

Висновки. Насичені і ненасичені вуглеводневі компоненти технологічних газів не впливають на очищення газів від сірководню хінгідронним методом. Для запобігання забрудненню довкілля та продукту очищення газів – сірки в промислових процесах потрібно застосовувати або попереднє очищення газів від вуглеводнів або проведення хемосорбції за підвищених температур для запобігання їх конденсації.

1. Яворський В.Т. *Технологія сірки і сульфатної кислоти.*: [підручник для студ. вищ. навч. закл.] / Яворський Віктор. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2010. – 404 с.
2. Сероочистка коксового газа на коксохимических заводах Польши каталитически-содовым методом КАТ-СОД / Р. Цесляр, С. Томаль, Р. Зайдель, В. Ноцонь // *Кокс и химия*. – 2002. – № 2. – С. 18–21.
3. Улавливание химических продуктов коксования. Ч. 2. / [Гребенюк А.Ф., Коробчанский В.И., Власов Г.А., Кауфман С.И.]: [учеб. пособие для студ. высш. уч. зав.]. – Донецк: Восточный издательский дом, 2002. – 228 с.
4. Слюзар А.В., Калимон Я.А., Зозуля Г.І., Кочанська Н.М. Очищення піролізного газу виробництва “Поліолефін” від сірководню хінгідронним методом // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2005. – № 536: *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – С. 186–189.

УДК 661.21

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

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ПЛАЗМОЛІЗУ СІРКОВОДНЮ В КОНДЕНСАТОРІ ЗМІШУВАННЯ НА УТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ

©Яворський В.Т., Знак З.О., Оленич Р.Р., 2011

Досліджено вплив швидкості охолодження продуктів плазмохімічного розкладу сірководню в конденсаторі змішування на вихід полімерної сірки, її дисперсність, ступінь кристалічності та властивості одержаного продукту.

Ключові слова: сірководень, плазмохімічний розклад, полімерна сірка.

The influence of the rate of cooling of the products of the plasma-chemical decomposition of hydrogen sulphide in jet condenser into the yield of polymeric sulphur, its dispersiveness, degree of crystallinity and property of the obtained product is investigated.

Key words: hydrogen sulphide, plasma-chemical decomposition, polymeric sulphur.

Вступ і постановка проблеми. Сірководень належить до багатотоннажних відходів нафтопереробної, коксохімічної та газовидобувної галузей промисловості. Його перероблення за допомогою плазмохімічної дисоціації в надвисокочастотній нерівноважній плазмі дає змогу одержати два цінні продукти: водень та полімерну сірку [1, 2]. Крім того, внаслідок перероблення високотоксичного сірководню зменшується техногенне навантаження на довкілля. Водень становить основу для розвитку найсучаснішої галузі енергетики – водневої. Він є одним з найбільш високо енергетичних і водночас найчистішим в екологічному аспекті паливом.

Полімерна сірка, яка не розчиняється в жодному з відомих розчинників, утворюється за певних режимів загартування і охолодження продуктів плазмолізу сірководню. Вона є одним з найпоширеніших вулканізаторів каучукових композицій, без якого неможливий випуск високоякісних гумовотехнічних виробів, зокрема таких відповідальних, як авіаційні та автомобільні

шини. У зв'язку з цим потреби виробництва шин постійно зростають. Цій модифікації сірки притаманна хороша радіаційна стійкість, що зумовлює можливість її використання для створення радіаційно-захисних матеріалів. Відтак пошук нових економічно, екологічно та соціально обґрунтованих методів отримання полімерної сірки є вельми актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження з плазмохімічного розкладу сірководню, виконані протягом останніх років, дали змогу створити основи сучасної технології одержання водню та сірки [3–6]. Було встановлено головні енергетичні показники процесу, досліджено процеси, що відбуваються в закручених потоках плазми, та з'ясовано вплив додатків різної природи, що містяться в сірководневих газах на утворення полімерної сірки. Однак під час досліджень переважно використовували конденсатор поверхневого типу, в якому конденсацію продуктів плазмолізу сірководню здійснювали через поверхню теплообміну. Це істотно обмежувало можливість регулювання швидкості охолодження продуктів плазмолізу, а відтак і контролювати перебіг процесу полімеризації парів сірки як продуктів розкладу сірководню. Окрім того, завдяки нестационарності процесу теплообміну конденсований продукт – сірка, утворювався у вигляді як рідкої, так і твердої фаз. Утворення останньої навіть у незначних кількостях істотно погіршувало виведення продукту із конденсатора, що, своєю чергою, спричиняло подальше зменшення виходу цільового продукту.

Мета роботи полягала у встановленні впливу швидкості охолодження продуктів плазмохімічного розкладу сірководню в конденсаторі змішування на утворення полімерної сірки, її характеристики та властивості.

Виклад основного матеріалу. Дослідження процесу одержання полімерної сірки виконували на лабораторній плазмохімічній установці з номінальною потужністю 2 кВт, в якій для охолодження та конденсації продуктів плазмолізу сірководню використовували конденсатор змішування.

Дослідження виконували за потужності НВЧ-випромінювання у межах 1,2–2,0 кВт і витрати сірководню 0,015–0,1 дм³/с.

Протягом досліду визначали температуру парогазової суміші на вході у теплообмінник-конденсатор та газу на виході з нього, а також води в охолоджувальних контурах установки. За зміною температури парогазового потоку (цю температуру прийнято вважати середньомасовою для середовища) на вході ($T_{вх}$) в теплообмінник-конденсатор та виході з нього ($T_{вих}$) (зазвичай ця температура дорівнювала температурі охолоджувального середовища) протягом часу перебування газу в конденсаторі визначали швидкість охолодження продуктів плазмолізу сірководню

$$v_{охол} = \frac{T_{вх} - T_{вих}}{\frac{V_{вільн}}{U}} \text{ К/с,}$$

де $V_{вільн}$ – вільний об'єм у теплообміннику-конденсаторі; U – об'ємна витрата газової суміші.

Одержаний продукт досліджували на вміст полімерної складової стандартним методом (ТУ 113-23-01-7-87) за відносною зміною маси зразка після екстракції ромбічної модифікації сірки толуолом за температури 80 °С протягом 15 хв, а також термомеханічним (пенетраційним) (із застосуванням консистометра Геплера), рентгенофазовим (РФА) (дифрактометр ДРОН-2,0 із мідним анодом), диференційно-термічним (ДТА) (дериватограф "System F.Paulik, J.Paulik, J.Erdey Q-1500D" в динамічному режимі в статичній повітряній атмосфері в інтервалі температур 293–423 К методами та ситовим аналізом. Ступінь кристалічності визначали методом Метьюза за відношенням площ кристалічної фази до сумарної площі кристалічної та аморфної фаз. Спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) знімали на радіоспектрометрах ESR-220 і АЭ-4700 в діапазоні 0–7000 Гс.

Встановлено, що, як і очікували, збільшення швидкості охолодження паро-газової суміші, що утворювалась внаслідок плазмолізу сірководню, приводить до збільшення вмісту полімерної

складової у продукті. Необхідно відзначити, що цей показник є інтегральним, тобто визначеним після закінчення підготовчих операцій (витримування в маточному розчині, фільтрування, сушіння). Вміст полімерної складової у шойно одержаному продукті визначити неможливо, оскільки для аналізу необхідно відібрати наважку продукту з певним фракційним складом, а одержаний продукт є пластичним й подрібненню не піддається.

Установлено, що із збільшенням швидкості охолодження продуктів плазмолізу сірководню зростає вміст полімерної складової в одержаному продукті (рис. 1), що загалом підтверджувало раніше виявлені закономірності для конденсаторів поверхневого типу. За швидкостей охолодження понад 80 К/с вміст полімерної сірки зростає незначно.

Одночасно зростала дисперсність одержаного продукту. Так частка фракції (0,1±0,25) мм збільшувалась від 17–20 до 60–65 % (рис. 2). Це можна пояснити інтенсивнішим «загартуванням» продуктів плазмолізу, зокрема сірки, яке полягає в структуруванні макромолекул полімерної сірки. Цей висновок підтверджується даними рентгенофазового аналізу (РФА), згідно з якими ступінь кристалічності продуктів, розрахований за методом Метьюза, зростає із збільшенням швидкості охолодження. Так, наприклад, збільшення швидкості охолодження від 25 до 110 К/с призводить до збільшення ступеня кристалічності від (25±5) до (75±5) % (рис. 3). Рефлекси полімерної сірки, одержаної за швидкостей охолодження близько 25 К/с, практично завуальовані дуже інтенсивними піками ромбічної сірки (рис. 4). Однак за наявними рефлексами можна зробити висновок про те, що полімерна сірка належить до μ-модифікації, яка є нестабільною в часі й з часом реверсує до ромбічної модифікації.

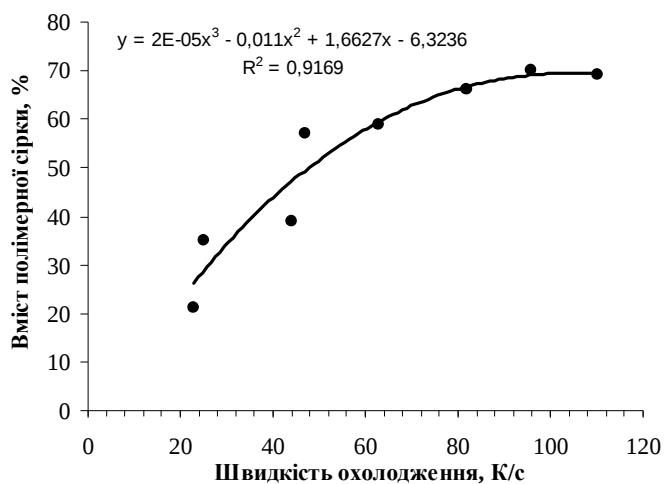


Рис. 1. Залежність вмісту полімерної сірки у продукті залежно від швидкості охолодження парогазової суміші в конденсаторі змішування дистильованою водою

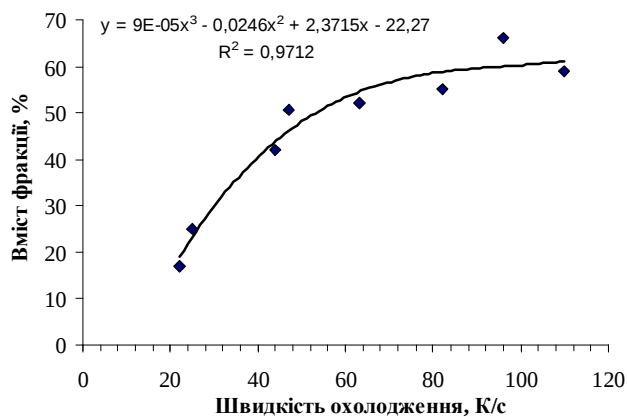


Рис. 2. Залежність вмісту фракції полімерної сірки (0,1±0,2) мм у продукті залежно від швидкості охолодження парогазової суміші в конденсаторі змішування дистильованою водою

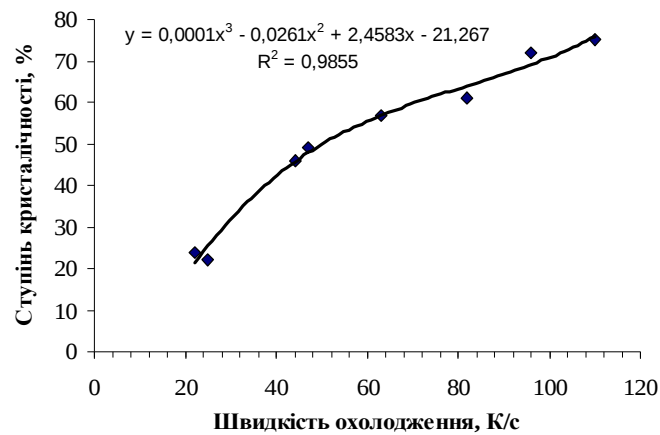


Рис. 3. Залежність ступеня кристалічності продукту залежно від швидкості охолодження парогазової суміші в конденсаторі змішування дистильованою водою

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, особливо з урахуванням того, що сірка є поганим теплопровідником. Відтак теплота перекристалізації витрачається на руйнування зв'язків у макромолекулі полімерної сірки – відбувається її реверсія. Те, що одержаний продукт спочатку містив значну кількість полімерної складової свідчить про те, що він після утворення був пластичним, легко агломерувався. Однак, як зазначалось, унаслідок перекристалізації за несприятливих умов, полімер деструктує.

На дифрактограмі продукту, одержаного за середньої швидкості охолодження 96 К/с, чітко видно рефлекси, притаманні полімерній сірці (рис. 5), яка належить до ω -модифікації полімерної сірки, яка, на відміну від μ -модифікації, є порівняно стабільною. Стабільність цієї модифікації зумовлена високою кристалічністю – близько 70 %, тобто більшою упорядкованістю структури.

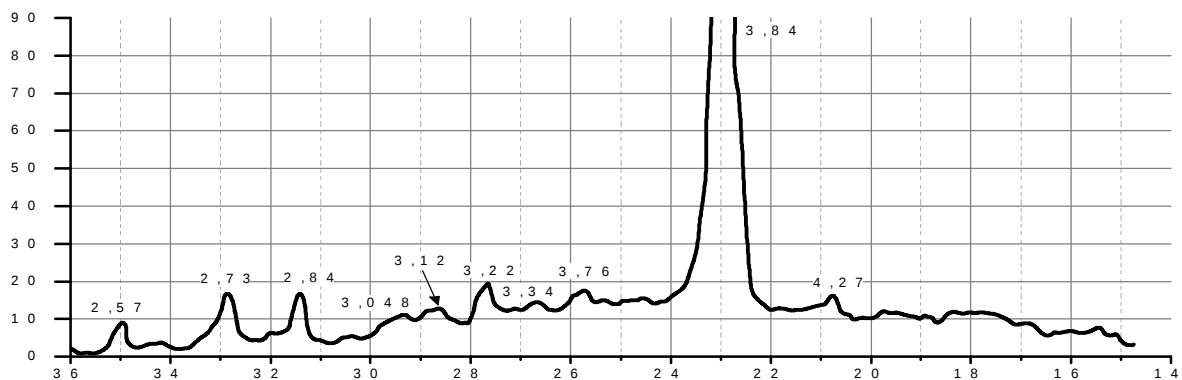


Рис. 4. Дифрактограма продукту, одержаного в конденсаторі змішування за середньої швидкості охолодження 25 К/с

На підставі одержаних результатів дійшли висновку, що стабільніша полімерна сірка характеризується меншою мольною масою, тобто вона є термодинамічно стабільнішою.

Ці висновки підтверджено методами ДТА та термомеханічного аналізу. Наприклад, у продуктів, одержаних за більших швидкостей охолодження продуктів плазмолізу сірководню, точки екстремуму (мінімуму), що відповідають дефрагментації макромолекул, зміщені в область вищих температур (рис. 6, крива 1) – відтак їх стабільність є вищою.

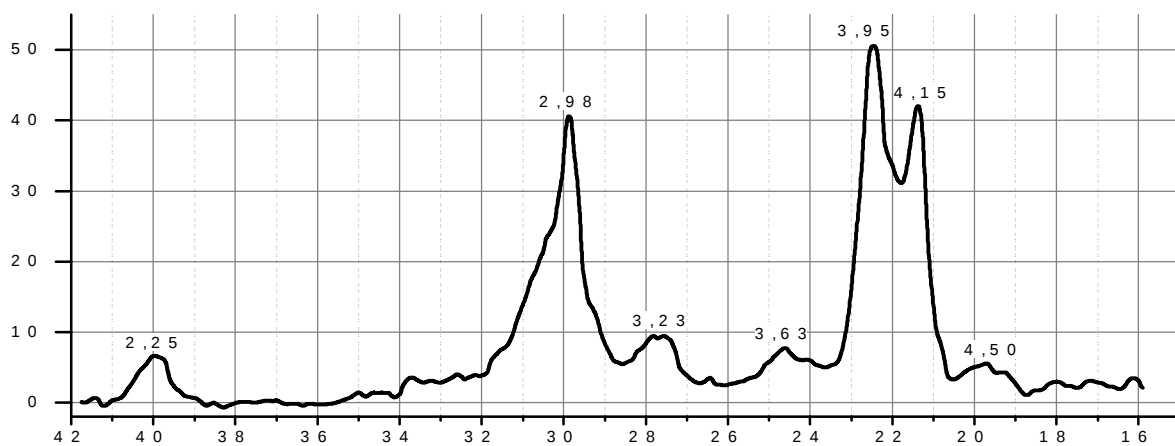


Рис. 5. Дифрактограма продукту, одержаного в конденсаторі змішування за середньої швидкості охолодження 96 K/c

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, що узгоджується із даними рентгенофазового та ситового аналізу.

Однак, усі одержані зразки полімерної сірки характеризуються порівняно незначною стабільністю в часі, хоча стабільність продуктів із вищою кристалічністю є більшою. Так, швидкість

реверсії продуктів, одержаних за швидкостей охолодження 25 і 96 K/c, дорівнює відповідно близько 7 і 5 % за тиждень. Це можна пояснити відсутністю в системі речовин, які можуть мати значення ефективних стабілізаторів полімерної сірки.

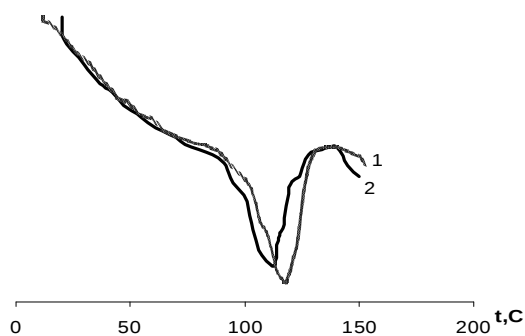
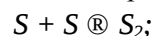


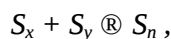
Рис. 6. Криві ДТА продуктів, одержаних за різних швидкостей охолодження продуктів плазмолізу сірководню: швидкість охолодження, K/c: 1 – 96; 2 – 25

Унаслідок контакту з охолоджувальним середовищем відбувається швидке загартування дисперсних частинок та конденсація пароподібних продуктів плазмолізу сірководню. Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) встановлено, що продукти конденсації характеризуються парамагнітними властивостями. Це означає, що до їх складу входять вільні радикали. Форма спектра ЕПР свідчить про відносну локалізацію неспарених електронів

у макромолекулах, а відтак і переважно радикальний механізм полімеризації сірки. Враховуючи можливий механізм полімеризації сірки, який можна зобразити системою рівнянь



.....



у кожному з яких бере участь атомарна сірка, що має властивості бірадикалу, можна стверджувати, що неспарені електрони локалізовані на кінцевих атомах сірки в фрагментах макромолекул. За високої концентрації первинних радикалів ріст макромолекули відбувається швидко, що перешкоджає їх перетворенню з ланцюгових структур у циклічні, оскільки важливе значення на цьому етапі має стеричний фактор. Однак, наявність неспарених електронів на кінцевих атомах сірки спричиняє рекомбінацію макромолекул з утворенням наддовгих макромолекул, які також належать до бірадикалів (цей процес також можна описати наведеним вище рівнянням). Через наявність локалізованих неспарених електронів такі макромолекули є

термодинамічно нестійкими, а тому з часом деструктують, що, в підсумку, призводить до їх реверсії до ромбічної сірки. Відтак полімерна сірка, одержана у водному середовищі без наявності в ньому речовин-стабілізаторів, характеризується невисокою термостабільністю – не більше ніж 30 %. Такі значення термостабільності не відповідають сучасним вимогам таких потужних споживачів полімерної сірки, як шинні заводи, оскільки значна частина полімерної сірки піддаватиметься термодеструкції за температур, нижчих, ніж температура активації канчуків, зокрема, СКД.

Висновки. Збільшення швидкості охолодження продуктів плазмохімічного розкладу в конденсаторі змішування сприяє зростанню вмісту полімерної сірки в одержаному конденсованому продукті. Із збільшенням виходу полімерної сірки зменшується її середня молекулярна маса й зростає кристалічність, що позитивно впливає на стабільність продукту.

Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення експлуатаційних характеристик одержаних зразків полімерної сірки.

1. Русанов В.Д., Тульский М.Н. Плазменно-мембранная технология переработки сероводородсодержащего газа // Критические технологии. Мембраны. – М.: ВИНТИ, 1999. – № 2. – С. 7–12. 2. Пат. на винахід № 75262. Спосіб одержання водню і сірки / В.Т. Яворський, З.О. Знак, Р.Р. Оленіч, Л.В. Савчук, А.Б. Гелеш (Україна). МКІ С 01В17/12; Опубл. 15.03. 2006. Бюл. № 3. – 3 с. 3. Пат. № 43216 А .Україна. Спосіб отримання полімерної сірки / В.Т. Яворський, З.О. Знак, А.Б. Гелеш (Україна). МКІ С 01В17/12; Опубл.15.11.2001 р.; Бюл. № 10. – 2 с. 4. Животов В.К., Каменский В.А., Русанов В.Д., Федотов Н.Г. Изомеризация кластеров серы в газовой фазе при изменении давления и температуры, а также под воздействием электрического разряда // Химическая физика. – 2001. – Т. 20, № 2. – С. 64–69. 5. Знак З.О., Яворський В.Т. Одержання полімерної сірки і водню плазмохімічним методом на дослідно-промисловій установці // Наукові вісті Національного технічного університету “КПІ”. – 2006. – № 2 (46). – С. 128–132. 6. Знак З.О., Яворський В.Т., Оленіч Р.Р. Одержання полімерної сірки при охолодженні продуктів плазмохімічного розкладу сірководню в поверхневому конденсаторі // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 66–68.