**Знак Зеновій Орестович. Теоретичні основи і технології полімерної сірки із сірководню та продуктів його утилізації : Дис... д-ра наук: 05.17.01 – 2007**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Знак З.О.** Теоретичні основи і технології полімерної сірки із сірководню та продуктів його утилізації. – Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2007.  У дисертації наведено результати досліджень, спрямованих на розроблення теоретичних основ і технологій полімерної сірки на принципово нових засадах – полімеризацією атомарної Сірки. Обгрунтовано і розроблено методи одержання атомарної сірки плазмолізом сірководню і кислотним розкладом кисневмісних сполук сірки, в яких вона перебуває у проміжному ступені окиснення. Визначено оптимальні умови полімеризації атомарної сірки, одержаної вказаними методами. Установлено фізико-хімічні та комерційні властивості отриманих продуктів. Результати лабораторних досліджень плазмохімічного методу апробовано на дослідно-промисловій установці. На основі теоретичних і експериментальних досліджень запропоновано і розроблено технологічні схеми виробництва полімерної сірки та встановлені оптимальні технологічні режими.  Виконані узагальнені техніко-економічні розрахунки переконливо свідчать про економічність розроблених технологій полімерної сірки. | |
| |  | | --- | | 1. Вирішена науково-технічна проблема, яка має важливе народногосподарське значення – вперше розроблено теоретичні основи і технології стабілізованої полімерної сірки плазмолізом сірководню та кислотним розкладом розчинів натрію тіосульфату як продукту первинного перероблення сірководню.  2. Полімерна сірка має ряд специфічних, дуже важливих властивостей, тому її застосування сприяє технічному прогресу у виробництвах, які є її споживачами, різко підвищує якість продукції. Світове виробництво цього виду сірки постійно зростає, однак не повністю задовольняє попит на неї. В Україні та країнах СНД виробництво цього продукту відсутнє.  3. Існуючим методам виробництва полімерної сірки притаманні істотні недоліки технологічного, економічного і екологічного плану, які є причиною її високої собівартості та дефіцитності. Вони зумовлені тим, що полімеризації піддають термічно оброблену цикло-октасірку, яка є найстабільнішою модифікацією сірки. Тому досягти істотного поліпшення техніко-економічних показників виробництва полімерної сірки без зміни технологічних засад процесу принципово не можливо.  4. Принципово новим шляхом для досягнення істотного науково-технічного прогресу в технології полімерної сірки є перехід на полімеризацію атомарної Сірки, яка є бірадикалом, має високу здатність до полімеризації, що забезпечить високі ступінь полімеризації і термостабільність продукту. Передумовою для реалізації запропонованого нового підходу є генерування атомарної Сірки.  5. Генерування атомарної Сірки із дешевої і доступної грудкової сірки є надзвичайно високоенерговитратним процесом, який технологічно і апаратурно здійснити дуже важко. Найдоцільнішими вихідними речовинами для її одержання є сірководень і кисеньвмісні сполуки сірки, в яких вона перебуває в проміжному ступені окиснення, зокрема, натрію тіосульфат.  6. Одержання атомарної Сірки термічним розкладом сірководню принципово можливе, але технологічно і апаратурно його реалізувати важко через інтенсивну водневу та сірчану корозії. Найдоцільнішим методом атомізації сірководню є застосування надвисокочастотного електромагнітного поля (плазмохімічний метод), в якому його енергія безпосередньо перетворюється в хімічну.  7. Оптимальними умовами атомізації сірководню в плазмохімічному реакторі є: лінійна швидкість газу, який вводиться в реактор тангенційно, – 0,44±0,03 м/с, тиск – 0,1 МПа; при цьому ступінь розкладу дорівнює 90…94 %, а питомі енерговитрати не перевищують 160 кДж/моль.  8. Одержання полімерної сірки, що відповідає вимогам ТУ, не залежно від складу сірководневого газу, досягається за ступеня розкладу H2S не нижче 90 % та швидкості охолодження продуктів плазмолізу не менше 80 К/с. Вуглеводні (оптимальний вміст за С1= 3…6 % об.), які містяться у сірководневих технологічних газах, у плазмі радикалізуються, внаслідок чого є ефективними стабілізаторами полімерної сірки. При отриманні полімерної сірки із чистого сірководню активними стабілізаторами є хінгідрон та його олігомери, які необхідно вводити до складу охолоджувального середовища; за рН 8,6…8,8 вони утворюють аніон-радикали, що стабілізують полімер.  9. Запропоновані та розроблені два варіанти технологічного процесу одержання полімерної сірки та водню як супутнього продукту плазмохімічним методом, які відрізняються апаратурним оформленням стадії конденсації, дають змогу переробляти чистий сірководень (І-й варіант: схема з конденсатором змішування) та сірководневі гази, що містять вуглеводні (ІІ-й варіант: схема з поверхневим конденсатором). Собівартість продукту, одержаного за першим варіантом, дорівнюватиме ~3000 грн/т (600 у.о./т), за другим – 3300 (660 у.о./т) за ціни імпортного – 1500…2000 у.о./т.  10.Кислотний розклад Na2S2O3 за участю HCl або HNO3 (C 7,2 н) з утворенням полімерної сірки є складним, багатостадійним процесом, що відбувається за механізмом кислотно-основного каталізу і охоплює стадії протонізації тіосульфат-іонів, утворення нижчих політіонових і моносульфонових кислот та їх руйнування з виділенням переважно атомарної Сірки, яка рекомбінує з утворенням макромолекул. За концентрації HNO3 понад 7,2 н зазначений процес переважно відбувається за окисно-відновним механізмом.  11.Оптимальними умовами одержання полімерної сірки (~ 60 %-ої) взаємодією Na2S2O3 з HCl є: концентрації Na2S2O3 і HCl – відповідно 350…400 кг/м3 і 35,5 %; вміст ПАР (синтанол) в охолоджувальному середовищі – 0,005 %; температура – 311…315 К; інтенсивність перемішування, що відповідає Reпр= 5000…6000; витримування продукту в маточному розчині протягом 24…28 год.; температура сушіння продукту з максимально допустимою вологістю 30…33 % – 311…315 К.  Одержання полімерної сірки (90…92 %-ої) у середовищі HNO3 відбувається за таких визначальних оптимальних умов: концентрації Na2S2O3 і HNO3 – відповідно ~ 220 кг/м3 і 54…56 %; температура – 314…322 К.  12.Хінгідрон як компонент викидних тіосульфатних розчинів сприяє збільшенню виходу полімерної сірки та її термостабільності. Наявність натрію тіоціанату у промислових викидах призводить до перебігу побічних процесів, внаслідок чого вихід продукту та вміст полімерної складової в ньому зменшуються, а зольність – різко зростає, значно перевищуючи регламентовану. Тому промислові тіосульфатні розчини необхідно очищувати методом викристалізовування.  13.Взаємодія сірки (IV) оксиду з водним розчином Na2S2O3 відбувається у кінетичній області (Еа= 85000 кДж/моль) через стадію утворення політіонатів, що розкладаються з виділенням переважно ромбічної сірки.  14.Запропоновані та розроблені два варіанти технологічного процесу одержання полімерної сірки розкладом Na2S2O3нітратною (І-й варіант) та хлоридною (ІІ-й варіант) кислотами дають змогу утилізувати викидні розчини натрію тіосульфату з одержанням продукту, що містить відповідно 90…92 та ~60 % полімеру. Собівартість продукту, одержаного за І-м варіантом, дорівнюватиме близько 3060 грн/т (610 у.о./т), за ІІ-м – 2720 (550.  15.Полімерна сірка, отримана як плазмолізом сірководню, так і кислотним розкладом натрію тіосульфату, на відміну від ромбічної, не вицвітає на поверхню вулканізатів, забезпечуючи при цьому їх вищу (у середньому в 1,5…2 рази) еластичність. Інтегральний коефіцієнт послаблення g-випромінювання для продуктів кислотного розкладу викидних розчинів коксохімічних виробництв є вдвічі вищим, ніж для ромбічної. | |