

др. – К.: Наукова думка. – 2002. – 542 с. 3. Ковтун Г. О. Кластери, нанокластери та нанозолі у каталізі диспропорціонування вільних радикалів: механізми, аспекти хімотології // Вісник НАУ. – 2009. – № 1. – С. 187 – 188. 4. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. – К.: Наукова думка, 1995. – 76 с.

Поступила в редколлегию 24.11.2010

УДК 661.21

З.О. ЗНАК, докт. техн. наук, профессор, Національний університет «Львівська політехніка»

В.Т. ЯВОРСЬКИЙ, докт. техн. наук, профессор, Національний університет «Львівська політехніка»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ ВНАСЛІДОК ПРЯМОГО ОХОЛОДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ПЛАЗМОЛІЗУ СІРКОВОДНЮ ВОДНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

Наведено області застосування полімерної сірки. Проаналізовано експериментальні дані з її утворення в конденсаторі змішування під час охолодження продуктів плазмолізу сірководню. Сформульовані висновки підтверджено даними інструментальних методів аналізу.

Ключові слова: полімерна сірка, сірководень, плазмоліз.

Приведены области применения полимерной серы. Проанализированы экспериментальные данные по ее образованию в конденсаторе смешивания при охлаждении продуктов плазмолиза сероводорода.

Ключевые слова: полимерная сера; сероводород, плазмолиз.

The fields of application of polymeric sulphur are given. Experimental data on its formation in the capacitor of mixing during cooling of the products of the plasmolysis of hydrogen sulphide are analyzed. The keywords: polymeric sulphur; hydrogen sulphide, plasmolysis.

1. Вступ

Завдяки своїм унікальним властивостям полімерна сірка все ширше використовується не тільки у традиційній галузі застосування – шинній промисловості, але й будівельній сфері, технологіях захисту від іонізуючого випромінювання та очищення стічних вод від іонів важких металів. Широке застосування полімерної сірки сприяє прогресу у відповідних галузях-споживачах цього продукту. Саме тому ринкова вартість полімерної сірки на світовому ринку неухильно зростає, відтак актуальним є розроблення ефективного методу одержання полімерної сірки, зокрема, на основі комплексного перероблення відходів.

2. Постановка проблеми

Серед традиційних методів одержання полімерної сірки одним з найефективніших, який забезпечує найбільший вихід продукту, є одержання полімеру з парів сірки [1], зокрема, за температур (понад 2150 К), коли сірка перебуває в атомарному стані. У цьому випадку високий (понад 90 %) вихід полімеру забезпечується найбільшим, порівняно з іншими методами одержання полімерної сірки, значенням ексергії. Однак головною перепоною для

широкомасштабного впровадження у виробництво цього процесу є високі енерговитрати на отримання парів сірки та їх дуже висока корозійна активність. Тому цікавим в аспекті одержання полімерної сірки є метод перероблення плазмохімічного сірководню – відходу технологій перероблення та кондиціонування горючих копалин, який дає змогу отримати сірку та водень – цінне екологічно чисте паливо. При цьому температура плазмового розряду не перевищує 1500...1700 К, а корозії реактора завдяки газодинамічній стабілізації плазми не відбувається.

3. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Дослідження процесу плазмохімічного перероблення сірководню до недавнього часу здійснювали з метою підтвердження енергетичної ефективності [2]. Нами вперше було показано можливість одержання полімерної сірки за умов контрольованого охолодження продуктів плазмолізу сірководню в поверхневому конденсаторі [3]. Але було виявлено, що сконденсований продукт характеризується анізотропністю властивостей, що зв'язано з нерівномірністю теплообміну в різних областях теплообмінника, а відтак різними швидкостями охолодження продуктів плазмолізу сірководню, що впливає на утворення полімерної сірки. Передбачали, що забезпечити рівномірність теплообміну, а відтак й ізотропію властивостей полімерної сірки можна за рахунок безпосереднього контакту парогазової суміші з теплоносієм, тобто здійснюючи процес у теплообміннику–конденсаторі змішування.

4. Мета роботи полягала в дослідженні процесу утворення полімерної сірки внаслідок безпосереднього охолодження продуктів плазмохімічного розкладу сірководню водним середовищем.

5. Експериментальна частина

Дослідження виконували на плазмохімічній установці з номінальною потужністю 2 кВт (частота випромінювання 2,45 ГГц) [4]. Охолодження продуктів плазмолізу здійснювали дистильованою водою в ізотермічному режимі із швидкістю 80 ± 5 К/с. Отриманий продукт аналізували на вміст полімерної модифікації сірки, а також досліджували методами рентгенофазового (РФА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізів та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

6. Результати та їх обговорення

Установлено, що із збільшенням швидкості охолодження продуктів плазмолізу сірководню в конденсаторі змішування вміст полімерної складової в одержаному продукті зростає (рис. 1, крива 1), що загалом підтверджувало раніше виявлені закономірності. Одночасно зростала дисперсність отриманого продукту. Так, частка фракції $0,1 \pm 0,25$ мм збільшувалась від 17...20 до 60..65 %. Це можна пояснити інтенсивнішим «загартуванням» продуктів плазмолізу, зокрема сірки, яке полягає в структуруванні макромолекул полімерної сірки. Цей висновок підтверджується даними РФА, згідно з якими ступінь кристалічності продуктів (рис. 1. крива 2), розрахований за методом Метьюза, зростає із збільшенням швидкості охолодження. При цьому рефлексії полімерної сірки, отриманої за швидкостей охолодження близько 25 К/с, практично завуальовані дуже інтенсивними піками ромбічної сірки (рис. 2).

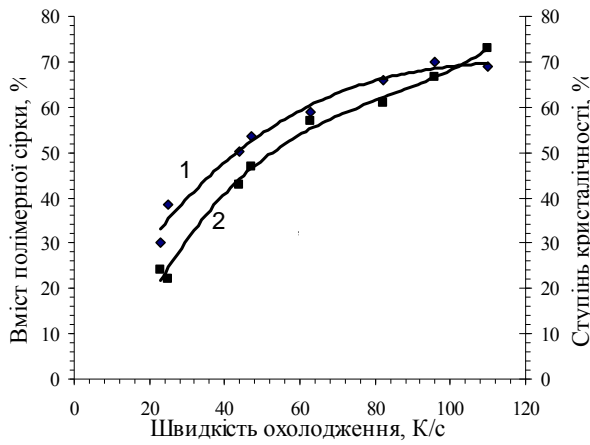


Рис. 1. Залежність вмісту полімерної сірки у продукті та ступінь його кристалічності від швидкості охолодження продуктів плазмолізу сірководню в конденсаторі змішування водою

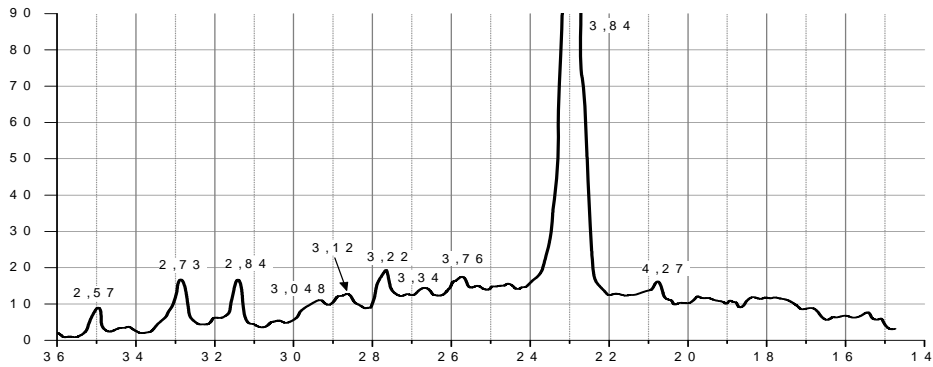


Рис. 2. Дифрактограма продукту, отриманого в конденсаторі змішування за середньої швидкості охолодження 25 К/с

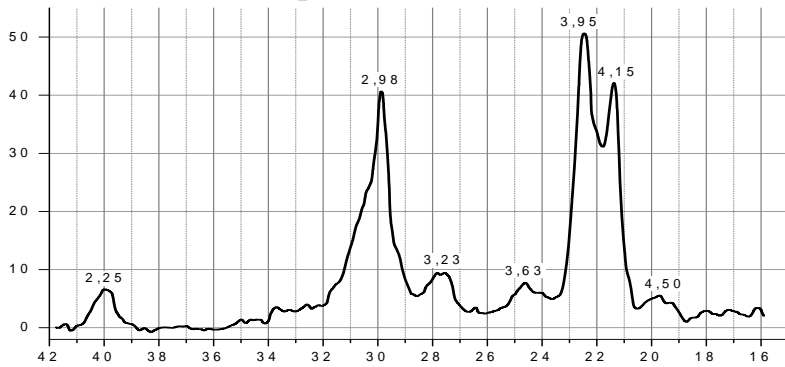


Рис. 3. Дифрактограма продукту, отриманого в конденсаторі змішування за середньої швидкості охолодження 96 К/с

Однак за наявними рефlekсами можна зробити висновок про те, що полімерна сірка належить до μ -модифікації, яка є нестабільною в часі й з часом реверсує до ромбічної модифікації.

Утворення нестабільної модифікації та значна частка (близько 80 %) грубодисперсних часток продукту (понад 0,25 мм аж до 2...3 мм) корелюють між собою.

Процес перекристалізації продукту відбувається як екзотермічний. Із збільшенням розмірів частинок продукту тепловіддача від частинки, передусім його внутрішніх областей, до охолоджувального середовища погіршується.

Відтак теплота перекристалізації витрачається на руйнування зв'язків у макромолекулі полімерної сірки – відбувається її реверсія до ромбічної модифікації.

Дифрактограма продукту, отриманого за середньої швидкості охолодження 96 К/с відповідає полімерній сірці ω -модифікації (рис. 3), що належить до стабільних алотропів сірки. Стабільність цієї модифікації

зумовлена більшою кристалічністю – близько 70 %, тобто високою упорядкованістю структури.

На підставі отриманих результатів зробили висновок, що стабільніша полімерна сірка характеризується меншою мольною масою (прямих методів визначення молекулярної маси полімерної сірки не існує), тобто вона є термодинамічно стабільнішою. Ці висновки підтверджено методами ДТА та термомеханічного аналізу. Наприклад, у продуктів, отриманих за більших швидкостей охолодження продуктів плазмолізу сірководню, точки екстремуму (мінімуму), що відповідають дефрагментації макромолекул, зміщені в область вищих температур (рис. 4, крива 1).

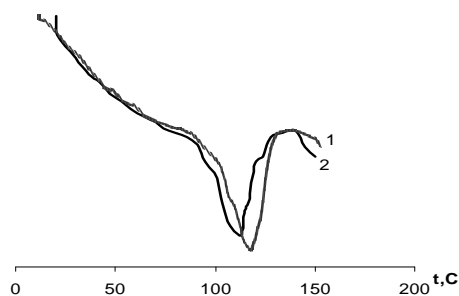


Рис. 4. Криві ДТА продуктів, отриманих за різних швидкостей охолодження продуктів плазмолізу сірководню: швидкість охолодження, К/с: 1 – 96; 2 - 25

Це означає, що їх стабільність є вищою. Окрім того, ширина області, де проявляється ендоефект, у випадку продуктів, отриманих за вищих швидкостей охолодження, є дещо меншою. Це свідчить про вужчий молекулярно-масовий розподіл у цьому продукті, що узгоджується із даними рентгенофазового та ситового аналізу.

Методом ЕПР встановлено (рис. 5), що продуктам конденсації парогазової суміші, що утворюється при

плазмолізі сірководню, притаманні парамагнітні властивості, тобто до їх складу входять вільні радикали.

Форма спектру ЕПР свідчить про відносну локалізацію неспарених електронів у макромолекулах, а відтак і переважно радикальний механізм полімеризації сірки.

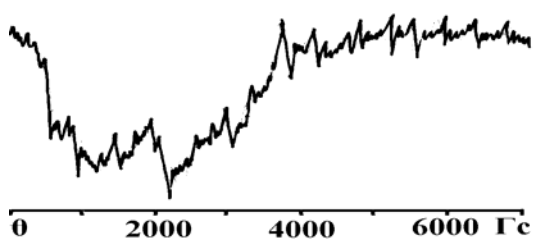


Рис. 5. Спектр ЕПР продукту конденсації парогазової фази у водному середовищі

Однак, усі отримані зразки полімерної сірки характеризуються відносно незначною стабільністю в часі, хоча стабільність продуктів із вищою кристалічністю є більшою. Так, швидкість реверсії продуктів, отриманих за швидкостей охолодження 25 і 96 К/с, дорівнює відповідно близько 7 і 3 % за тиждень. Це можна пояснити відсутністю в системі речовин, які можуть відігравати роль стабілізаторів полімерної сірки.

7. Висновки

Комплексом виконаних досліджень встановлено, що внаслідок безпосереднього охолодження парогазової суміші, що утворюється під час плазмолізу сірководню, за швидкості охолодження понад 80 К/с утворюється продукт, що містить понад 70 % полімерної сірки, що належить до відносно стабільної ω -модифікації. Установлено, що процес формування макромолекул полімерної сірки відбувається переважно за радикальним механізмом.

Подальші дослідження будуть спрямовані на пошук ефективних стабілізаторів полімерної сірки, які входять до складу охолоджувального середовища в конденсаторах змішування.

Список літератури: 1. Яворський, В.Т. Технологія сірки і сульфатної кислоти [Текст]: підручник / В.Т. Яворський. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2010. – 404 с. 2. Знак, З.О. Масштабування процесу плазмохімічного перероблення сірководню на установках різної потужності [Текст] / З.О. Знак, В.Т. Яворський // Восточно-европейский журнал передовых технологий. -2006. -№ 4/3 (22). - С. 76-79. 3. Знак, З.О. Одержання полімерної сірки при охолодженні продуктів плазмохімічного розкладу сірководню в поверхневому конденсаторі [Текст] / З.О. Знак, В.Т. Яворський, Р.Р. Оленич // Вопросы химии и химической технологии. -2005. -№3. -С. 66-69. 4. Знак, З.О. Моделювання процесу одержання полімерної сірки внаслідок плазмохімічного перероблення сірковмісних сполук [Текст] / З.О. Знак // Экологические технологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 5. - С.44-48.

Поступила в редколлегию 01.12.2010

УДК 66.021+66.048

Е. В. МАНОЙЛО, канд. техн. наук, доцент, НТУ «ХПИ», г. Харьков
В. Ф. МОИСЕЕВ, канд. техн. наук, профессор, НТУ «ХПИ», г. Харьков

УНОС ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ АППАРАТЕ

Виявлено основні закономірності, що впливають на віднесення рідкої фази у відцентровому тепло- масообмінному апараті. Проведено якісний аналіз основних джерел віднесення рідкої фази. Експериментально вивчений вплив робочих параметрів – щільності зрошення, швидкості газу, числа оборотів ротора на величину сумарного віднесення рідкої фази. Також розглянута зміна величини сумарного віднесення рідкої фази при використанні різних контактних пристроїв і сепаратора-відбійника в газоході, через який відводять газову фазу.
Ключевые слова: центробежный тепло-массообменный аппарат, брызгоунос, гидродинамика

Выявлены основные закономерности, влияющие на унос жидкой фазы в центробежном тепло- массообменном аппарате. Проведен качественный анализ основных источников уноса жидкой фазы. Экспериментально изучено влияние рабочих параметров – плотности орошения, скорости газа, числа оборотов ротора на величину суммарного уноса жидкой фазы. Также рассмотрено изменение величины суммарного уноса жидкой фазы при использовании различных контактных устройств и сепаратора-отбойника в отводящем газоходе.
Ключевые слова: центробежный тепло-массообменный аппарат, брызгоунос, гидродинамика

Basic conformities to law, influencing on taking away of liquid phase in centrifugal masstransfer vehicle, are exposed. The analysis of basic sources of taking away of liquid phase is conducted. Influence of operating parameters - closenesses of irrigation, gas speed, number of turns of rotor on the size of the total taking away of liquid phase is experimentally studied. The change of size of the total taking away of liquid phase is also considered at the use of different contact devices and separation device in gas output.

Keywords: centrifugal masstransfer vehicle, taking away of liquid phase, hydrodynamics

Известно, что увеличение скорости движения фаз в массообменных устройствах приводит к резкому возрастанию коэффициента массообмена.