В.Т. Яворський, З.О. Знак, А.Б. Гелеш
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ ПРИ ОХОЛОДЖЕННІ ПРОДУКТІВ ПЛАЗМОЛІЗУ СІРКОВОДНЮ У КОНДЕНСАТОРІ ЗМІШУВАННЯ

© Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б., 2008

Досліджено вплив складу охолоджувального розчину на утворення полімерної сірки під час плазмохімічного розкладу сірководню.

Influencing a structure of refrigerating solution on formation of polymer sulfur at plasmachemical decomposing of hydrogen sulphide is investigated.

Дослідження з плазмохімічного розкладу сірководню, виконані протягом останніх років, дали змогу створити основи сучасної технології одержання водню та сірки [1–3]. Однак, досліджуючи цей процес, головну увагу приділяли енергетичним показникам розкладу сірководню і практично ігнорувались питання одержання різних модифікацій сірки [4, 5]. За умов досліджень, які виконувались, і передусім режимів охолодження парогазової суміші, яка утворювалась внаслідок розкладу сірководню у плазмотроні, утворювалась сірка у вигляді ромбічної (α-) модифікації. Її ринкова вартість є невисокою і становить всього 30…40 USD/т. Очевидно, що за умови одержання цінніших як за споживчими властивостями, так і за ринковою вартістю модифікацій сірки, зокрема полімерної (вартість 1500…2000 USD/т), техніко-економічні показники процесу різко покращаться.

Постановка задачі. Серед традиційних методів одержання полімерної сірки одним з найефективніших, який забезпечує найбільший вихід продукту, є одержання полімеру з парів сірки [6]. Такий вихід полімеру забезпечується найбільшим, порівняно з іншими методами одержання полімерної сірки, значенням ексергії. Відтак логічно було б припустити, що значення ексергії, а, отже, і вихід полімерної сірки будуть ще більшими, якщо полімеризації піддавати атомарну сірку, яка, власне, і є первинним продуктом плазмохімічного розкладу сірководню. Але для забезпечення стабільності полімерної сірки, як відомо, до неї необхідно вводити речовини-стабілізатори. Оскільки взаємодія між атомами сірки відбувається за радикальним механізмом, то й головною вимогою до речовини, яку можна було б застосувати для стабілізації полімерної сірки, є здатність генерувати вільні радикали. Однією з таких речовин є хінгідрон – молекулярний комплекс хінону з гідрохіноном, який у водно-лужному середовищі дисоціює з утворенням аніон-радикалів семі-хінону. Зрозуміло, що активність хінгідрону як стабілізатора полімерної сірки визначатиметься його концентрацією в охолоджувальному розчині та лужністю останнього.

Мета роботи полягала у встановленні впливу концентрації хінгідрону та pH водного охолоджувального середовища на утворення полімерної сірки при охолодженні парогазової суміші, що утворюється при плазмолізі сірководню.

Експериментальна частина. Дослідження виконували на установці з плазмотроном номінальною потужністю 2 кВт (частота випромінювання 2,45 ГГц); схема та опис установки, а також методика виконання досліджень наведені в [7]. Витрата сірководню дорівнювала 0,15 дм^3/с, яка забезпечувала стабільність плазмового розряду в реакторі. Як охолоджувальний застосовували водний розчин хінгідрону з концентрацією 0,1…1,0 г/дм^3, а значення pH середовища змінювали в інтервалі 2,5…9,5 додаванням необхідних кількостей розчинів CH_3COOH або $NaHCO_3$. Охолодження продуктів плазмолізу здійснювали в ізотермічному режимі із швидкістю 80±5 К/с.

Отриманий продукт відфільтровували, промивали дистильованою водою, висушували за 303...308 К, подрібнювали та класифікували на ситах 0,014 і 0,071 мм. Вихід продукту визначали ваговим методом. Термостабільність полімерної сірки визначали за зміною її маси після екстракції у толуолі за 383 К протягом 15 хв.

ІЧ-спектри полімерної сірки у таблетках KBr знімали на спектрофотометрі “SPECORD M-80 Carl Zeiss Iena” з монокристалом KBr в області 400...4000 см $^{-1}$. Спектри ЕПР знімали на радіоспектрометрі “АЭ 4700” у діапазоні 0…7000 Гс. Рентгенофазовий аналіз виконували методом порошків на дифрактометрах ДРОН-2 і ДРОН-4 с мідними анодами (випромінювання $Cu_{K\alpha}$). Диференційно-термічний і термогравіметричний аналізи виконували на дериватографі “System F.Paulik, J.Paulik, J.Erdey Q-1500D” в динамічному режимі у статичній повітряній атмосфері в інтервалі 293...423 К. Термомеханічні характеристики отриманої полімерної сірки досліджували пенетраційним методом на консистометрі Хеплера в інтервалі температур 288...423 К.

Ступень розкладу сірководню розраховували за зміною концентрації сірководню до і після реактора. Концентрацію H_2S у парогазовій суміші на виході з реактора (проби відбирали кварцовим зондом) визначали хроматографічно (хроматограф ЛХМ-80; детектор – катарометр; колонка (3000×3 мм), заповнена полісорбом-1; газ-носій – гелій (витрата – 30 см^3/хв); температури хроматографування та детектування – 80^{0}С).

Ступінь кристалічності твердофазних продуктів визначали методом Метьюза [8].

Результати та їхнє обговорення. У плазмовому розряді сірководень дисоціює з утворенням водню та атомарної сірки

$$H_2S \Leftrightarrow H_2 + S.$$

Газова суміш, що утворилась, надходить у теплообмінник-конденсатор, де пари сірки конденсуються з утворенням дрібнодисперсних аморфних частинок. Методом ЕПР-спектроскопії встановлено, що продукт є парамагнітним, що свідчить про наявність вільних радикалів, а відтак що продукт містить відкриті лінійні макромолекули сірки, які є бірадикалами ($^{\bullet}S_n^{\bullet}$). З часом продукт перекристалізовується – він стає твердим і крихким. Протягом 12…16 год ступінь його кристалічності досягає 90…95 %. Методом рентгенофазового аналізу з’ясовано, що продукт переважно складається з ромбічної (розчинної) модифікації.

Встановлено, що вихід твердофазного продукту, його склад та властивості утвореної полімерної сірки істотно залежать як від концентрації хінгідрону, так і від pH середовища (табл. 1).

Як видно з наведених результатів, із збільшенням pH розчину до pH ≈ 7,0 вихід продукту залишається практично сталим і дорівнює 72…73 %. Він числово дорівнює ступеню розкладу сірководню, який досягається у плазмотроні. За подальшого збільшення pH середовища вихід продукту дещо зростає, досягаючи максимуму (80,2 %) за pH = 8,64, після чого він дещо зменшується. Деякий приріст виходу продукту пояснюється окисненням певної частини сірководню, який не розклався в плазмохімічному реакторі, за брутто-рівнянням

$$[C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2] + H_2S \rightarrow 2C_6H_4(OH)_2 + S.$$

Таблиця 1

Вплив pH розчину на вихід продукту, вміст полімерної сірки та її термостабільність (концентрація хінгідрону – 0,1 г/л)

№ з/п	pH	Вихід продукту, %	Вміст полімерної сірки, %	Термостаільність полімерної сірки, %
1	2,50	72,2	38,3	19,4
2	3,77	72,4	37,5	20,0
3	5,21	73,3	40,5	20,6
4	6,45	73,7	48,6	20,2
5	7,51	75,3	52,3	31,3
6	8,25	77,5	78,7	42,5
7	8,64	80,2	84,6	50,4
8	9,10	76,4	87,2	58,5
9	9,50	75,2	88,2	61,0

У лужному розчині хінгідрон утворює аніон-радикали семіхінону, які володіють високою окисною здатністю. Максимум швидкості окиснення сірководню хінгідроном у лужному розчині є в області pH 8,5 ± 0,3, саме тому в цій області спостерігається найбільший приріст виходу продукту, який складається із сірки, що утворилась під час конденсації її парів та внаслідок окиснення сірководню хінгідроном.

У досліджуваному діапазоні значень pH вміст полімерної сірки у продукті зростає нерівномірно. Так, в області pH 2,50…6,45 приріст вмісту становить всього 9,3 %, а в діапазоні pH 7,51…9,50 – 36,1 %. Ці дані можна пояснити із залежності реакційної здатності хінгідрону від pH середовища. У кислому середовищі хінгідрон існує переважно як молекулярний комплекс, а у лужному утворює аніон-радикали семіхінону

$$[C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2] + 2OH^- \rightarrow 2\,{}^{\bullet}C_6H_4O_2^- + H_2O.$$

Тому в кислому середовищі хінгідрон практично не реагує з лінійними фрагментами сірки, утвореними внаслідок конденсації парів сірки. Через це фрагменти сірки як бірадикали рекомбінують між собою з утворенням наддовгих макромолекул, які є нестабілізованими і, як наслідок, термодинамічно нестійкими. Це зумовлює їхню невисоку термостабільність (табл.1). Під час перекристалізації нестабілізовані макромолекули реверсують до ромбічної модифікації – вміст полімерної сірки закономірно зменшується за однакового загального виходу продукту.

У лужному середовищі аніон-радикали семіхінону взаємодіють з лінійними макромолекулами сірки, внаслідок чого, по-перше, припиняється їхній подальший ріст, а, по-друге, відбувається стабілізація полімерних ланцюгів за схемою

$${}^{\bullet}S_n{}^{\bullet} + 2\,{}^{\bullet}C_6H_4O_2^- \rightarrow {}^-O_2C_6H_4{-}S_n{-}C_6H_4O_2^-\,.$$

Залежно від величини pH середовища утворюються протоновані або іонні форми продукту відповідно $H\text{-}O_2C_6H_4{-}S_n{-}C_6H_4O_2\text{-}H$ або $Na\text{-}O_2C_6H_4{-}S_n{-}C_6H_4O_2\text{-}Na$. Так формуються порівняно короткі стабілізовані макромолекули полімерної сірки. Очевидно, що термодинамічно такі утворення є достатньо стабільними. Унаслідок цього вміст полімерної сірки у продукті та її термостабільність закономірно зростають.

Наявність у полімерній сірці фрагментів органічної природи підтверджується даними ІЧ-спектроскопії. Зокрема, виявлено рефлекси, які відповідають як ароматичному, так і хінонному кільцям, а також зв`язкам C-S.

Отже, збільшення pH середовища сприяє збільшенню виходу продукту, вмісту в ньому полімерної модифікації та її термостабільності.

Із збільшенням концентрації хінгідрону у розчині від 0,1 до 1,0 г/л спостерігається зростання показників процесу, а також характеристик полімерної сірки (табл.2).

Таблиця 2

Вплив концентрації хінгідрону на вихід продукту, вміст полімерної сірки у ньому та її термостабільність за pH розчину 7,51 і 8,64

№ з/п	pH	Концентрація хингидрону, г/л	Вихід продукту, %	Вміст полімерної сірки, %	Термостабільність полімерної сірки, %
1	7,51	0,10	75,3	42,3	31,3
2		0,30	79,2	46,2	34,1
3		0,50	85,0	65,4	67,5
4		0,75	92,2	87,7	73,7
5		1,00	93,1	91,1	75,3
6	8,64	0,10	80,2	84,6	50,4
7		0,30	82,1	85,4	60,4
8		0,50	86,8	88,3	69,8
9		0,75	94,9	94,1	74,8
10		1,00	95,5	95,2	75,5

Однак більший приріст показників характерний для нижчих значень pH розчину. Це пояснюється частковою полімеризацією хінгідрону, швидкість якої збільшується із зростанням pH розчину та концентрації хінгідрону [9]. У підсумку, навіть за високих початкових концентрацій хінгідрону, концентрація аніон-радикалів у розчині залишається невисокою.

Методами пенетраційного (термомеханічного) [10] і дериватографічного аналізів встановлено, що температури фазових перетворень, зокрема, склування, у зразках полімерної сірки із збільшенням концентрації хінгідрону від 0,1 до 0,75 моль/л (за pH 7,51) зміщуються в область нижчих значень: от 363 до 340 К. Це свідчить про те, що рухливість макромолекул полімерної сірки зростає, а відтак її середня молекулярна маса зменшується. Однак за концентрації 1,0 г/л температура силування різко зростає до 370 К. Це пояснюється участю в інгібуванні полімеризації і стабілізації полімеру сірки не тільки аніон-радикалів семіхінону, але і продуктів полімеризації хінгідрону. Вони належать до поліспряжених систем [9], оскільки до їхнього складу входять вільні радикали. Участь продуктів лужної полімеризації хінгідрону у зазначених вище процесах підтверджується даними ЕПР. Зокрема, зафіксовано чіткий синглетний сигнал ЄПР з шириною 10 Гс, який характерний для продуктів лужної полімеризації хінгідрону.

Термомеханічними дослідженнями встановлено, що в області температур 390…400 К зразок сірки набуває жорсткості, а деформації припиняються. На підставі отриманих даних можна передбачити, що внаслідок рекомбінації бірадикалів сірки з продуктами лужної полімеризації хінгідрону утворюються розгалужені полімери.

Висновки

Наявність хінгідрону в рідкій фазі, яка відіграє роль охолоджувального середовища при конденсації продуктів плазмолізу сірководню, сприяє виходу і стабілізації полімерної модифікації сірки. Стабілізація макромолекул полімерної сірки відбувається внаслідок рекомбінації лінійних фрагментів сірки як бірадикалів та аніон-радикалів семіхінону. За концентрації хінгідрону до 0,75 г/л переважно утворюються лінійні макромолекули стабілізованої полімерної сірки, а понад 1,0 – розгалужені.

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження фізико-механічних властивостей гум, вулканізованих із застосуванням отриманих зразків полімерної сірки.

1. Диссоциация сероводорода в ВЧ-разряде / Крашенинников Е.Г., Русанов В.Д., Санюк С.В. и др. // Журн. технической физики, 1986. – Т.56, – Вып. 6. – С. 1104–1109. 2. Диссоциация сероводорода в плазме. Балебанов А.В., Бутылин Б.А., Животов В.К и др. ДАН СССР, 1985. – Т.283. – №3. – С.657–660. 3. Русанов В.Д., Тульский М.Н. Плазменно-мембранная технология переработки сероводородсодержащего газа // Критические технологии. Мембраны. – М.: ВИНИТИ, 1999, №2. – С. 7–12.4. Изомеризация кластеров серы в газовой фазе при изменении давления и температуры, а также под воздействием электрического разряда / В.К. Животов, В.А. Каменский, В.Д. Русанов, Н.Г. Федотов // Химическая физика, 2001. – Т. 20. – №2. – С.64–69. 5. Изменения в спектре поглощения паров и расплава серы при электрическом разряде, фазовом переходе пар-расплав и полимеризации расплава / В.К. Животов, В.А. Каменский, В.Д. Русанов, А.Е. Тренин, Н.Г. Федотов, Г.В. Шолин // Химическая физика, 1999. – Т. 18. – №12. – С.10–17.6. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. – М.: Химия, 1985. – 325с. 6. Знак З.О., Яворский В.Т., Левашова В.Л. Применение водных растворов на основе хингидрона для очистки газов от сероводорода // Тезисы докладов II Всесоюзной конф. "Свойства и применение водорастворимых полимеров". – Ярославль, 1991. – С.195. 7. Знак З.О. Моделювання процесу одержання полімерної сірки внаслідок плазмохімічного перероблення сірковмісних сполук // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 5. – С.44–48. 8. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – Т.2. – М.: Мир, 1983. – 382 с. 9. Знак З.О., Яворский В.Т., Левашова В.Л. Процесс полимеризации хингидрона в щелочной среде // Кинетика и катализ. 1990. – Т.31. – Вып.1. – С.197–202. 10. Знак З.О., Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Кубіт О.П.Дослідження термомеханічних властивостей полімерної сірки, одержаної розкладом натрію тіосульфату. // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – Львів. –2002. – № 447. – С.9–12.