference of transducers and micro-nano technology, 2006. – P. 1-4.
20. Е.В. Астрова, В.Б. Воронков и др. Глубокое диффузионное легирование макropористого кремния: письма в ЖТФ, 1999. Т.25. Вып. 23. – С. 72-79.
21. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
22. Шурыгин А.П., Черненко Н.А., Бернадинер М.Н.// Химическая промышленность, 1975. №8. С 28-31.

23. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – Изд. 2-е, доп. и перераб.-М.:Наука, 1972.-720с.
24. ГОСТ 12.1.009-76. Межгосударственный стандарт система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения.
25. Федеральный закон «Об основах охраны труда в Российской Федерации» от 17.07.99 №181 – ФЗ.
26. Борисов А.Б. Большой экономический словарь. — М.: Книжный мир, 2003. — 895 с.
27. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность.

Приложение А
(обязательное)

Section 1

Nickel nanopowders production

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0A0D	Тундешев Н.В.		

Консультант кафедры ТФ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Новоселов И.Ю.			

Консультант – лингвист кафедры ИЯ ФТИ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Ермакова Я.В.			

Abstract

This part of qualification work shows traditional modern technologies for metallic nickel powders production, its advantages and disadvantages.

Nowadays plasma method of metallic nanopowders production is being developed. This method permits to produce high-quality metallic powders with high dispersion and special structure that's impossible due to traditional techniques.

That is why general part of this work is devoted to plasma-chemical nickel powders production.

Content list

Abstract	98
Introduction	100
A1 Nickel and its application	101
A2 Modern technologies of nickel and its powders production	103
A3 Plasma nickel powders production.....	106
A3.1 Microwave plasma method	106
A3.2 Magnetic nickel nanoparticle in thermal plasma reactor	108
A4 Experimental stand for plasma-chemical nickel powders production	110
Conclusions	112
References	113

Introduction

The syntheses and applications of metallic nanoparticles have been attracting widespread attention because of the unique properties of such particles. These properties are different from those of the corresponding bulk materials because of the quantum size effect [1-4].

Nickel nanoparticles have a wide range of applications, such as in multi-layered ceramic capacitors[5], memory devices[6, 7], various catalysts[8, 9], and conductive pastes[10].

Technologies, which are used now have own specific «pros» and «cons» and it's really hard task to produce high-quality metallic nickel nanopowders in industrial scales with modern techniques.

Plasma-chemical method is extremely perspective technique for metallic nickel nanopowders production. This way permit to decrease energy consumption and to produce powders with required dispersion morphology and structure.

A1 Nickel and its application

Nickel is chemical element with atomic mass 58,7 gram per mole. It is a silvery – white metal with a slight golden tinge. Pure nickel especially powdered has a significant chemical activity, but surface of nickel piece act with oxygen of air, that leads to forming of a protective oxide membrane and reducing of chemical activity.

Nickel is presently used for various applications, such as: 46% for making nickel steels; 34% in multicolored alloys and superalloys; 14% electroplating, and 6% into other uses [11]

Nickel is used in many industrial and consumer products, including stainless steel, magnets, coins, rechargeable batteries, strings, microphone capsules, and special alloys. It is also used for plating and glass coloring. Nickel is preeminently an alloy metal, and its general application is in the nickel steels and nickel cast irons, of which there are many varieties.

Nickel mesh is used in gas diffusion electrodes for alkaline fuel cells [12].

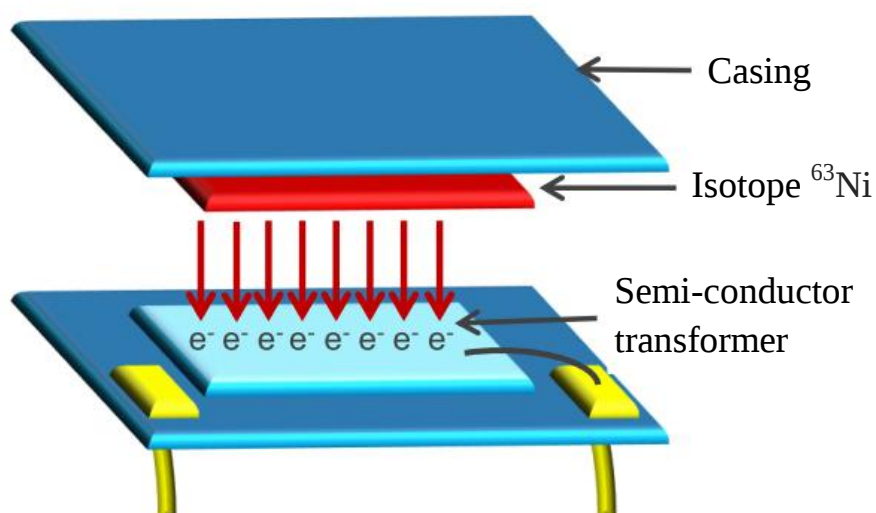
Nickel is a naturally magnetostrictive material, meaning that, in the presence of a magnetic field, the material change in length [13]. In the case of nickel, this change in length is negative, which is known as negative magnetostriction.

Because of its resistance to corrosion and heat nickel is widely used for construction materials. Nickel is used as a binder in the cemented tungsten carbide and used in proportions of 6 % to 12 % by weight. Nickel can make the tungsten carbide magnetic and adds corrosion - resistant properties to the cemented tungsten carbide parts [14].

Natural nickel includes five stable isotopes: ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni and ^{58}Ni . But also there are three synthetic isotopes: ^{56}Ni , ^{59}Ni , ^{63}Ni .

Nowadays there are a lot of projects of new generation energy sources, which can stably work offline for big period. One of the most perspective way for this task is energy source with radioactive ^{63}Ni , which realize energy due to β -decay. Half-life time of ^{63}Ni is 100,1 years, that permit increase offline operating

time of equipment with such «battery» to 50 years. More over ^{63}Ni has specific energy of β -electrons, which not destroy semi-conductor matrix of such energy source and support stability of its work. Principal scheme of beta-voltaic «battery» is shown in picture A1.



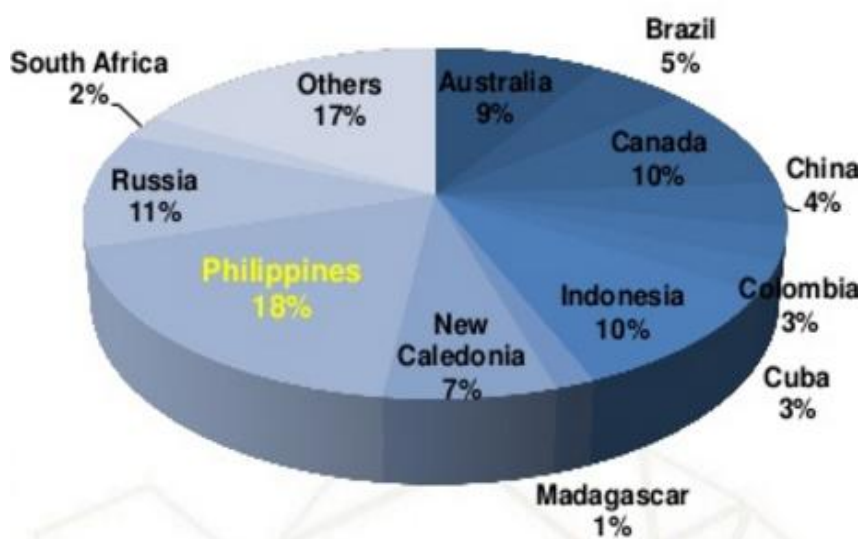
Picture A1 – Scheme of beta-voltaic energy element, based on ^{63}Ni

That is why nickel has significant role in modern life. For many years nickel is used in different sectors of industry and amount of ways of its application increases.

A2 Modern technologies of nickel and its powders production

On the Earth, nickel occurs most often in combination with sulfur and iron in pentlandite, with sulfur in millerite, with arsenic in the mineral nickeline, and with arsenic and sulfur in nickel galena. Nickel is commonly found in iron meteorites as the alloys kamacite and taenite. Based on geophysical evidence, most of the nickel on Earth is postulated to be concentrated in the Earth's outer and inner cores. Kamacite and taenite are naturally occurring alloys of iron and nickel [15].

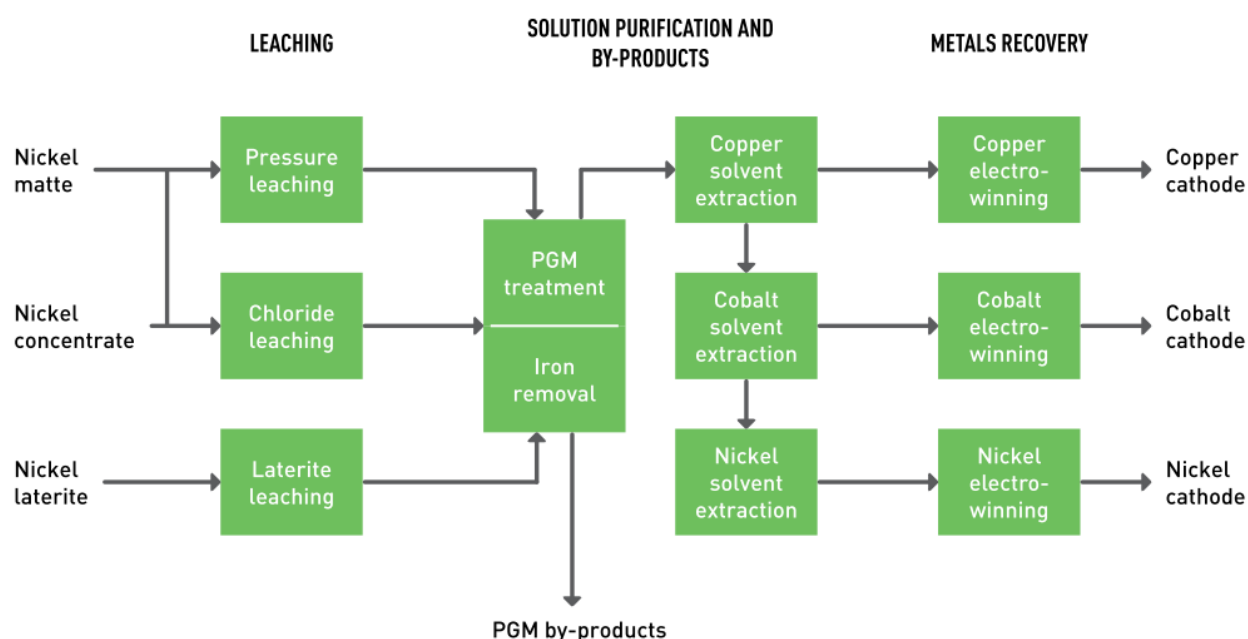
In picture A2 countries – leaders of nickel mining in 2014 year due to U.S. Geological Survey are shown.



Picture A2 – World nickel production by country in 2014 year

It's vision that Russia is one of leaders of nickel mining, in 2014 Russia extracted about 260000 tons of nickel. The mainest fields of nickel ores are placed in Krasnoyarsk region.

Technological scheme of nickel production from ore of company outotec is shown in picture A3.



Picture A3 – Scheme of nickel production

It's visible, that nickel production is complicated and multistep industrial task. Nickel production is characterized by enormous energy-consumption because of electrolysis purification. Wherein after electro-winning it's produce «intermediate» nickel. It's necessary of further purification for producing of «finish» metal or powder.

Nowadays interest to nickel powders increases. Nickel nanopowder can be used for powder metallurgy and for creating of new materials with unique features, such as increased corrosion and heat resistance. In perspective nickel nanopowder will be used for creating of beta-voltaic energy element.

There are two usable industrial methods of nickel powder production, they are: nickel carbonyl thermal decay and nickel solution electrolysis.

The nickel carbonyl gas process is used as a way of refining impure nickel. Nickel reacts with carbon monoxide to form nickel carbonyl gas ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), which can be decomposed back to nickel metal in special autoclave at temperatures about $300\div 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ and pressure about 300 atmosphere. Using thermal shock decomposition, fine or extra fine nickel powders can be made. Disadvantages of this method that it require special temperature and pressure implementation and control of which is technically complicated. It's worth nothing that nickel carbonyl

is toxic and dangerously explosive compound. As for quality of nickel powders, this method permits to produce microdispersed powders using of which for beta-voltaic energy elements is impossible.

Electrolytic powders are produced by following the principles used in electroplating, with the conditions changed to produce a loose powdery deposit rather than a smooth adherently solid layer. The formation of powder deposits that adhere loosely to the cathode is favoured by low metal ion concentration in the electrolyte, high acid concentration and high cathode current density. The starting material is a pure metal anode. During this method size of powder particles can be controlled but it requires enormous energy consumption. In powders particles are collected into huge conglomerates.

All modern technologies of nickel powders production require extra chemical reagents. All of them are characterized by high energy and time consumption. With the help of these methods it's impossible to produce high - quality nanodispersed nickel powders.

That's why it's necessary of new technology of nanodispersed nickel powders producing. One of the most perspective ways to solve this task can be plasma-chemical method.

A3 Plasma nickel powders production

Metal nanopowders have attracted great attention due to their distinctive properties and uses in optical, electronic, magnetic, and catalytic applications. It has been found that the electronic, optical, and catalytic properties deviate from the bulk metals when the size of the particle decreases to the 1÷100 nm range [16-17]. However, modern mechanical and chemical processes for nanopowders production have some disadvantages such as the low production rate and product quality.

A3.1 Microwave plasma method

The microwave plasma synthesis method can be employed for the preparation of metal nanopowders [18].

Products can be obtained from the chemical reactions that occur in the flow of oxygen or nitrogen due to the energy of microwave irradiation. Microwave plasma synthesis also shows good stability and can work at normal ambient pressure [19]. The thermal energy released during the recombination process can be used for the decomposition of chemical precursors. In a typical microwave plasma reaction process, the chemical precursor is subjected to rapid heating followed by evaporation, thermal dissociation, and recondensation, which take place in parts of a second to produce ultrafine particle sizes [19]. Figure A4 shows the schematic drawing of the microwave plasma system.

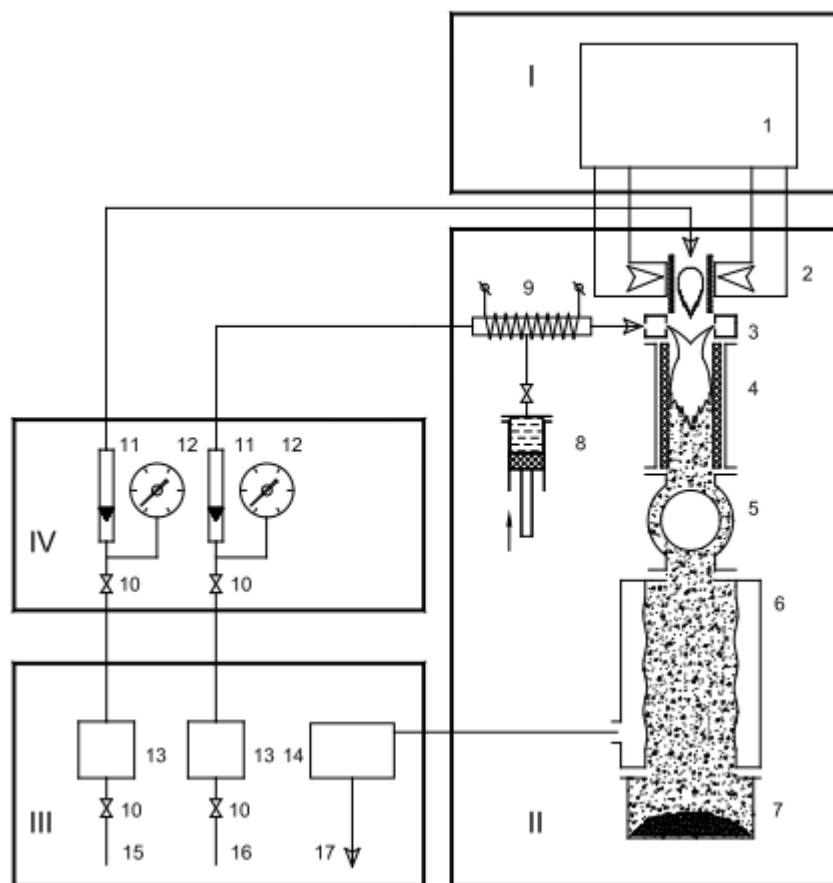


Figure A4 - Schematic drawing of the microwave plasma process: (1) microwave generator; (2) plasmatron; (3) input attachment for precursor; (4) reactor; (5) heat exchanger; (6) filter; (7) powder collector; (8) dosing device for precursor; (9) evaporator; (10) valves; (11) rotameters; (12) manometers; (13) system for gas purification; (14) scrubber; (15) inlet of plasma forming gas; (16) inlet of gas carrier and (17) outlet of gas

Molybdenum-Nickel bimetallic nanopowders were successfully synthesized using the microwave plasma system. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and NiCl_2 powders were used as the precursor raw materials for preparing the Mo and Ni nanopowders, respectively. Nitrogen plasma forming gas (3000 L/h), hydrogen carrier gas (1375 L/h), and nitrogen cooling gas (2000 L/h) was selected as the standard operating condition for preparing Mo-Ni nanopowders. Photo of Mo-Ni powder is shown in figure A5.

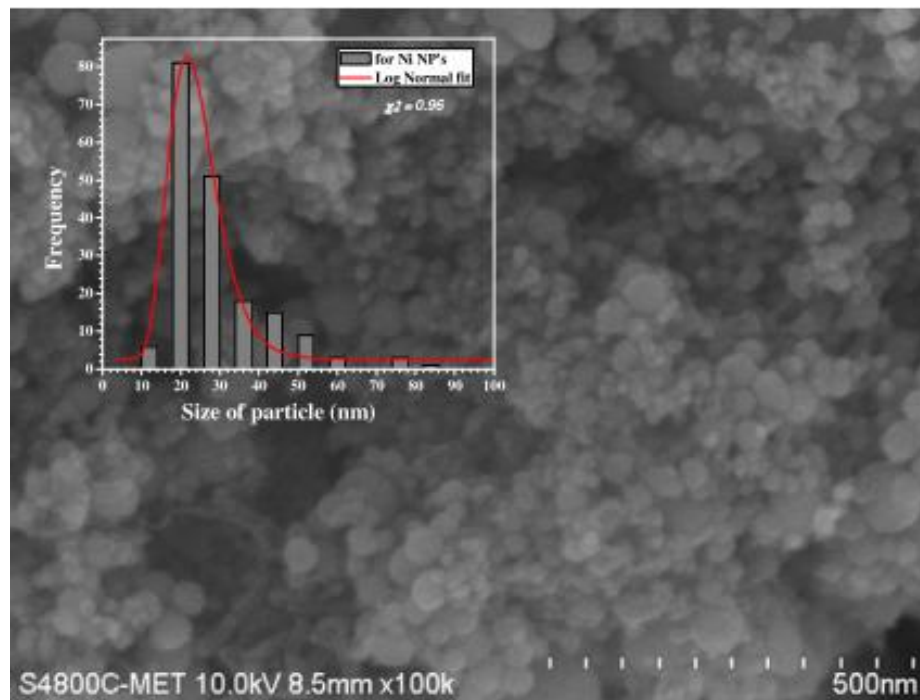


Figure A6 - Thermal plasma synthesized Ni powders

It's visible that this method permits to produce powders with average size of particles about 26 nm. However it has huge energy consumption because of metal evaporation and thermal conductivity. This way special requires to purity of raw material and of not air atmosphere at low pressure, all of them increase cost of finished product. Also because of using of arc plasma pollution of powders with electrodes material is not excluded.

A4 Experimental stand for plasma-chemical nickel powders production

Practically the mainest problem of plasma treatment technologies for its further development and implantation into industry is energy consumption. It's possible to decrease energy consumption and do technology cheaper by transforming plasma into plasma-fuel treatment. In this way it's necessary to use inflammable salt-organic composition (SOC) for plasma treatment instead of only metallic compound as a raw material.

Results of thermodynamic calculations shows, that plasma-chemical metallic nickel obtaining from inflammable salt-organic composition is possible.

Figure A7 shows a photo (a) and a scheme (b) of laboratory plasma stand based on high frequency flambeau plasmatron (HFFP). This plasmatron is used for research and optimization of technological modes of utilization of recycling inflammable dispersed compositions in the air plasma of high frequency flambeau discharge [21].

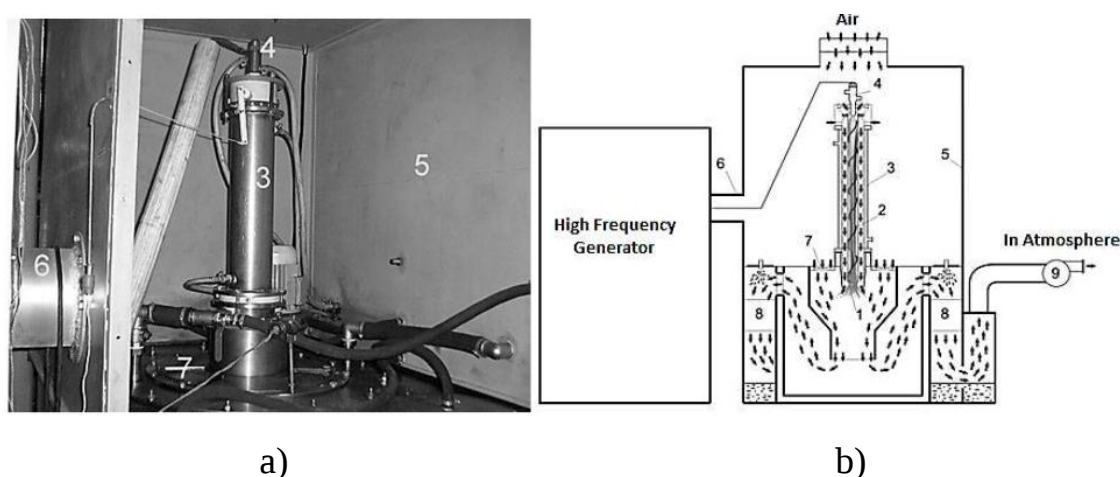


Figure A7 - Plasma stand based on a high-frequency flambeau plasmatron: high-frequency flambeau discharge (1); quartz discharge chamber (2); the case of HFFP (3); electrode (4); protective case (5); feeder of the generator (6); reactor with an impeller (7); the point of “wet” purification of exhaust gases (8); extractor fan (9)

Plasma stand includes high-frequency generator (oscillatory power up to 60 kW, operating frequency is 13.56 MHz), high-frequency flambeau plasmatron

and also other auxiliary equipment, control devices. High-frequency flambeau plasmatron generates nonequilibrium air plasma flows with temperature up to 4000 K.

Figure A8 shows the scheme of the plasma reactor.

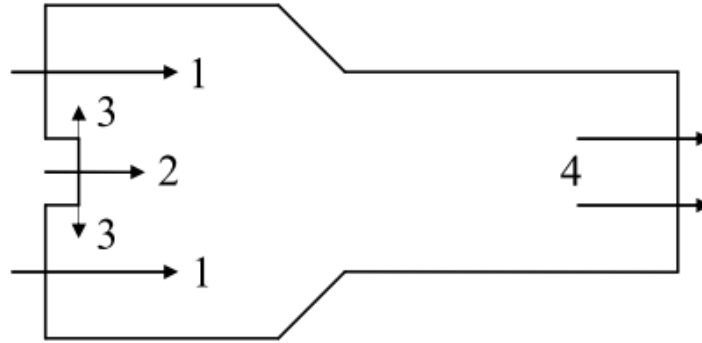


Figure A8 - Scheme of plasma -stand based on HFFP: air jet (1); air plasma flux (2); disperser of inflammable SOC (3); exhaust gases (4)

Due to figure A8 air jet 1 is fed into the reactor at different speeds through impeller V_{af} with variable angle twist ϕ . Air plasma jet 2 has different temperature and velocity (T_{pj} and V_{pj} , respectively) and is introduced along the reactor axis. Disperser 3 converts inflammable SOC into droplets with different diameter D_d , velocity V_d and temperature T_d . The products of the combustion of dispersed inflammable SOC are output from the reactor 4 as exhaust gases and powder [21].

After plasma chemical reaction heated powder-gas mixture goes into centrifugal-bubbling apparatus assembly of exhaust gases wet purification where suspensions of solids products are formed [22].

Advantages of this method are: using of cheap air plasma coolant gas at atmospheric pressure, possibility of high-quality metallic nanopowders obtaining, reducing energy consumption compared to modern plasma methods, single-step of finish powder obtaining, high rate and productivity of process.

Conclusions

In this way it's visible that sector of metallic nanopowders is extremely demanded, but also there are a lot of problems in this industry.

Based on overview of different methods of nanopowders producing there are few conclusions:

1. nickel is high demanded metal and «field» of its application is expanded;
2. traditional mechanical and chemical technologies don't permit to produce high-quality nickel metallic nanopowders for modern industrial tasks;
3. plasma-chemical methods are very perspective for nickel nanopowders producing, but they have high energy consumption;
4. it's necessary to transform plasma-chemical into fuel plasma-chemical treatment for economically justified metallic nanopowders producing.

References

1. Zheng X, Kubozono H, Yamada H, Kato K, Ishiwata Y and Xu C. Giant negative thermal expansion in magnetic nanocrystals // Nature Nanotechnology. – 2008 – Vol. 3. - p. 724-726.
2. Satoh N, Nakashima T, Kamikura K and Yamamoto K. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates. – 2008 – Vol. 3. - p. 106-111.
3. Kubo R. Electronic properties of metallic fine particles.: I J. Phys. Soc. Jpn., 1962.
4. Kawabata A and Kubo R. Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption.: I J. Phys. Soc. Jpn., 1966.
5. Chen W, Li L, Qi J, Wang Y and Gui Z. Influence of electroless nickel plating on multilayer ceramic capacitors and the implications for reliability in multilayer ceramic capacitors.: J. Am. Ceram. Soc., 1998.
6. Gong J, Wang L L, Liu Y, Yang J H and Zong Z G. Structural and magnetic properties of hcp and fcc Ni nanoparticles.: J. Alloys Compd., 2008.
7. Mourdikoudis S, Simeonidis K, Vilalta-Clemente A, Tuna F, Tsiaoussis I, Angelakeris M, Dendrinou-Samara C and Kalogirou O. Controlling the crystal structure of Ni nanoparticles by the use of alkylamines.: J. Magn. Magn. Mater., 2009.
8. Jeng Y-R, Wen H-C and Tsai P-C. The effect of Ni catalytic nanoparticle on the growth of carbon nanotubes: A perspective from nanotribological characterization.: Diamond Relat. Mater., 2008.
9. Chen C-Y, Lin K-Y, Tsai W-T, Chang J-K and Tseng C-M. Electroless deposition of Ni nanoparticles on carbon nanotubes with the aid of supercritical CO₂ fluid and a synergistic hydrogen storage property of the composite.: Int. J. Hydrogen Energy, 2010.

10. Kim S-G, Terashi Y, Purwanto A and Okuyama K. Synthesis and film deposition of Ni nanoparticles for base metal electrode applications.: Colloids Surf., 2009.
11. Kuck, Peter H. Mineral. Nickel.: United States Geological Survey, 2012.
12. Kharton, Vladislav V. Solid state electrochemistry II: electrodes, interfaces and ceramic membranes. // Wiley-VCH. – 2011. - p.166.
13. Angara, Raghavendra. High frequency high amplitude magnetic field driving system for magnetostrictive actuators.: ProQuest LLC, 2009.
14. Cheburaeva, R. F.; Chaporova, I. N.; Krasina, T. I.. Structure and properties of tungsten carbide hard alloys with an alloyed nickel binder.// Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1992 –Vol. 31 (5) – p. 423–425.
15. Rasmussen, K. L.; Malvin, D. J.; Wasson, J. T.. Trace element partitioning between taenite and kamacite – Relationship to the cooling rates of iron meteorites. // Meteoritics – 1998 – Vol. 23 (2) – p. 107–112.
16. Belloni, J. Metal nanocolloids // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. – 1996 – Vol. 1 –p. 184–196.
17. Chen, S.W., Ingram, R.S., Hostetler, M.J., Pietron, J.J., Murray, R.W., Schaaff, T.G., Khoury, J.T., Alvarez, M.M., Whetten, R.L. Gold nanoelectrodes of varied size // Transition to Molecule-Like Charging. Science. – 1998 – Vol. 280.
18. Jerby E., Golts A., Shamir Y., Wonde S., Mitchell J.B.A., LeGarrec J.L., Narayanan T., Sztucki M., Ashkenazi D., Barkay Z., et al. Nanoparticle plasma ejected directly from solid copper by localized microwaves // Appl. Phys. Lett.- 2009 – Vol. 95.
19. Joseph Lik Hang Chau, Chih-Chao Yang and Hsi-Hsin Shih. Microwave plasma production of metal nanopowders // Inorganics – 2014 – Vol. 2 – p. 278-290.
20. Nilesh S. Kanhe, Ashok B. Nawale, S. V. Bhoraskar, A. K. Das, and V. L. Mathe. Mass production of magnetic nickel nanoparticle in thermal plasma reactor // AIP Conference Proceedings – 2014 - Vol. 1591 – p. 603.

21. Karengin A. G. , Karengin A. A. , Novoselov I. Y. , Tundeshev N. V. Reactor Model for Plasma Utilization of Dispersed Water-organic Compositions Based on a Closed Nuclear Fuel Cycle Inflammable Wastes // Advanced Materials Research. - 2015 - Vol. 1084. - p. 322-326.
22. Karengin A. G., Tundeshev N. V. , Novoselov I. Y. , Oreshkin E. A. Research of Possibility of Sludge Complex Recycling in Low Radioactive LRW Storage Pools // Advanced Materials Research. - 2015 - Vol. 1084. - p. 327-332.

Приложение Б

(справочное)

Таблица Б1 - Промышленные методы получения металлических порошков

Метод получения порошков	Характеристика метода	Применяемые материалы
Механические методы		
Дробление и размол твердых материалов	Измельчение стружки, обрезков и компактных материалов в шаровых, вихревых и других мельницах, КПД которых сравнительно невелик	Железо, медь, марганец, латунь, бронза, хром, алюминий, стали
Диспергирование расплава	Струю жидкого металла распыляют с помощью механических форсунок или действуя на нее потоком энергоносителя (газа или жидкости)	Алюминий, свинец, цинк, бронза, латунь, железо, чугун, сталь
Резание твердых металлов	Подбор оптимальных режимов резания литых металлов или сплавов, которые обеспечивают образование частиц, а не стружки	Сталь, латунь, бронза, магний

Продолжение таблицы Б1

Физико-химические методы		
Химическое восстановление: • оксидов и других твердых соединений металлов	Один из наиболее распространенных и экономичных способов. Восстановителями служат газы (водород, природный газ и др.), твердый углерод (кокс, сажа и др.) и металлы (натрий, кальций и др.). Исходным сырьем являются окисленные руды, рудные концентраты, отходы и побочные продукты металлургического производства, а также различные химические соединения металлов	Железо, медь, никель, кобальт, вольфрам, молибден, титан, тантал, цирконий, уран, сплавы
• различных соединений металлов из водных растворов	Один из самых экономичных способов, позволяющий получать высококачественные металлические порошки. Восстановитель – водород или оксид углерода. Исходное сырье – сернокислые или аммиачные растворы солей металлов	Медь, никель, кобальт, серебро, золото
• газообразных соединений различных металлов	Газообразные соединения металлов восстанавливают водородом в реакторе кипящего слоя или в плазме	Вольфрам, молибден, никель

Продолжение таблицы Б1

Электролиз водных растворов или расплавленных солей различных металлов	На катоде под действием электрического тока осаждают из водных растворов или расплавов солей чистые порошки практически любых металлов. Стоимость порошков высока из-за больших затрат электроэнергии и сравнительно низкой производительности электролизеров	Медь, никель, железо, серебро – из водных растворов; тантал, титан, цирконий, железо – из расплавленных сред
Диссоциация карбониллов	Соединение металла с СО типа $Me_a(CO)_c$ разлагают нагреванием. Применяют в промышленности для производства дисперсных порошков, стоимость которых очень велика	Железо, никель, кобальт, вольфрам, молибден
Термодиффузионное насыщение	Чередующиеся слои или смесь порошков разнородных металлов нагревают до температуры, обеспечивающей их активное взаимодействие	Латунь, сплавы на основе хрома, высоколегированные стали
Испарение - конденсация	Металл испаряют и затем конденсируют его пары на холодной поверхности. Порошок является тонкодисперсным, но содержит большое количество оксидов	Цинк, кадмий и другие металлы с невысокой температурой испарения

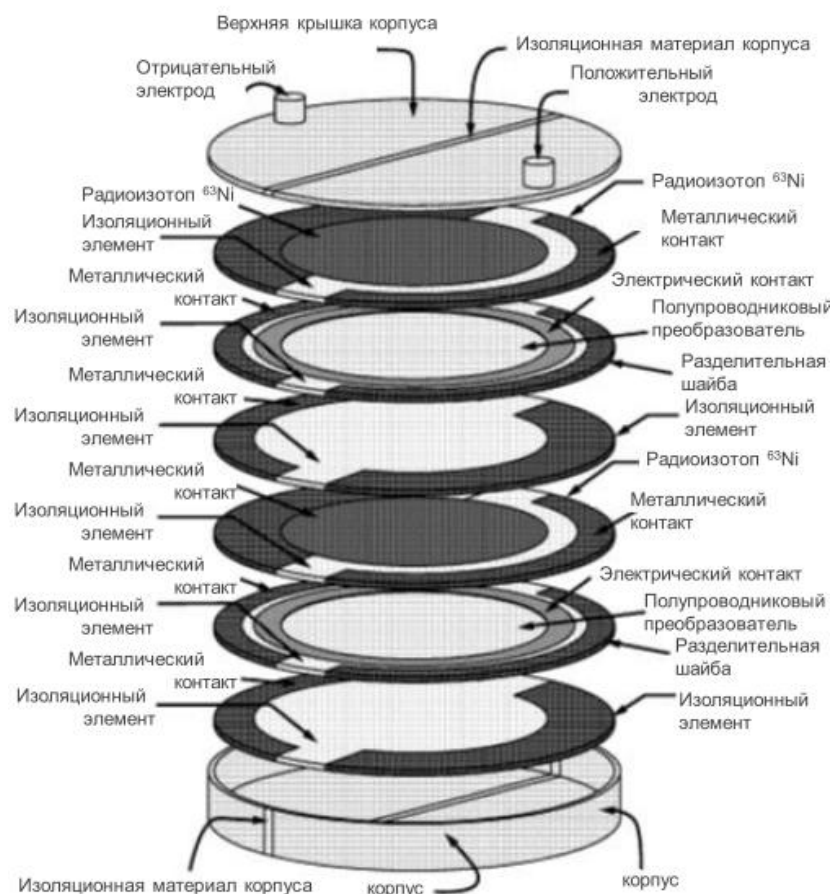


Рисунок Б1 - Перспективный вид бетавольтаического источника энергии

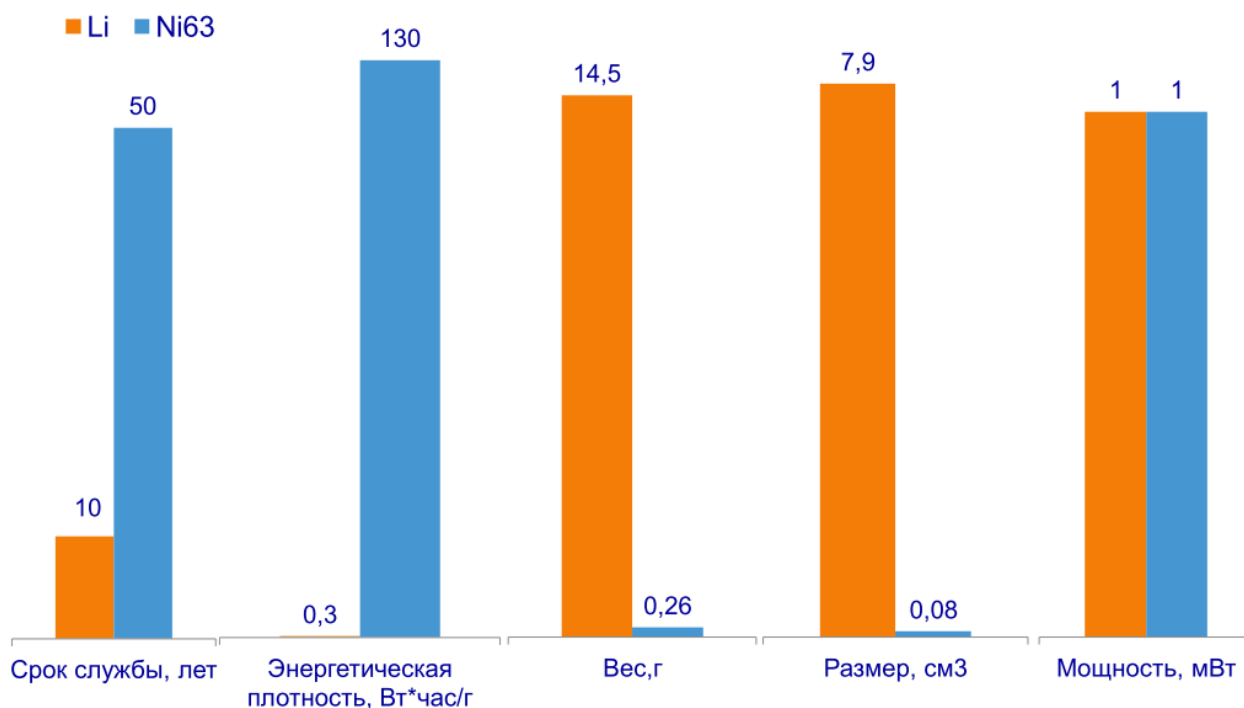


Рисунок Б2 - Сравнение бетавольтаического источника энергии с традиционным литий – ионным

Таблица Б2 - Области применения бетавольтаических источников энергии

Сфера деятельности	Варианты применения
Медицина и здравоохранение	Кардиостимуляторы, дефибрилляторы, нейростимуляторы, бионические протезы и т.д.
Промышленное производство и инфраструктура	Системы контроля целостности конструкций и трубопроводов, системы контроля состояния клапанов, газоанализаторы и т.д.
Вооружение и амуниция	Охранные сенсоры, датчики контроля доступа, системы мониторинга состояния военнослужащего, прослушивающие устройства.
Телекоммуникационная техника	Системы питания портативных устройств, компьютерных интегральных систем и т.д.

Приложение В

(справочное)

Таблица В1 - Термодинамические характеристики и составы соединений

Параметр			Величина
Состав	Гексагидрат нитрата никеля	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	62,85
		H_2O , %	37,15
	Трифторфосфин никеля (Тетракис)	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, %	100
	Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, %	99
		H_2O , %	1
	Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, %	70
		H_2O , %	30
Минимальная теплотворная способность	Ацетон, кДж/кг		30980
	Этанол, кДж/кг		29850
Теплоемкость	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, кДж/(кг·град)		0,462
	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, кДж/(кг·град)		0,932
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, кДж/(кг·град)		2,22
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, кДж/(кг·град)		2,39
	H_2O , кДж/(кг·град)		4,187

Таблица В2 - Влияние состава ВСОК-1 на параметры горения

Гексагидрат %	Этанол %	Ni(NO ₃) ₂ %	Ni %	C ₂ H ₅ OH %	H ₂ O %	Q _{нр} МДж/кг	T _ж °C
80	20	20,00	16,1	16,09	14,00	35,72	3,29
75	25	25,00	15,1	15,08	17,50	35,36	4,34
70	30	30,00	14,1	14,08	21,00	35,01	5,39
65	35	35,00	13,1	13,07	24,50	34,65	6,45
60	40	40,00	12,1	12,07	28,00	34,29	7,50
56	44	44,00	11,3	11,26	30,80	34,00	8,34
55	45	45,00	11,1	11,06	31,50	33,93	8,55
54	46	46,00	10,9	10,86	32,20	33,86	8,77
50	50	50,00	10,1	10,06	35,00	33,58	9,61

Таблица В3 - Влияние состава ВСОК-2 на параметры горения

Гексагидрат %	Ацетон %	Ni(NO ₃) ₂ %	Ni %	C ₃ H ₆ О %	H ₂ O %	Q _{нр} МДж/кг	T _ж °C
80	20,00	50,28	16,1	19,80	29,92	5,39	786,39
75	25,00	47,14	15,1	24,75	28,11	6,96	1016,89
71	29,00	44,62	14,3	28,71	26,67	8,23	1201,29
70	30,00	44,00	14,1	29,70	26,31	8,54	1247,39
69	31,00	43,37	13,9	30,69	25,94	8,86	1293,49
65	35,00	40,85	13,1	34,65	24,50	10,12	1477,89
60	40,00	37,71	12,1	39,60	22,69	11,70	1708,39
55	45,00	34,57	11,1	44,55	20,88	13,28	1938,89
50	50,00	31,43	10,1	49,50	19,08	14,86	2169,39

Таблица В4 - Влияние состава ВСОК-3 на параметры горения

Тетракис %	Этанол %	Ni %	C ₂ H ₅ OH %	H ₂ O %	Q _{нр} МДж/кг	T _ж °C
80	20,00	11,4	14,00	6,00	4,03	477,95
75	25,00	10,7	17,50	7,50	5,04	597,44
70	30,00	10,0	21,00	9,00	6,04	716,93
65	35,00	9,3	24,50	10,50	7,05	836,42
60	40,00	8,6	28,00	12,00	8,06	955,91
58	42,00	8,3	29,40	12,60	8,46	1003,70
57	43,00	8,1	30,10	12,90	8,66	1027,60
56	44,00	8,0	30,80	13,20	8,86	1051,50
55	45,00	7,9	31,50	13,50	9,07	1075,40
50	50,00	7,1	35,00	15,00	10,07	1194,88

Таблица В5 - Влияние состава ВСОК-3 на параметры горения

Тетракис %	Ацетон %	Ni %	CH ₃ COCH ₃ %	H ₂ O %	Q _{нр} МДж/кг	T _ж °C
80,00	20,00	11,4	19,80	0,20	6,13	785,50
75,00	25,00	10,7	24,75	0,25	7,66	981,87
73,00	27,00	10,4	26,73	0,27	8,27	1060,42
72,00	28,00	10,3	27,72	0,28	8,58	1099,69
71,00	29,00	10,1	28,71	0,29	8,89	1138,97
70,00	30,00	10,0	29,70	0,30	9,19	1178,24
65,00	35,00	9,3	34,65	0,35	10,73	1374,62
60,00	40,00	8,6	39,60	0,40	12,26	1570,99
55,00	45,00	7,9	44,55	0,45	13,79	1767,36
50,00	50,00	7,1	49,50	0,50	15,32	1963,74

Таблица В6 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-1 в воздушной плазме (50% воздух : 50% ВСОК-1)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-6060	0	0,275	0,000
550	-5600	460	0,275	1,673
800	-4930	1130	0,275	4,109
1050	-4460	1600	0,275	5,818
1300	-4020	2040	0,275	7,418
1500	-3660	2400	0,275	8,727
1700	-3300	2760	0,275	10,036
2000	-2720	3340	0,275	12,145
2300	-2020	4040	0,275	14,691
2500	-1250	4810	0,275	17,491

Таблица В7 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-1 в воздушной плазме (60% воздух : 40% ВСОК-1)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-5420	0	0,220	0,000
550	-5010	410	0,220	1863,636
800	-4540	880	0,220	4000,000
1050	-4160	1260	0,220	5727,273
1300	-3760	1660	0,220	7545,455
1500	-3430	1990	0,220	9045,455
1700	-3090	2330	0,220	10590,909
2000	-2550	2870	0,220	13045,455
2300	-1880	3540	0,220	16090,909
2500	-1130	4290	0,220	19500,000

Таблица В8 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-1 в воздушной плазме (70% воздух : 30% ВСОК-1)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-4630	0	0,165	0,000
550	-4300	330	0,165	2000,000
800	-3980	650	0,165	3939,394
1050	-3640	990	0,165	6000,000
1300	-3270	1360	0,165	8242,424
1500	-2970	1660	0,165	10060,606
1700	-2660	1970	0,165	11939,394
2000	-2140	2490	0,165	15090,909
2300	-1260	3370	0,165	20424,242
2500	-552	4078	0,165	24716,364

Таблица В9 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-1 в воздушной плазме (80% воздух : 20% ВСОК-1)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-3080	0	0,110	0,000
550	-2780	300	0,110	2727,273
800	-2480	600	0,110	5454,545
1050	-2150	930	0,110	8454,545
1300	-1810	1270	0,110	11545,455
1500	-1530	1550	0,110	14090,909
1700	-1240	1840	0,110	16727,273
2000	-762	2318	0,110	21071,818
2300	-100	2980	0,110	27092,000
2500	497	3577	0,110	32515,455

Таблица В10 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-2 в воздушной плазме (50% воздух : 50% ВСОК-2)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-5590	0	0,350	0,000
550	-5140	450	0,350	1,286
800	-4550	1040	0,350	2,971
1050	-4110	1480	0,350	4,229
1300	-3710	1880	0,350	5,371
1500	-3380	2210	0,350	6,314
1700	-3050	2540	0,350	7,257
2000	-2510	3080	0,350	8,800
2300	-1860	3730	0,350	10,657
2500	-1050	4540	0,350	12,971

Таблица В11 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-2 в воздушной плазме (60% воздух : 40% ВСОК-2)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-5050	0	0,280	0,000
550	-4650	400	0,280	1,429
800	-4250	800	0,280	2,857
1050	-3890	1160	0,280	4,143
1300	-3520	1530	0,280	5,464
1500	-3210	1840	0,280	6,571
1700	-2900	2150	0,280	7,679
2000	-2390	2660	0,280	9,500
2300	-1730	3320	0,280	11,857
2500	-872,4	4177,6	0,280	14,920

Таблица В12 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-2 в воздушной плазме (70% воздух : 30% ВСОК-2)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
------	-----------	--------------	---	-------------

300	-4180	0	0,210	0,000
550	-3870	310	0,210	1,476
800	-3560	620	0,210	2,952
1050	-3230	950	0,210	4,524
1300	-2880	1300	0,210	6,190
1500	-2590	1590	0,210	7,571
1700	-2300	1880	0,210	8,952
2000	-1810	2370	0,210	11,286
2300	-1040	3140	0,210	14,952
2500	-223	3957	0,210	18,843

Таблица В13 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-2 в воздушной плазме (80% воздух : 20% ВСОК-2)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-2770	0	0,140	0,000
550	-2490	280	0,140	2,000
800	-2200	570	0,140	4,071
1050	-1880	890	0,140	6,357
1300	-1550	1220	0,140	8,714
1500	-1280	1490	0,140	10,643
1700	-994,9	1775,1	0,140	12,679
2000	-539,9	2230,1	0,140	15,929
2300	92,954	2862,954	0,140	20,450
2500	734,1	3504,1	0,140	25,029

Таблица В14 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-3 в воздушной плазме (60% воздух : 40% ВСОК-3)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-6380	0	0,228	0,000

550	-5470	910	0,228	3,991
800	-4650	1730	0,228	7,588
1050	-4020	2360	0,228	10,351
1300	-3500	2880	0,228	12,632
1500	-3050	3330	0,228	14,605
1700	-2690	3690	0,228	16,184
2000	-2030	4350	0,228	19,079
2300	-1340	5040	0,228	22,105
2500	-818,5	5561,5	0,228	24,393

Таблица В15 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-3 в воздушной плазме (70% воздух : 30% ВСОК-3)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-5480	0	0,171	0,000
550	-4770	710	0,171	4,152
800	-4160	1320	0,171	7,719
1050	-3760	1720	0,171	10,058
1300	-3370	2110	0,171	12,339
1500	-2990	2490	0,171	14,561
1700	-2600	2880	0,171	16,842
2000	-2000	3480	0,171	20,351
2300	-1340	4140	0,171	24,211
2500	-810,3	4669,7	0,171	27,308

Таблица В16 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-3 в воздушной плазме (80% воздух : 20% ВСОК-3)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-3930	0	0,114	0,000
550	-3580	350	0,114	3,070

800	-3180	750	0,114	6,579
1050	-2840	1090	0,114	9,561
1300	-2510	1420	0,114	12,456
1500	-2240	1690	0,114	14,825
1700	-1930	2000	0,114	17,544
2000	-1280	2650	0,114	23,246
2300	-463,6	3466,4	0,114	30,407
2500	70,915	4000,915	0,114	35,096

Таблица В17 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-4 в воздушной плазме (60% воздух : 40% ВСОК-4)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-5800	0	0,288	0,000
550	-5230	570	0,288	1979,167
800	-4530	1270	0,288	4409,722
1050	-3740	2060	0,288	7152,778
1300	-3230	2570	0,288	8923,611
1500	-2810	2990	0,288	10381,944
1700	-2430	3370	0,288	11701,389
2000	-1770	4030	0,288	13993,056
2300	-1100	4700	0,288	16319,444
2500	-579	5221	0,288	18128,472

Таблица В18 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-4 в воздушной плазме (70% воздух : 30% ВСОК-4)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-5060	0	0,216	0,000
550	-4590	470	0,216	2175,926
800	-3970	1090	0,216	5046,296

1050	-3580	1480	0,216	6851,852
1300	-3190	1870	0,216	8657,407
1500	-2820	2240	0,216	10370,370
1700	-2440	2620	0,216	12129,630
2000	-1830	3230	0,216	14953,704
2300	-1160	3900	0,216	18055,556
2500	-662,6	4397,4	0,216	20358,333

Таблица В19 - Энергозатраты процесса плазменной обработки ВСОК-4 в воздушной плазме (80% воздух : 20% ВСОК-4)

Т, К	I, кДж/кг	Эобщ, кДж/кг	Z	Эуд, МДж/кг
300	-3820	0	0,144	0,000
550	-3480	340	0,144	2361,111
800	-3100	720	0,144	5000,000
1050	-2780	1040	0,144	7222,222
1300	-2450	1370	0,144	9513,889
1500	-2190	1630	0,144	11319,444
1700	-1890	1930	0,144	13402,778
2000	-1200	2620	0,144	18194,444
2300	-374,4	3445,6	0,144	23927,778
2500	151,29	3971,29	0,144	27578,403

Таблица В20 - Рекомендуемые режимы для экспериментального исследования

Композиция	Величина	Значение
ВСОК-1	Состав	55 % $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 45 % Этанол
	Массовое отношение фаз	66% Воздух : 34% ВСОК-1
	Рабочая температура	(1500±100) К
	Удельные энергозатраты	~9,3 МДж/кг ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

BCOK-2	Состав	70 % $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 30 % Ацетон
	Массовое отношение фаз	63 % Воздух : 37 % BCOK-2
	Рабочая температура	(1500±100) К
	Удельные энергозатраты	~6,7 МДж/кг ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
BCOK-3	Состав	57 % $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$: 43 % Этанол
	Массовое отношение фаз	72 % Воздух : 28 % BCOK-3
	Рабочая температура	(1500±100) К
	Удельные энергозатраты	~13,3 МДж/кг ($\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$)
BCOK-4	Состав	55 % $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$: 45 % Ацетон
	Массовое отношение фаз	74 % Воздух : 26 % BCOK-4
	Рабочая температура	(1500±100) К
	Удельные энергозатраты	9,6 МДж/кг ($\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$)

Приложение Г

(справочное)

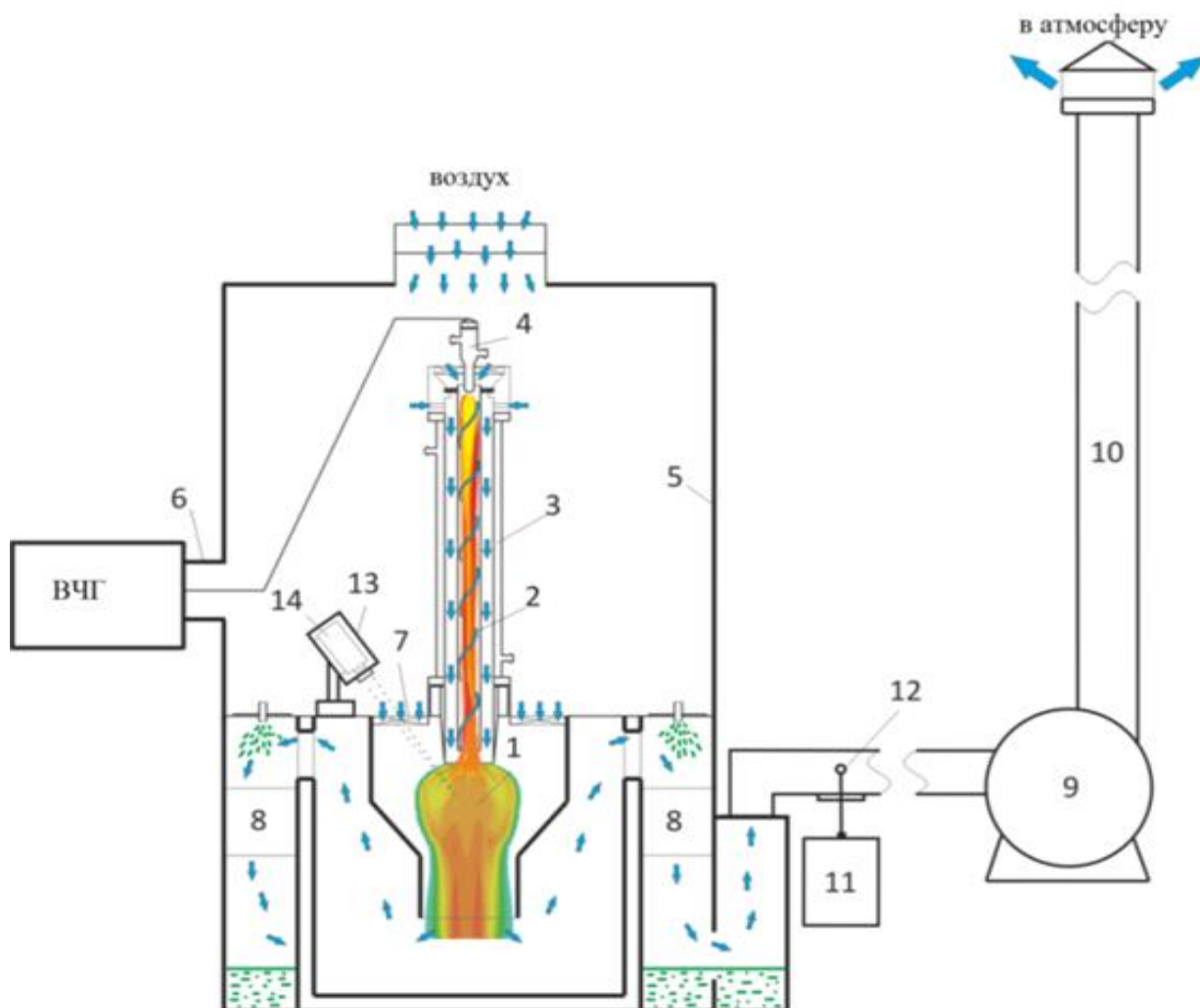


Рисунок Г1 – Схема лабораторного плазменного стенда «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01». 1 – диспергатор, 2 – ВЧФ-разряд, 3 – ВЧФ-плазмотрон; 4 – медный электрод, 5 – корпус; 6 – коаксиальный вывод; 7 – импеллер реактора; 8 – узел «мокрой» очистки отходящих газов; 9 – вытяжной вентилятор (ВР 12-26), 10 – воздуховод, 11 – газоанализатор «Quintox» КМ 9106, 12 – пробоотборник; 13 – защитный кожух пирометра, 14 – пирометр IPE 140/45, ВЧГ – высокочастотный генератор ВЧГ8-60/13-01

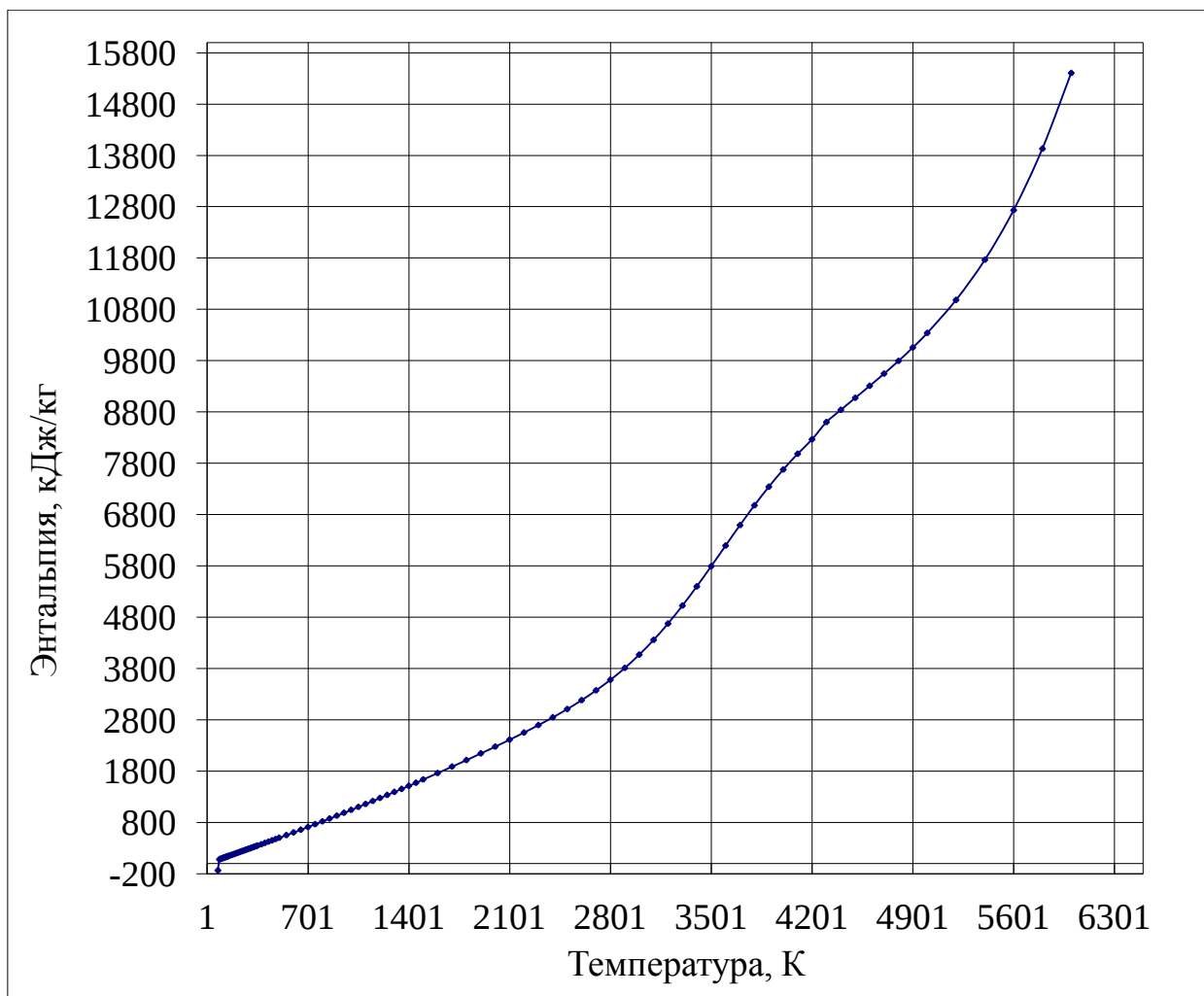


Рисунок Г2 – Зависимость энтальпии воздуха от его температуры

Таблица Г1 - Определение расхода плазмообразующего газа через ВЧФ-плазмотрон

№	$S_{\text{имп}}$	$\Delta P, \text{мБар}$							$\langle \Delta P \rangle$	$\rho_{\text{возд}}$	$\langle V \rangle$	$\langle Q \rangle$	$\langle Q \rangle$
	см^2	1	2	3	4	5	6	7	Па	кг/м^3	м/с	$\text{м}^3/\text{с}$	кг/с
1	1650	1,82	1,7	1,74	1,82	1,48	1,75	1,6	170,143	1,225	16,657	0,040	0,049
2	1485	1,83	1,91	1,83	1,96	1,91	1,88	1,92	189,143		17,572	0,043	0,052
3	1320	2,12	2,02	2,39	2,02	1,94	1,98	2,09	208,000		18,418	0,045	0,055
4	1155	2,25	2,21	2,44	2,01	2,15	2,11	2,06	217,571		18,839	0,046	0,056
5	990	2,3	2,5	2,38	2,35	2,43	2,39	2,46	240,143		19,799	0,048	0,059
6	825	2,73	2,55	2,46	2,57	2,76	2,55	2,6	260,286		20,611	0,050	0,061
7	660	2,96	3,29	3,26	3,6	3,22	3,21	3,34	326,857		23,092	0,056	0,068
8	495	3,65	4,04	3,81	3,61	3,57	4,2	3,89	382,429		24,977	0,060	0,074

Таблица Г2 - Определение расхода плазмообразующего газа через газоход и реактор плазменного стенда

№	S _{имп}	P _{гхд} , мБар							<P _{гхд} >	ρ _{возд}	<V _{гхд} >	<Q _{гхд} >	<Q _{гхд} >	<Q _р >	<Q _р >
	см ²	1	2	3	4	5	6	7	Па	кг/м ³	м/с	м ³ /с	кг/с	м ³ /с	кг/с
1	1650	2,48	2,7	2,06	2,41	2,48	2,26	2,2	237,000	1,225	19,654	0,983	1,204	0,942	1,154
2	1485	2,19	2,5	2,35	2,37	2,39	2,1	2,52	234,571		19,561	0,978	1,198	0,936	1,146
3	1320	2,16	2,28	2,07	2,25	2,47	2,24	2,34	225,857		19,196	0,960	1,176	0,915	1,121
4	1155	2,33	2,32	2,26	2,28	2,3	2,01	2,39	227,000		19,245	0,962	1,179	0,917	1,123
5	990	2,24	2,21	2,5	2,26	1,94	2,1	2,16	220,143		18,946	0,947	1,160	0,899	1,102
6	825	1,92	1,91	2,25	2,46	2,06	2,26	2,13	214,143		18,681	0,934	1,144	0,884	1,083
7	660	2,13	2,1	2,32	2,03	2,28	1,91	2,01	211,143		18,557	0,928	1,137	0,872	1,068
8	495	1,86	1,88	1,94	2	1,97	2,19	1,96	197,143		17,935	0,897	1,099	0,836	1,024

Таблица Г3 - Режимы работы ВЧФ-плазменного стенда

U _а , кВ	I _а , А	S _{имп} , см ²	I _с , А	P ₀ , кВт	P _р , кВт	P _{стр} , кВт	T _{стр} , К	ΔT _{стр} , К	δt _с , %	η _{уст} , %
5,8	3	1650	1,2	17,4	11,67	11,66	534	8,4	1,57	67,02
5,8		1320	1,2	17,4	11,67	11,66	508	9,3	1,83	67,03
5,8		990	1,2	17,4	11,69	11,68	495	8,8	1,77	67,13
5,8		660	1,2	17,4	11,70	11,70	470	7,7	1,65	67,21
6,5	3,5	1650	1,2	22,75	15,23	15,20	603	8,4	1,40	66,81
6,5		1320	1,2	22,75	15,32	15,29	572	7,0	1,23	67,20
6,5		990	1,2	22,75	15,40	15,37	555	7,8	1,40	67,55
6,5		660	1,2	22,75	15,45	15,43	523	8,1	1,55	67,81
6,5	4	1650	1,2	26	17,40	17,35	645	8,0	1,24	66,73
6,8		1320	1,2	27,2	18,44	18,39	626	10,0	1,60	67,62
7		990	1,2	28	18,99	18,94	613	11,5	1,87	67,64
7,2		660	1,2	28,8	19,69	19,64	583	7,7	1,33	68,18
7	4,5	1320	1,2	31,5	21,20	21,16	673	30,1	4,48	67,17
7,5		990	1,2	33,75	23,19	23,15	680	38,3	5,64	68,58
7,5		660	1,2	33,75	23,18	23,14	631	36,9	5,85	68,56

Приложение Д
(Справочное)

Таблица Д1 - SWOT – анализ научно-исследовательского проекта

	Сильные стороны: С1. Энергопотребление ниже, чем у применяемых технологий практически в 2 раза. С2. Достигается одностадийность процесса и высокая скорость получения конечного продукта. С3. Плазмохимический метод практически универсален по отношению к сырьевому соединению. С4. Гранулометрический состав более равномерный и более высокой дисперсности, чем у традиционных методов. С5. Узел «мокрой» очистки обеспечивает исключение выбросов агрессивных и токсичных веществ в атмосферу. С6. Обеспечение химической чистоты получаемых порошков.	Слабые стороны: Сл1. Плазменная обработка твердофазного сырья протекает менее интенсивно, чем жидкого или газообразного. Необходим предварительный размол. Сл2. При смене сырья или горючего агента необходимо пересчитывать оптимальные режимы работы технологического стенда. Сл3. Не полностью проработан вопрос по сепарации металлических порошков из узла «мокрой» очистки. Сл4. При смене вида горючего агента необходимо разное количество последнего.
--	--	---

Продолжение таблицы Д1

Возможности: В1. Возможность удешевления технологии получения порошков заданного состава. В2. Возможность полной автоматизации и автономности (кроме электропитания) работы технологического стенда. В3. Заинтересованность в разработке со стороны предприятий металлургической промышленности. В4. Возможность производства вторичных материалов (карбонатов, фторидов, фосфатов).	B1C1C2C3; B2C2C3; B3C1C2C3C4C5C6; B4C5C6; B5C1C5.	B1Cл1Cл2Cл3; B2Cл2; B3Cл1Cл3; B4Cл3; B5Cл1.
---	--	--

Продолжение таблицы Д1

В5. Повышение налогов за производственные выбросы в окружающую среду и стоимости электроснабжения значительно повышают привлекательность данного проекта по отношению к применяемым технологиям		
Угрозы: У1. Снижение или отсутствие заинтересованности в проведении НИОКР со стороны потребителей. У2. Недостаточное финансирование на проведение НИОКР.	У1С4С5.	У1Сл1Сл3; У2Сл3Сл4.

Таблица Д2 - Перечень категорий, этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ работ	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка ТЗ на ВКР	1	Составление и утверждение технического задания	руководитель
Выбор направления исследования	2	Изучение проблемы и подбор литературы	инженер
	3	Изучение литературы и выбор методов решения проблемы	инженер
	4	Календарное планирование работ по теме	инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Моделирование технологического процесса на	инженер
	6	Экспериментальные исследования	руководитель, инженер
	7	Анализ и обработка полученных результатов	руководитель, инженер
	8	Оценка эффективности полученных результатов	руководитель, инженер
Обобщение и оценка результатов	9	Оформление пояснительной записки и графических работ	инженер
	10	Подготовка к защите темы	инженер

Таблица ДЗ - Временные показатели проведения НИР

Этап	t _{min}	t _{max}	t _{ож}	Исполнители	T _р , раб.дн.	T _к , кал.дн	У _и , %	Г _и , %
1	2	4	2,8	руководитель	2,8	4	4,3	4,3
2	2	3	2,4	инженер	2,4	3	3,7	8,0
3	10	15	12	инженер	12	15	18,3	26,3
4	1	3	1,8	инженер	1,8	3	2,8	29,1
5	12	17	14	инженер	14	17	21,4	50,5
6	16	28	20,8	руководитель, инженер	10,4	13	15,9	66,4
7	9	14	11	руководитель, инженер	5,5	7	8,4	74,8
8	3	5	3,8	руководитель, инженер	1,9	3	2,9	77,7
9	8	14	10,4	инженер	10,4	13	15,9	93,6
10	3	6	4,2	инженер	4,2	6	6,4	100
Итого:			83,2		65,4	84		100

Таблица Д4 - Календарный план-график проведения НИР для ВКР

№ работ	Вид работ	Исполнитель	Тк, кал. дн.	Продолжительность выполнения работ											
				Март			Апрель			Май				Июнь	
				14 - 17	18 - 21	22 - 31	1 - 7	8 - 11	12 - 30	2 - 16	17 - 24	25 - 27	28 - 31	1 - 11	13 - 18
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	4												
2	Изучение проблемы и подбор литературы	Дипломник	3												
3	Изучение литературы и выбор методов решения проблемы	Дипломник	15												
4	Календарное планирование работ по теме	Дипломник	3												

Продолжение таблицы Д4

5	Моделирование технологического процесса на ПК	Руководитель, дипломник	17												
6	Экспериментальные исследования	Руководитель, дипломник	13												
7	Анализ, обработка полученных результатов	Дипломник	7												
8	Оценка эффективности и полученных результатов	Руководитель, дипломник	3												
9	Оформление пояснительной записки	Дипломник	13												
10	Подготовка к защите ВКР	Дипломник	6												