

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

УДК 546.22:546.33-36

МАЛЬОВАНІЙ МИРОСЛАВ СТЕПАНОВИЧ

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ АВТОКАТАЛІТИЧНОГО
РОЗЧИНЕННЯ СІРКИ ТА РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ
ПОЛІСУЛЬФІДІВ НАТРІЮ

- 05.17.08. - процеси, машини та апарати хімічних
і нафтопереробних виробництв
- 05.17.01. - технологія неорганічних речовин

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів - 1997



00753716 (Т)

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано у ВАТ "Інститут Гірничо-Хімічної Промисловості" (м.Львів) та на кафедрі "Хімічна інженерія і промислова екологія" Державного університету "Львівська політехніка"

Науковий консультант - доктор технічних наук, професор
Гумницький Я.М.

Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор
Пляцук Л.Д.

- доктор технічних наук, професор
Яворський В.Т.

- доктор технічних наук, професор
Остапчук М.В.

Провідна установа - Харківський державний технічний університет

Захист відбудеться "13" червня 1997 р. о 15⁰⁰
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08 у
Державному університеті "Львівська політехніка" за
адресою: 290646, Львів-13, пл.Св.Юра 3/4, корп.8,
ауд.339.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній
бібліотеці Державного університету "Львівська політехні-
ка" (вул.Професорська, 1).

Автореферат розіслано "13" травня 1997 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08

доктор хімічних наук, професор *Семенов* - В.М.Жизневський

AB 37.802

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми: Розчини полісульфіду натрію знаходять широке застосування у багатьох галузях народного господарства. Широкомасштабне використання цих розчинів стримується відсутністю високопродуктивних технологій їх отримання. Існуючі виробництва характеризуються тривалим часом реалізації процесів, підвищеними затратами сировини та енергії, забрудненням навколишнього середовища, неогрунтованим вибором технологічних параметрів. З метою розробки сучасних технологій одержання полісульфідів натрію необхідно встановити та обгрунтувати теоретичні основи основної стадії виробництва - розчинення та екстрагування сірки гідроксидом натрію. Знання особливостей цих процесів послужило основою для розробки технологічних схем та розрахунку апаратурного оформлення, що забезпечує оптимальні умови реалізації процесів. За останній час впроваджено виробництво розчинів полісульфідів натрію на Самарському заводі "Алюміз", Новороздольській науково-виробничій фірмі "Реагент", на стадії впровадження виробництво розчинів полісульфідів натрію на Новополицькому виробничому об'єднанні "Нафтан".

Перспективним є розчинення сірки гідроксидом натрію у геотехнології. При цьому головною метою є досягнення геотехнологічних цілей: розчинення сірчаних корків у навколосвердловинному просторі, створення штучної ізотропної пористості в сірчаних пластах, яка б забезпечила в подальшому успішну реалізацію методу підземної виплавки сірки. Розчини полісульфідів натрію, які при цьому утворюються, після доведення їх якісних показників до рівня регламентованих технічними умовами, можуть з успіхом використовуватись в народному господарстві.

Дисертаційна робота виконувалась згідно плану науково-дослідної роботи кафедри "Хімічна інженерія та промислова екологія" Державного університету "Львівська політехніка" з проблеми "Екологічно чиста енергетика та ресурсозбері-

Львівська політехніка
ДНУ

гаючі технології" у відповідності з науково-технічною програмою Міністерства освіти України (№ держреєстрації 0194U029586). Актуальність роботи підтверджується, також, включенням її в Координаційний план Академії Наук по напрямку "Теоретичні основи хімічної технології" на 1991-1995 рр., код 2.27.3.7.6 (№ держреєстрації 01880049112).

Мета роботи. Створення науково-теоретичних основ процесів автокаталітичного розчинення і екстрагування сірки гідроксидом натрію, розробка, апробація та впровадження у виробництво технологій полісульфіду натрію.

Наукова новизна. Вперше одержано та сформульовано такі результати:

- ◆ теоретично та експериментально досліджено механізм та кінетичні закономірності автокаталітичних процесів розчинення та екстрагування сірки гідроксидом натрію;
- ◆ розроблено методики визначення кінетичних констант та встановлено їх чисельні значення, необхідні для розрахунку реакційної апаратури;
- ◆ досліджено вплив технологічних параметрів (температури, концентрації реагентів, інтенсивності перемішування) на швидкість автокаталітичного розчинення;
- ◆ обґрунтовано механізм утворення фігур розкладу в процесі проходження топохімічних реакцій;
- ◆ теоретично та експериментально досліджено геотехнологічні процеси розчинення та екстрагування сірки за умов кальматування пласта;
- ◆ досліджено вплив продуктів автокаталізу на кінетику автокаталітичного процесу розчинення сірки гідроксидом натрію;
- ◆ розроблено математичні моделі процесів та виконано їх перевірку на адекватність.

Практична цінність роботи:

- ◆ розроблено технологічні схеми процесів одержання полісульфідних розчинів за умов використання різних ви-

дів сировини, які знайшли свої реальні впровадження на ВАТ "Алюміз", НВФ "Реагент", ВО "Нафтан", що підтверджується відповідними актами;

- ◆ впроваджено геотехнологічні процеси підготовки пласта методами "лужної ванни", фільтраційного потоку та відновлення сіркодобувних свердловин за умов їх твердофазного кальматування;
- ◆ на основі теоретичних і експериментальних досліджень видано вихідні дані та технічну документацію на проектування промислових установок, технічні умови на різні види готового продукту;
- ◆ розроблено і впроваджено технології використання розчинів полісульфіду натрію в шкірнопереробній промисловості, для виробництва тіосульфату натрію, колоїдної сірки, мідьвмісних фунгіцидів, акумуляторів, в гідрометалургії, в акумуляторній промисловості І в сільському господарстві, що підтверджено відповідними актами.

Основні положення, які виносяться на захист:

- ◆ механізм та кінетика автокаталітичних процесів розчинення та екстрагування сірки гідроксидом натрію;
- ◆ механізм утворення фігур розкладу в процесі проходження топохімічних реакцій та вплив продуктів автокаталізу на кінетику автокаталітичного розчинення сірки розчином гідроксиду натрію;
- ◆ методики експериментальних досліджень та методики визначення кінетичних коефіцієнтів;
- ◆ математичні моделі процесів розчинення сірки розчином гідроксиду натрію за умов періодичних та безперервних режимів їх реалізації;
- ◆ геотехнологічні процеси розчинення та екстрагування сірки розчином гідроксиду натрію за умов кальматування пласта;
- ◆ технології виробництва полісульфідів натрію із різних видів сировини.

Особистий вклад автора полягає в постановці проблеми, виборі напрямків та організації досліджень процесу одержання полісульфідів натрію, розробці математичних моделей, проведенні експериментів та їх аналізі. Автором взято безпосередню участь у впровадженні технологій, напрацюванні дослідних партій, що підтверджується відповідними актами і протоколами, наведеними в додатку, а також у створенні технічних регламентів на виробництва та технічних умов на продукти виробництв.

У спільних публікаціях особистий вклад автора є основним.

Апробація роботи. Матеріали дисертації обговорювались на конференціях:

1. VII-а Республіканська конференція "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств" (Львів, 1988).

2. Всесоюзна конференція "Новые формы, виды, модификации серы и серной продукции" (Львів, 1988).

3. III-я науково-технічна конференція "Совершенствование технологии кожевенного производства" (Курск, 1989).

4.1 Всесоюзна конференція "Применение серы и серосодержащих отходов в дорожном строительстве" (Львів, 1990).

5. VIII-а Республіканська конференція "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств" (Дніпропетровськ, 1991).

6. Всесоюзна науково-технічна конференція "Интенсивные и безотходные технологии и оборудование" (Волгоград, 1991).

7. Наукова конференція "Стан і перспективи розвитку хімічної науки та промисловості у Західному регіоні України" (Львів, 1994).

8. Наукова конференція "Стан і перспективи розвитку нафтопереробки і нафтохімії в Україні" (Львів, 1994).

9. Наукова конференція "Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейна" (Київ, 1995).

10. Ogólnopolskiy Sympozjum "Chemia siarki - od surowca do odpadów" (Baranów Sandomierski, 1995).

11. IX Міжнародна конференція "Удосконалення процесів та апаратів хімічних, харчових та нафтохімічних виробництв" (Одеса, 1996).

12. International conference of analysis and utilization of oily wastes (Gdansk, 1996).

Публікації результатів роботи. Основний зміст роботи викладено в 60 наукових роботах, в тому числі 39 публікацій основного змісту роботи у фахових журналах (із них 10 одноосібних), 19 тезисів доповідей та 2 авторських свідоцтва.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, списку використаної літератури та додатків.

Матеріали щодо дисертаційної роботи викладено на 367 стр. машинописного тексту, ілюстровано 75 рисунками. У бібліографії наведено 201 літературне джерело, дисертація містить 32 додатки.

Вклад автора у розробку наукових результатів, що виносяться на захист, є основним.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі наведено загальні відомості про полісульфіди натрію, їх основні фізико-хімічні характеристики. Освітлений механізм хімічного розчинення сірки у гідроксиді натрію з утворенням полісульфідів. Наведено дані відносно відомих сфер застосування полісульфідів натрію. Проаналізовано фізико-хімічні властивості сировини, що потенційно може використовуватись для виробництва розчинів полісульфідів натрію. Проведено патентний огляд відомих методів одержання розчинів полісульфідів натрію. У достатній мірі освітлені кінетичні закономірності масообміну в системі тверде тіло-рідина, що супроводжуються хімічною реакцією. Наведено інформацію щодо особливостей

автокаталітичних процесів розчинення. Обґрунтовано цілі і програму досліджень.

Другий розділ присвячений дослідженню процесів утворення полісульфідів натрію. Класифікація процесів одержання розчинів полісульфіду натрію приведена на рис.1.

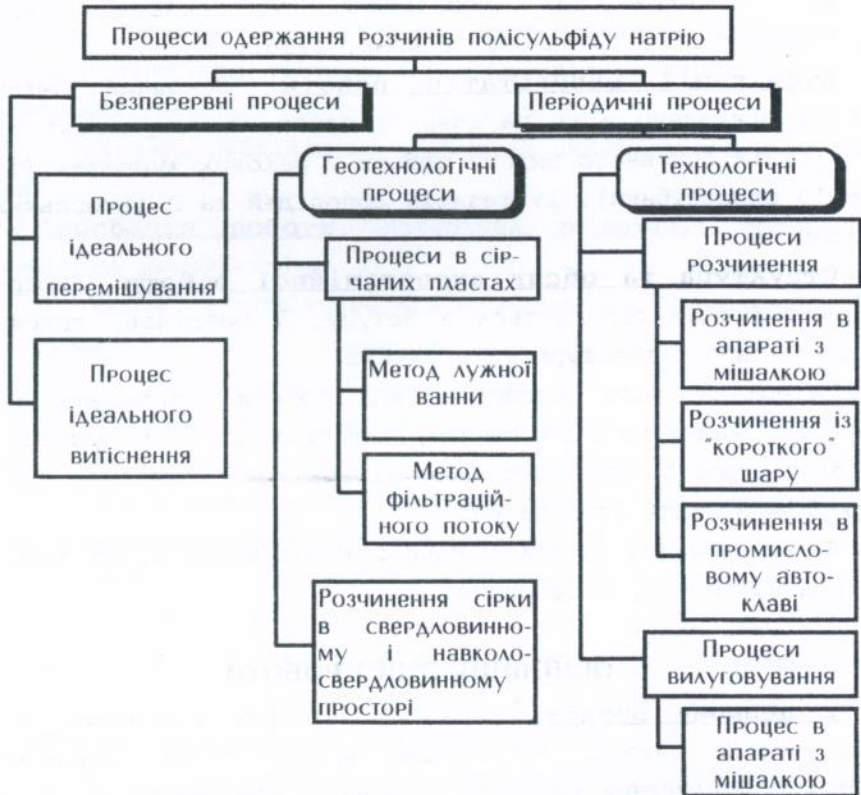


Рис.1. Схема класифікації процесів одержання розчинів полісульфідів натрію.

У розділі описано механізм взаємодії сірки з гідроксидом натрію. На кінетичній кривій (рис.2) виділено 3 періоди, які розділені точками перегину: 1-індукційний період; 2-період розвинутої реакції, 3-період закінчення

реакції з причини повної витрати одного із реагентів. Кінетичними дослідженнями розчинення подрібненої сірки, сірчаних пластин, одержаних за різних режимів кристалізації рідкої сірки, сірчаного ядра у розчинах гідроксиду і сульфиду натрію встановлено, що механізм розчинення сірки розчином гідроксиду натрію автокаталітичний, каталізують розчинення ненасичені за сіркою сульфід-іони.

Концентрація активних центрів автокаталізу визначається за рівнянням

$$C_a = \frac{V_a}{\psi} [\exp(\psi\tau) - 1]; \quad \psi = \frac{1}{\tau_\psi} \quad (1)$$

Використання рівняння (1) як рушійної сили масообміну дало змогу отримати кінетичне рівняння

$$\varphi = (B/\psi + 1) - B\Phi(\tau), \quad (2)$$

де

$$(\tau) = \frac{\exp(\psi\tau)}{\psi} - \tau \quad B = \frac{kV_0 F_n}{3M_n \psi} \quad (3)$$

Дослідження кінетики розчинення сірки у водному розчині гідроксиду натрію проводили в термостатованому

реакторі з мішалкою за температури 298К, 318К, 338К, 351К і 363К. Результати досліджень представлені на рис.2 у вигляді залежності $C_2 = f(\tau)$. Як видно із рис.2., криві мають характерну для автокаталітичних процесів S-подібну форму. Дані щодо перевірки

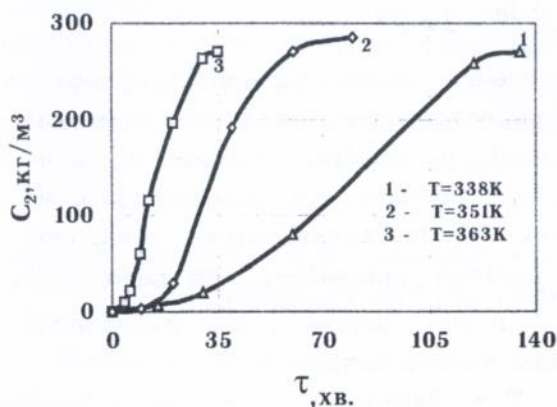


Рис.2. Кінетика розчинення дисперсної сірки розчином гідроксиду натрію в реакторі з мішалкою.

рівняння (2) на адекватність представлені в табл.1.

Таблиця 1.

Перевірка лінеаризації залежності $\Phi(\tau) = f(\varphi)$

Температура, К	Лінійний коефіцієнт регресії, 1/с	Критерій Фішера	Рівень значущості одност.	Критерій Стьюдента	Рівень значущості
298	1.006	331.46	0.999	18.206	0.999
318	2.257	138.11	0.986	11.752	0.999
338	18.25	1979.9	0.998	44.493	0.999
351	41.18	846.22	0.999	29.873	0.999
363	58.1	68.83	0.998	8.296	0.999

Детально досліджений масообмін в процесі розчинення сірки розчином сульфідів натрію, який лімітується хімічною реакцією першого порядку. Кінетичне рівняння для такого процесу має вигляд

$$\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)\Phi(y) = \frac{kF_n \beta \varepsilon^2 S_2 \tau}{3M_n}, \quad (4)$$

$$\text{де } (y) = -\frac{1}{6} \ln \frac{(1+y)^2}{1-y+y^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \arctg \frac{2y-1}{\sqrt{3}};$$

$$y = \varphi/\varepsilon; \quad \frac{M_n}{S_2 V} = \beta; \quad \frac{C_{In}}{\beta} - 1 = \varepsilon^3. \quad (5)$$

Експерименти з розчинення сірки розчином сульфідів натрію проводились в термостатованому реакторі з мішалкою, експериментальні дані у вигляді залежності концентрації розчиненої сірки у розчині від часу показано на рис.3. Перевірка рівняння (4) на адекватність показала, що між τ і $\Phi(y)$ існує лінійна залежність. Це дало змогу використати коефіцієнти лінійної регресії для визначення констант реакції, значення яких склали:

$$k_{p1} = 1,497 \cdot 10^{-4} \text{ м/с, } T = 298\text{К};$$

$$k_{p2} = 5,306 \cdot 10^{-4} \text{ м/с, } T = 318\text{К};$$

$$k_{p3} = 10,07 \cdot 10^{-4} \text{ м/с, } T = 338\text{К}.$$

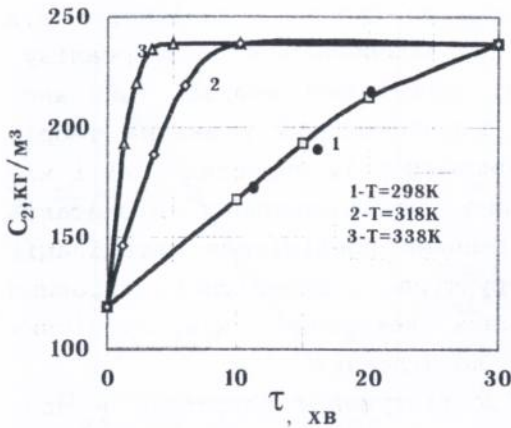


Рис.3. Кінетика розчинення сірки розчином сульфиду натрію при кутовій швидкості мішалки 20 (криві 1,2,3) і 40 (•) 1/с.

(суміш сульфідів і гідросульфідів натрію). Встановлено кінетичні залежності, які можна використати для прогнозування реальних промислових процесів.

У ході досліджень щодо визначення впливу добавок сірколужного розчину на швидкість процесу розчинення сірки гідроксидом натрію встановлено кінетичні залежності такого процесу. Дослідженнями встановлено, що добавка сірколужного розчину, з яким у систему вноситься певна кількість центрів автокаталізу, значно інтенсифікує процес. В результаті досліджень одержано рівняння, за яким можна визначати залежність часу повного розчинення сірки T від α (α - відношення маси сірки, що вноситься з сірколужною добавкою до маси сірки, яка підлягає розчиненню)

$$T = 20,50049 - 87,46311\alpha + 246,3374\alpha^2. \quad (6)$$

Рівняння (6) можна використовувати для розрахунків реальних процесів розчинення.

У другому розділі також розглянуто механізм розчинення сірки розчином гідроксиду натрію, ускладнений зростаючим

Лінійність залежності між τ і $\Phi(y)$, а також автотемельність процесу у відношенні до гідродинамічної обстановки (рис.3) підтверджують, що процес лімітується швидкістю хімічної реакції.

Проведено також дослідження кінетичних особливостей розчинення сірки в промислових відходах промивки газів від сірководню

дифузійним опором. Показано, що процес в залежності від внутрішньої структури тіл, що розчиняються, може реалізуватись за умови лімітуючої внутрішньої дифузії (для аналітичного опису придатні загальновідомі рівняння теорії вилуговування цільового компоненту із пористих тіл) і хімічної реакції (процес описується рівняннями автокаталітичного розчинення з уведеннями коефіцієнта екранізації поверхні). Внутрішня структура сірковмісної сировини оцінена з використанням даних електронно - мікроскопічних та фото-сидементографічних досліджень.

У третьому розділі досліджувався масообмін в процесі розчинення дисперсної сірки розчином гідроксиду натрію. Для умов процесу ідеального перемішування у разі періодичного процесу розроблена математична модель, у відповідності з якою рушійною силою процесу виступає добуток концентрації сірки в розчині C_{2n} і концентрації реагенту C_{1n} . Як і для всіх процесів автокаталізу, що описуються топохімією, теорія процесу ґрунтується на допущенні, що в початковий момент часу в системі існує певна кількість готових центрів автокаталізу (в даному випадку - вільних молекул сірки).

Кінетичне рівняння має вигляд

$$P_1 + \frac{1}{a_1^2} \Phi(x_1) - \frac{1}{a_2^2} \Phi(x_2) = k^* (\tau - \tau_n) (a_1^3 - a_2^3); \quad (7)$$

$$\text{де } a_1^3 = 1 + \frac{C_{2n} V}{M_n}; \quad a_2^3 = 1 - \frac{C_{1n} V}{M_n S}; \quad k^* = k \frac{2S}{\rho d_n} \left(\frac{M_n}{V} \right)^2;$$

$${}_2(x) = -\frac{1}{a^2} \left[\frac{1}{6} \ln \frac{(1-x)^2}{x^2+x+1} - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{x\sqrt{3}}{2+y} \right]; \quad x_1 = \varphi/a_1; \quad x_2 = \varphi/a_2;$$

$$\frac{1}{a_1^2} \Phi(x_{1n}) - \frac{1}{a_2^2} \Phi(x_{2n}) = -P \quad (8)$$

Рівняння (7) перевірено на адекватність з використанням експериментальних даних, описаних у розділі 2. Перевірка підтвердила адекватність математичної моделі ре-

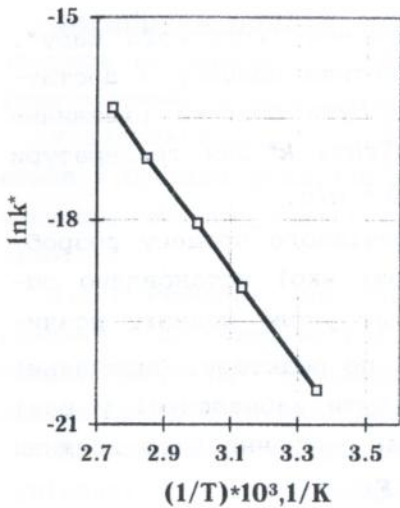


Рис.4. Залежність між $\ln k$ і $1/T$.
кінетикою хімічних реакцій.

Для безперервного процесу розчинення сірки в умовах ідеального перемішування розроблено математичну модель, на основі аналізу якої встановлено вираз для обчислення максимально можливої концентрації сірки в розчині C_{2max} , а також максимальної продуктивності M_{max}

$$C_{2max} = \frac{2}{3} \cdot \frac{C_{1n}}{S}; \quad M_{max} = \frac{8}{27} \frac{kVC_{1n}^3}{\rho d_n S^2}. \quad (9)$$

Математична модель перевірялась на адекватність реальному процесу постановкою модельного експерименту. В результаті встановлено, що розрахункове значення часу розчинення частинки сірки для умов експерименту складало 16616с, а визначений експериментально час перебування рідини в апараті складав 15927с, що підтверджує адекватність математичної моделі реальному процесу і дає змогу використовувати рівняння (9) для розрахунків реальних процесів.

Проводились дослідження масообміну в процесі фільтра-

альному процесу, що дало змогу використовувати значення лінійних коефіцієнтів регресії для розрахунку кінетичних констант k^* , залежність яких від $1/T$ (T - абсолютна температура реалізації процесу, К) у вигляді $\ln k^* = f(1/T)$ побудовано на рис.4. Як видно із рис.4, між $\ln k^*$ і $1/T$ існує лінійна залежність, що свідчить про те, що у всьому досліджуваному температурному інтервалі, процес лімітується

ції через шар твердої сірки в умовах "короткого шару". Дослідженнями встановлено, що кінетика процесу з достатньою ступінню достовірності може бути описана рівнянням (7). Значення кінетичного коефіцієнта k^* для температури 338K при цьому склало $k^* = 8,541 \cdot 10^{-4}$ м/с.

Для умов безперервного протитечійного процесу розроблено математичну модель, на основі якої встановлено оптимальний час τ_{on} , який відповідає умові повного розчинення сірки за час проходження її по реактору. Оптимальні умови реалізації процесу можуть бути забезпечені у разі об'єму реактора V_{on} , що відповідає значенню його довжини L (при площі поперечного січення F)

$$V_{on} = \tau_{on} \left(\frac{m}{\rho} + W \right) ; \quad L \geq \frac{\tau_{on}}{F} \left(\frac{m}{\rho} + W \right) . \quad (10)$$

Рівняння (10), як і рівняння (9) можуть бути використані для розрахунку реальних промислових процесів.

У розділі 3 розглянуто також масообмін в умовах обтікання кулеподібних частинок сірки розчином гідроксиду натрію (моделювання процесу в промисловому автоклаві).

В результаті аналізу механізму процесу, одержано рівняння для визначення часу повного розчинення частинки діаметром d_n , а також необхідної висоти автоклава H

$$T_p = \frac{\rho d_n}{2kC_{1n}C_{2n}} ; \quad H = \frac{d_n^3 \rho_r g (\rho_r - \rho_l)}{108kC_{1n}C_{2n}\mu_l} . \quad (11)$$

Одержані аналітичні залежності підтверджено даними експериментальних досліджень з розчинення кулеподібних закріплених частинок сірки за параметрами, що відповідають умовам реалізації процесу в промисловому автоклаві. Це підтверджує адекватність одержаних залежностей реальному процесу і дає можливість використовувати ці залежності для розрахунку промислових технологій.

Четвертий розділ присвячено дослідженню масообміну за умов розчинення плоских стінок (методи взаємодії для умов підземного вилуговування сірки).

У відповідності з практичними випадками, що зустрічаються в процесі реалізації геотехнологічних процесів розчинення, досліджувались такі системи розчинник - тверде тіло:

1. Розчинення плоскої поверхні сірки за допомогою розчину гідроксиду натрію в умовах природної конвекції і потоку реагенту (випадок відповідає умовам розчинення пласта методом "лужної ванни" і "фільтраційного потоку").

2. Розчинення за допомогою розчину гідроксиду натрію тупікової труби і циліндричного каналу, утворених закристалізованою сіркою (випадок відповідає умовам відновлення заплавлених свердловин).

Для першої системи розроблено математичні моделі процесу для обох зазначених раніше умов розчинення пласта. Для умови розчинення сірки в пласті за методом "лужної ванни" встановлено вираз для визначення середньої концентрації сірки в півці \bar{C}

$$\bar{C} = \frac{2V_0 k \tau \gamma}{\psi \delta} [\exp(\psi \tau) - 1]. \quad (12)$$

Рівняння (12) перевірено на адекватність з використанням експериментальних даних з розчинення сірчаної поверхні нерухомою плівкою розчину гідроксиду натрію.

Технологія "лужної ванни" успішно випробувана в природних умовах на Загайпільському сірчаному родовищі на установці (рис.5) яка включала систему свердловин, (закачка - центральна і 6 розмічених колом свердловин гідророзвантаження), систему закачування (місткості приготування розчину і насос високого тиску) і систему збору продукційних розчинів. Дослідження проводили за температури 293К згідно з наступною методикою. Через центральну свердловину в пласт нагнітався 27% -ний розчин гідроксиду

натрію до появи луку на виливів (свердловина 210а), після

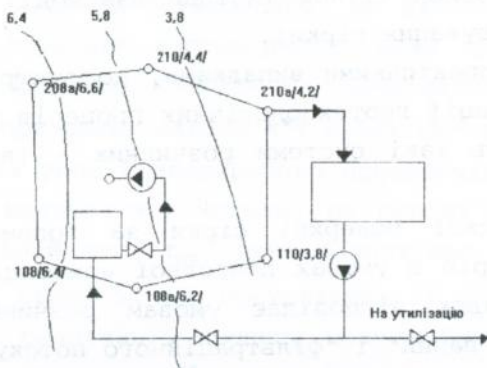


Рис.5. Схема дослідної установки (масштаб 1:500). 208а/6,6 - номер свердловини і потужність пласту сірки, 6,4 - лінії ізопотужностей сірковмісних вапняків.

чого реагент певний час витримувався у пласті. В середньому втраати напору на нагнітання складали 6 м/год, тиск нагнітання 0,5-0,8 МПа. Період витримки розчинів у пласті складав 2, 4 і 5 діб.

Для розчинення пласта фільтраційним потоком розроблена математична модель процесу, процес випробувано на Загайпільському сірчаному родовищі. Апробація методу розчинення сірки фільтраційним потоком здійснювалась при нагнітанні в пласт, де попередньо проводили масовану кислотну обробку, а опісля прогрівали теплоносієм до температури 363К - 373К, розчину гідроксиду натрію 25-27%-ної концентрації з одержанням продукційного розчину на свердловинах гідророзвантаження.

Досліджувалось також розчинення сірчаних корків, які утворюються в процесі кристалізації сірки у свердловинах за час технологічних збоїв методу ПВС. Досліджувались два випадки утворення сірчаних корків, які відповідають реальним умовам:

- ◆ тупікова труба (тип 1);
- ◆ навколосвердловинний простір (тип 2).

У випадку розчинення сірки з торця тупікової труби розроблено два варіанти математичного опису процесу розчинення, заснованого на використанні допущень, на основі яких одержано кінетичні рівняння (3) і (7).

1 варіант

$$C_2 = \frac{V_0 k F}{\psi V} \Phi(\tau) - \frac{V_0 k F}{\psi^2 V}. \quad (13)$$

2 варіант

$$\frac{h}{h_1} = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2}\right) A \tau\right]}{1 + \frac{h_1}{h_2} \exp\left[-\left(\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2}\right) A \tau\right]}, \quad (14)$$

де $\Phi(\tau)$ - визначається із формули (2),

$$A = \frac{k C_{1n} C_{2n}}{\rho_c}; \quad \frac{C_{1n} V}{\rho_c F S} = h_1; \quad \frac{C_{2n}}{\rho_c F} = h_2. \quad (15)$$

Для випадку розчинення сірки із навколосвердловинного простору кінетичне рівняння має вигляд

$$\left(\frac{V C_2}{\pi H \rho_r} + R_3^2\right)^{1/2} = \left(R_3 + \frac{k V_0}{\psi^2 \rho}\right) - \frac{k V_0}{\psi \rho} \Phi(\tau). \quad (16)$$

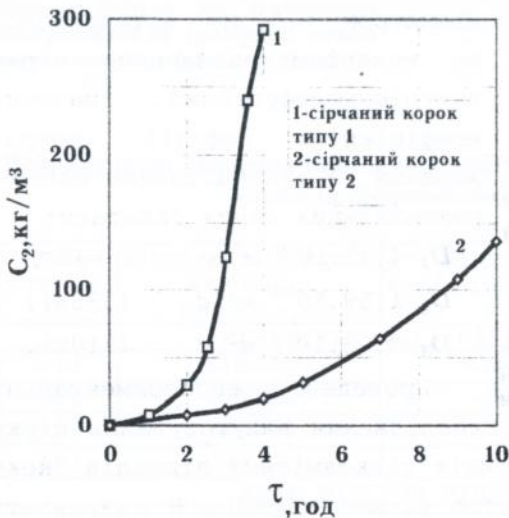


Рис.6. Кінетика розчинення сірчаного корку в режимі ерліфтного перемішування.

Для перевірки рівнянь (13), (14) і (16) на адекватність і визначення кінетичних коефіцієнтів проводились дослідження на спеціально створеній моделі свердловини за температури 363К (що відповідає умовам реальних процесів).

Дані досліджень представлено на рис.6. Аналіз перевірки рівнянь (13), (14) і (16) на адекватність з використанням експеримен-

тальних даних рис.6 показав рівноцінність обох математичних моделей.

Доказано також адекватність реальному процесу рівняння (16). Проведено дослідження розчинення сірчанних корків в режимі циркулюючого реагента, а також дослідження розчинення корків, що складаються із сірки та інертного матеріалу (пісок, глина). Для всіх цих випадків встановлено кінетичні особливості процесу, визначені його основні характеристики.

П'ятий розділ присвячений дослідженню масообміну в умовах вилуговування сірки із бідних руд та сірковмісних відходів. Досліджено вилуговування сірки розчином гідроксиду натрію із капіляра. Розроблено механізм встановлення лімітуючої стадії

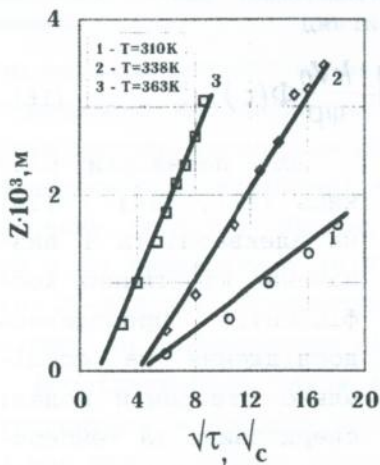


Рис.7. Залежність довжини вилуженої зони від часу при взаємодії сірки в капілярі з 20% розчином гідроксиду натрію.

із бідних руд та різних типів сірковмісних відходів (кеку фільтрації та шлаку відстою рідкої сірки). В результаті аналізу даних досліджень встановлено, що вилуговування сірки із бідних руд проходить у дві стадії: на першій стадії процес визначається кінетикою автокаталітичних ре-

новлення лімітуючої стадії процесу. На основі аналізу даних експериментальних досліджень на наповнених сіркою капілярах (рис.7) із внутрішнім діаметром 0,5 мм встановлено, що механізм розчинення сірки внутрішньодифузійний. Значення коефіцієнтів дифузії, розрахованих із використанням експериментальних даних склали:

$$D_1 = 4,35 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \quad (363\text{K});$$

$$D_2 = 1,59 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \quad (338\text{K});$$

$$D_3 = 0,28 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \quad (310\text{K}).$$

Проведено експериментальні дослідження вилуговування сірки

акцій, на другій стадії швидкість процесу визначається внутрішньою дифузією. На основі даних досліджень побудовано температурну залежність коефіцієнтів внутрішньої дифузії (рис.8). Значення коефіцієнтів дифузії, одержаним за допомогою капілярної моделі, близькі до представлених на рис.8 результатів. Деякі розбіжності можна пояснити різним впливом на значення коефіцієнтів умов обмеженості дифузії.

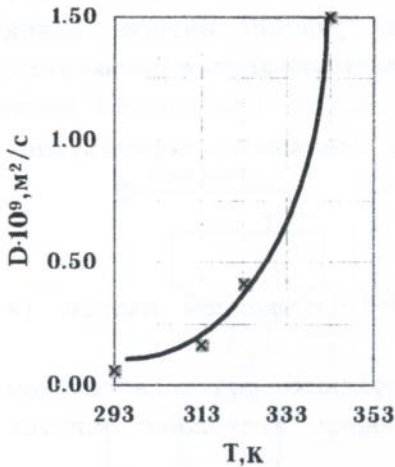


Рис.8. Залежність коефіцієнта внутрішньої дифузії від температури експериментал на (дискретні точки) і апроксимаційна (суцільна лінія).

Аналіз даних досліджень вилуговування сірки із технологічних відходів показав, що процес описується кінетикою автокаталітичних реакцій. Розраховані значення основних кінетичних характеристик наведено в табл.2.

Таблиця 2.

Розрахункові значення кінетичних констант процесу вилуговування сірки із сірковмісних відходів

Температура, К	Період індукції активних центрів, с	Кінетичний коефіцієнт B , 1/с	Вільний член регресії, 1/с
КЕК ФІЛЬТРАЦІЇ РІДКОЇ СІРКИ			
310	648000	-102.22	101.72
318	432000	-55.35	56.52
338	108000	-13.43	13.77
363	21600	-11.28	11.16
ШЛАК ВІДСТОЮ РІДКОЇ СІРКИ			
310	288000	-28.8	2.93
318	216000	-18.2	18.66
338	12600	-2.02	2.06
363	9000	-1.33	1.35

В 6 розділі розглядається впровадження нових методів виробництва розчинів полісульфіду натрію, наведено дані технологічних досліджень та розробки методів аналітичного контролю. Проаналізовано існуючий стан виробництва, приведено опис розроблених за участю автора нових перспективних методів одержання полісульфідних розчинів:

◆ безперервні методи:

◇ взаємодія в умовах процесу ідеального перемішування

◆ періодичні методи:

◇ автоклавний метод;

◇ метод вилуговування сірки гідроксидом натрію із сірковмісної сировини;

◇ метод утворення полісульфідних розчинів шляхом розчинення сірки сірколужними відходами очистки газів від сірководню;

◇ геотехнологічний метод.

У роботі подано опис безперервного методу одержання полісульфідних розчинів в умовах процесу ідеального перемішування, який впроваджується на ВО "НАФТАН" (Республіка Беларусь).

Автоклавний метод впроваджений за участю автора на Самарському заводі "Алюміз". Принципову схему методу представлено на рис.9. У відповідності із схемою, концентрований розчин гідроксиду натрію, що надходить в залізничних цистернах, насосом 4 подають на зберігання в місткість 9, звідки його перекачують насосом 10 в реактор з мішалкою 6 для одержання 30%-ного розчину **NaOH**. Далі в реактор 6 дозують воду, перемішують суміш до повної гомогенізації і насосом 7 одержаний розчин гідроксиду натрію направляють в автоклав 5. Після цього із сіркозбірника 1 через мірник 2 в промисловий автоклав 5 дозують рідку сірку. Розчин полісульфіду натрію, що утворюється в результаті реакції, після відстоювання че-

рез фільтр 8 подають у місткість готового продукту 14, звідки у міру необхідності насосом 15 його перекачують в залізничну цистерну 11. Осад на фільтрі 8 і промивні води автоклаву збираються в нейтралізаторі 13, де вони окислюються киснем повітря до $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що утворився, в подальшому може використовувуватись для одержання тіосульфату натрію.

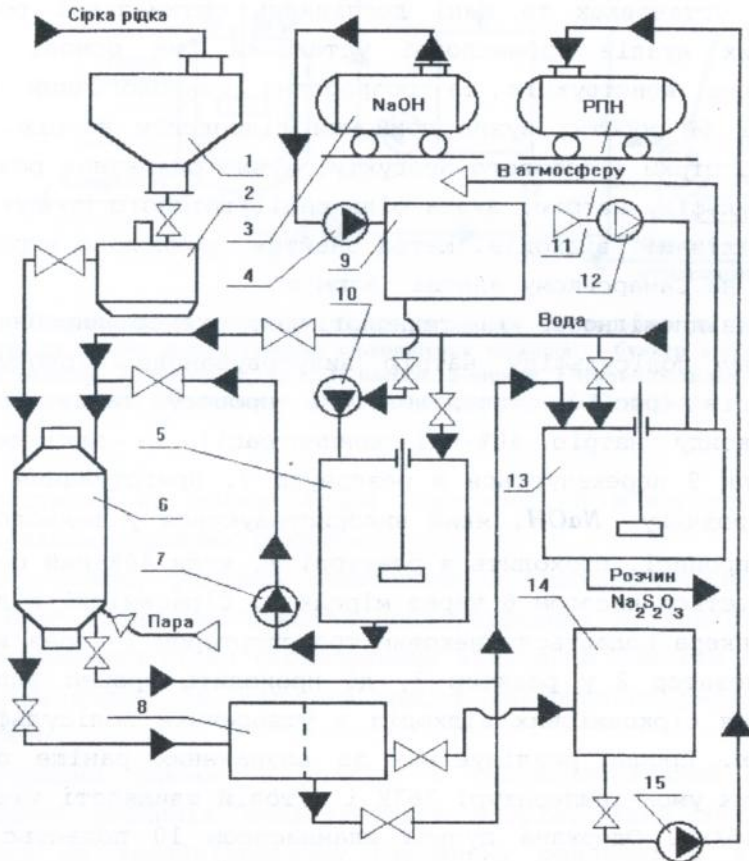


Рис.9. Технологічна схема промислової установки з виробництва розчинів полісульфіду натрію: 1-сіркозбірник, 2-мірник рідкої сірки, 3, 11-залізничні цистерни, 4, 7, 10, 15-насоси, 5-автоклав, 6-реактор, 8-фільтр, місткість - склад, 12-компресор, 13-нейтралізатор, 14-місткість готового продукту.

Використання як реагента рідкої сірки дає змогу спростити її дозування і завантаження, інтенсифікувати реакцію підвищенням температури процесу, одержувати якісні продукти з мінімальним вмістом в продуктивному розчині тіосульфату натрію, який для виробництва полісульфідних каучуків є баластом.

У дисертаційній роботі наведено дані досліджень з апробації описаного методу на стендовій та напівпромислової установках та дані досліджень оптимальної роботи окремих вузлів промислової установки, на основі яких уточнено конструкцію та розроблено технологічний регламент її роботи: вузла прийомки гідроксиду натрію, вихідної сірки і готового продукту, вузла одержання розчину полісульфіду натрію, вузла фільтрації готового продукту і нейтралізації відходів. Метод знайшов промислове впровадження на Самарському заводі "Алюміз".

У відповідності із технологічною схемою виробництва розчину полісульфіду натрію вилуговуванням сірколужних відходів (рис.10), послідовність процесу така. Розчин гідроксиду натрію 40%-ної концентрації із залізничних цистерн 9 перекачується в резервуар 7. Приготування 20%-ного розчину **NaOH**, який використовується у технологічному процесі, проходить в реакторі 3, куди 40%-ний розчин закачується насосом 6 через мірник 5. Сірковмісні відходи із бункера подаються шнековим транспортером 1 через ваговий дозатор 2 у реактор 3, де проходить процес вилуговування сірковмісних відходів з утворенням полісульфідів натрію. Процес реалізується за визначених раніше оптимальних умов-температурі 363К і кутовій швидкості мішалки 300 об/хв. Одержана пульпа шламнасосом 10 подається на фільтр 12, де розчин полісульфіду натрію відфільтровується і насосом 13 подається в залізничну цистерну 14 для транспортування споживачу. Відходи (залишок фільтрації) поступають на утилізацію шнековим транспортером 11 для

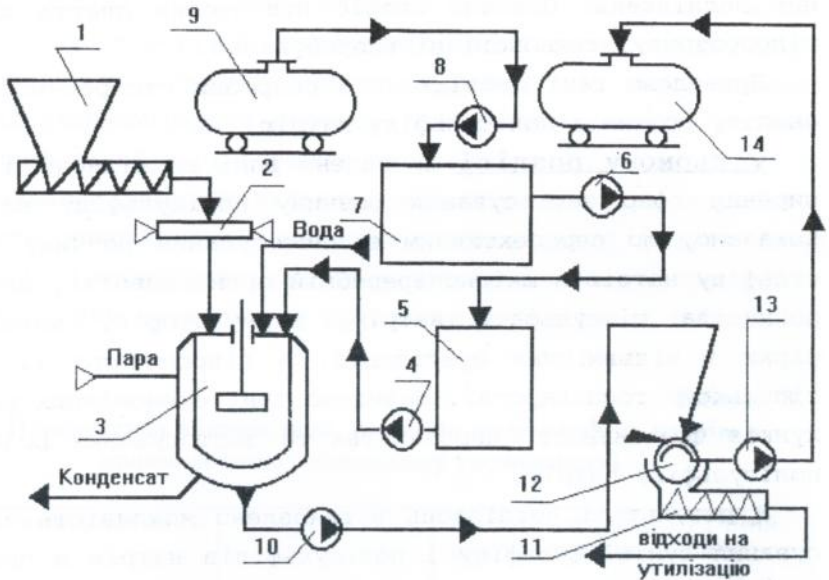


Рис.10. Принципова технологічна схема установки з виробництва розчинів полісульфіду натрію вилугуванням сірковмісних відходів: 1-бункер відходів, 2-ваговий дозатор, 3-реактор, 4, 6, 8, 13-насоси, 5-мірник, 7-місткість-склад, .9, 14-залізничні цистерни, 10-шламнасос, 11-шнековий транспортер, 12- фільтр.

використання як модифікатора властивостей в'язучого для влаштування дорожніх покриттів.

Розроблено, успішно апробовано і впроваджено на НВФ "Реагент" схему виробництва полісульфідних розчинів шляхом розчинення сірки сірколужними відходами очистки газів від сірководню. Як основний апарат використано реактор з мішалкою.

Детально описано в розділі 6 геотехнологічний метод одержання розчинів полісульфідів натрію, який випробовувався на Загайпільському сірчаному родовищі у відповідності із схемою, представленою на рис. 5. Наведено дані досліджень суспендування глинистих включень із пласта, які кальматують поверхні реакції, дані випробувань з визначення оптимальних конструкцій свердловин, геофізич-

них досліджень. Описано спосіб підготовки пласта шляхом гідророзриву, технологічні випробування.

Приведено дані досліджень з розробки експрес-методики аналізу розчинів полісульфіду натрію.

у сьомому розділі приведено дані досліджень з розширення сфер застосування розчину полісульфіду натрію. Показано, що перспективним є застосування розчину полісульфіду натрію в шкірнопереробній промисловості, для виробництва тіосульфату натрію, акумуляторів, колоїдної сірки і мідьвмісних фунгіцидів, в гідрометалургії та в сільському господарстві. Наведено дані економічних розрахунків ефективності виробництва та застосування розчинів полісульфіду натрію.

В результаті досліджень встановлено можливість застосування суміші сульфідів і полісульфідів натрію в процесі зоління шкір в шкірнопереробній промисловості. Такий продукт пройшов успішні промислові випробування в умовах Львівського виробничого об'єднання "Світанок", Івано-Франківського шкірновзуттєвого об'єднання, Київського орендного об'єднання "Чинбар", Бердичівського шкірновзуттєвого об'єднання.

У сільському господарстві багаточисельними дослідженнями підтверджено ефективність застосування розчину полісульфіду натрію як фунгіциду для деяких культур.

Використання технології окиснення полісульфідних розчинів киснем повітря у флотомашині, де досягається близький до ідеального ступінь аерації, дає можливість за мінімальних енергетичних затрат і без додаткових затрат реагентів одержувати розчин тіосульфату натрію і колоїдну сірку. Дослідження колоїдної сірки, показали, що за якістю вона перевищує тонкодисперсну і може бути рекомендована у виробництві хлоропренових каучуків.

Запропоновано технологію і проведено дослідження з використання відпрацьованих травильних річинів, які отримують на заводах радіоелектроніки, для виробництва ком-

плексного фунгіциду, який містить сульфід та сульфат міді і колоїдну сірку. В результаті досліджень розроблено принципову технологічну схему виробництва, встановлено основні закономірності процесу, одержаний препарат успішно випробуваний в сільському господарстві.

Приведено дані досліджень, які підтверджують перспективність використання розчинів полісульфіду натрію для флотажії піритвмістних руд та у виробництві акумуляторів.

Результати економічних розрахунків зведено в табл.3.

Таблиця 3.

Перспективи використання розчинів полісульфіду натрію в промисловості і сільському господарстві

Сфера використання	Виробник	Річний об'єм використання	Річний прибуток (грн.)
Виробництво полісульфідних каучуків	Самарський завод "Алюміз"	7380 м ³	52434
Шкірнопереробна промисловість	НВФ "Реагент"	4380 м ³	197100
Сільське господарство	НВФ "Реагент", ВО "Нафтан" ОАО "Алюміз",	Україна 2100м ³ Беларусь 1800м ³ Росія 2800м ³	2880000 2034000\$ 4320000\$
Виробництво тіосульфату натрію і колоїдної сірки	Прогнозно РВО "Сірка"	не оцінювалось	не оцінювалось
Виробництво нових видів мідьвмісних фунгіцидів	Прогнозно ДЗ ГІРХІМПРОМ	не оцінювалось	не оцінювалось
Акумуляторна промисловість	Прогнозно ДЗ ГІРХІМПРОМ	не оцінювалось	не оцінювалось
Гідрометалургія	Прогнозно ВО "Стирол"	не оцінювалось	не оцінювалось

ВИСНОВКИ

1. Створені науково-теоретичні основи процесів автокаталітичного розчинення і екстрагування сірки гідроксидом натрію, розроблено та впроваджено у виробництво технології полісульфідів натрію.

2. Теоретично і експериментально досліджено кінетику розчинення сірки гідроксидом натрію в умовах безперервного та періодичного процесу в апараті з мішалкою, розроблено методику визначення кінетичних коефіцієнтів та встановлено їх чисельні значення.

3. Встановлено, що для забезпечення оптимальних умов реалізації автокаталізу розчинення сірки гідроксидом натрію в процесі фільтрації розчину через шар монодисперсних частинок сірки в умовах безперервного процесу, доцільно вести його за протитечійною схемою, для періодичного процесу найбільш раціональною є схема "короткого" шару.

4. Для процесу розчинення кулеподібних частинок сірки в умовах їх вільного падіння у розчині гідроксиду натрію (модель розчинення сірки в автоклаві) встановлено оптимальну температуру реалізації процесу 373К. Підтверджено запропоновану методику розрахунку необхідної висоти автоклаву та часу повного розчинення частинки.

5. Для геотехнологічних процесів в умовах кальматування пласта розроблено два найбільш раціональних методи (фільтраційного потоку і "лужної ванни"), визначено оптимальні умови їх реалізації (концентрація лугу 27%, тиск нагнітання 0,5-0,9 Мпа). Технологію апробовано на дослідно-промисловій установці Загайпільської сірчаної копальні.

6. Розроблено методи розчинення сірки з сірчаних корків закристалізованих свердловин. На основі аналізу експериментальних даних визначено кінетичні коефіцієнти і доведено адекватність математичних моделей реальному процесу.

7. На основі даних досліджень процесу вилуговування сірки із капіляру розчином гідроксиду натрію визначено числові значення коефіцієнтів дифузії для різних температур реалізації процесу.

8. Встановлено залежність кінетики вилуговування сірки від виду сірковмісної сировини: бідних сірчаних руд (внутрішньодифузійний механізм), шлаку відстою рідкої сірки та кеку фільтрації рідкої сірки (автокаталітичне розчинення, ускладнене екрануванням нерозчинними частинками).

9. Розроблено і впроваджено на Самарському заводі "Алюміз" автоклавний метод одержання полісульфідних розчинів продуктивністю установки 10000 м³/рік. Розроблено технічну документацію на проектування (вихідні дані), виробництво (технологічний регламент) і сам продукт (технічні умови).

10. Апробовано і впроваджено на НВФ "Реагент" технологію полісульфіду натрію на основі розчинення сірки сірколужними відходами з продуктивністю установки 8000 м³/рік. Розроблено технічну документацію на проектування (вихідні дані), виробництво (технологічний регламент) і сам продукт (технічні умови).

11. Досліджено і апробовано геотехнологію полісульфіду натрію в умовах підземного вилуговування на стадіях розчинення сірки та суспендування і виносу з пласта нерозчинних глинистих включень, які кальматують поверхні масообміну. Встановлено оптимальні умови реалізації процесу в промислових масштабах.

12. Проведено дослідні і дослідно-промислові випробування з використання розчинів полісульфіду натрію в різних галузях економіки, що підтверджується відповідними актами. Загальний розрахунковий річний економічний ефект від впровадження наукових розробок склав 1 440 000 грн.

Основний зміст дисертаційної роботи відображено у наступних публікаціях:

Одноосібні публікації:

1.Малеваный М.С. Растворение серных пробок технологических колонн раствором гидроксида натрия//Теорет. осн. хим. технологии.-1995.-Т.29.-№6.-С.651-653.

2.Малеваный М.С. Механизм образования фигур разложения при прохождении топохимических реакций//Кинетика и катализ.-1991.-Т.32.-№6.-С.1244-1248.

3.Малеваный М.С. Выщелачивание из неподвижного слоя фильтрующимся реагентом// Теорет. осн. хим. технологии.-1989.-Т.23.-№5.-С.548-551.

4.Малеваный М.С. Кинетика процесса фильтрационного выщелачивания из слоя// Теорет. осн. хим. технологии.-1991.-Т.25.-№3.-С.295-299.

5.Малеваный М.С. Методы предотвращения коагуляции пласта мелкодисперсными глинистыми частицами при реализации геотехнологических процессов//Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых.-1991.-№1.-С.57-61.

6.Мальований М.С. Теоретичні основи безперервних методів виробництва розчинів полісульфіду натрію//Хімічна промисловість України.-1995.-№4.-с.46-50.

7.Мальований М.С. Энергозберігаюча технологія виробництва розчинів полісульфіду натрію//Экотехнологии и ресурсосбережение.-1995.-№4.-С.31-35.

8.Малеваный М.С. О механизме реакции растворения серы раствором гидроксида натрия.-В кн.:Сера и серосодержащие продукты технология, свойства, применение: Сб. научн. тр./ВНИПСЕРА.М.:НИИТЭХИМ, 1990,С.27-33.

9.Малеваный М.С. Некоторые аспекты технологии подземной выплавки серы из слабопроницаемых залежей.-В кн.: Технологические проблемы добычи природной серы: Сб.научн. тр./ВНИПСЕРА. М.:НИИТЭХИМ, 1990,С.18-23.

10.Малеваный М.С. Динамика генерации взвешенных частиц в технологической воде при реализации процесса ПВС для

слабопроницаемых залежей.-В кн.:Технологические проблемы добычи природной серы: Сб.научн.тр./ВНИПИСЕРА. М.:НИИТЭ-ХИМ, 1990,С.37-43.

Інші публікації

11.Малеваный М.С., Панькив М.С., Вайда М.С. Особенности выщелачивания серы из серосодержащего сырья//Теорет.осн. хим. технологии.-1995.-Т.29.-№5.-С.535-538.

12.Малеваный М.С.,Чернов В.П.,Вайда М.С. и др. Разработка промышленной технологии натриевого полисульфидного раствора//Химическая промышленность.-1992.-№3.-С.33-35.

13.Малеваный М.С.,Вайда М.С.,Колесникова С.А. и др. Кинетические закономерности растворения серы в гидроксиде натрия//Журнал прикладной химии.-1990.-Т.63.-№3.-С.612-615.

14.Малеваный М.С.,Вайда М.С., Колесникова С.А. и др. Интенсификация процессов образования серощелочных растворов//Журнал прикладной химии.-1989.-т.62.-№12.-С.2660-2664.

15.Малеваный М.С., Панькив М.С., Семенишин Е.М. и др. Кинетика растворения серы раствором гидроксида натрия.// Журнал прикладной химии.-1992.-Т.65.-Вып.11.-С.2588-2591.

16.Малеваный М.С., Вайда М.С., Чернов В.П. и др. Механизм процесса образования полисульфидов натрия //Журнал физической химии.-1991.-Т.65.-№7.-С.1798-1802.

17.Глазунов Л.А., Чернов В.П., Малеваный М.С. Технология получения полисульфидов для флотации руд//Цветная металлургия.-1994.-№8.-С.9-11.

18.Якубяк В.М., Малеваный М.С., Якубяк И.М. Утилизация серощелочных отходов при очистке бензиновых фракций от серы//Химия и технология топлив и масел.-1995.-№3.-С.8-9.

19.Малеваный М.С., Войтекунас В.Ю., Якимечко Я.Б. и др. Влияние добавок бифторида аммония в кислотных растворах на степень разложения серных руд//Химическая технология.-1991.-№1.-С.84-87.

20. Мальований М.С., Вайда М.С., Колесникова С.О. та інш. Технологічні і процесні аспекти виробництва розчинів полісульфідів натрію.//Хімічна промисловість України.-1994.-№3.-С.2-5.

21. Мальований М.С., Чернов В.П. Технологічні аспекти підготовки шарів для реалізації процесу підземної виплавки сірки із слабопроникних родовищ//Хімічна промисловість України.-1994.-№3.-С-29.

22. Мальований М.С., Чернов В.П., Вайда М.С., Колесникова С.О. Перспективи використання розчинів полісульфідів натрію для виробництва тіосульфату натрію і колоїдної сірки//Хімічна промисловість України.-1994.-№5.-С.32-35.

23. Мальований М.С., Паньків М.С., Глазунова Г.І. Чернов В.П. Перспективи використання сірковмісних відходів для виробництва полісульфідних розчинів//Хімічна промисловість України.-1994.-№5.-С.29-31.

24. Мальований М.С., Репіна І.Я., Мараховська С.В., Чернов В.П. Використання розчинів полісульфіду натрію для одержання нових видів мідьвмісних фунгіцидів із відходів травлення плат//Хімічна промисловість України.-1995.-№5.-С.45-47.

25. Аксельруд Г.А., Мальований М.С. Технологічні, екологічні та кінетичні аспекти виробництва розчинів полісульфіду натрію//Экотехнологии и ресурсосбережение.-1994.-№5.-6.-С.42-45.

26. Аксельруд Г.А., Мальований М.С. Розчинення сірчаних пробок технологічних колон розчином гідроксиду натрію//Экотехнологии и ресурсосбережение.-1995.-№6.-С.37-40.

27. Малеваний М.С., Паньків М.С., Вайда М.С. и др. Кинетика выщелачивания серы из серосодержащих отходов//Химическая промышленность. Серия: Актуальные вопросы химии и химической технологии.-1994.-Вып.3.-Черкассы.-С.32-36.

28. Малеваний М.С., Вайда М.С., Колесникова С.О. и др. Влияние химического состава серных пробок технологических колонн и режимных параметров растворения серных пробок в

растворе гидроксида натрия на кинетику этого процесса// Химическая промышленность. Серия: Актуальные вопросы химии и химической технологии.-1994.-Вып.3.-Черкассы.-С.36-39.

29.Малеваный М.С.,Кубах Т.Е.,Каспрук В.И. Анализ возможных схем обработки пластов серных руд раствором гидроксида натрия//Химическая промышленность. Серия: Актуальные вопросы химии и химической технологии.-1994.-Вып.4.-Черкассы.-С.15-18.

30.Малеваный М.С., Вайда М.С., Панькив М.С. и др. Техничко - экономические аспекты производства полисульфидных растворов путем выщелачивания серы из серосодержащего сырья//Химическая промышленность. Серия: Актуальные вопросы химии и химической технологии.-1994.-Вып.3.-Черкассы.-С.16-8.

31.Аксельруд Г.А., Малеваный М.С., Чернов В.П. Перспективы применения непрерывного метода производства раствора полисульфида натрия//Химическая промышленность. Серия: Актуальные вопросы химии и химической технологии.-1995.-Вып.1.-Черкассы.-С.33-37.

32.Малеваный М.С., Аксельруд Г.А., Панькив М.С., Чернов В.П. Особенности фильтрационного растворения серы раствором гидроксида натрия//Химическая промышленность. Серия: Актуальные вопросы химии и химической технологии.-1995.-Вып.2.-Черкассы.-С.32-37.

33.Малеваный М.С., Вайда М.С., Чернов В.П., Сидоров А.О. Перспективы производства растворов полисульфидов калия, натрия и кальция и использования их в сельском хозяйстве.//Химическая промышленность. Серия: Актуальные вопросы химии и химической технологии.-1995.-Вып.3.-Черкассы.-С.40-43.

34.Сенькив С.И., Малеваный М.С., Парасюк В.Н., Иванцив М.М., Худ М.И. Технологические аспекты производства новых видов фосфатных удобрений на основе отечественного сырья//Химическая промышленность.Серия:Актуальные вопросы

химии и химической технологии.-1995.-Вып.4.-Черкассы.-С.32-34.

35.Малеваный М.С., Якубяк В.М., Якубяк И.М. Утилизация серощелочных отходов при очистке бензиновых фракций от серы//Охрана окружающей среды.-1996.-Вып.1.-Черкассы.-С.11-13.

36.Малеваный М.С., Филенко Г.Д. Стабильность глинистых суспензий в водных растворах поверхностно-активных веществ//Получение и переработка серы: Сб.научн. тр./ВНИПСЕРА. М.:НИИТЭХИМ, 1988,С.32-37.

37.Вайда М.С.,Колесникова С.А.,Малеваный М.С. и др. Определение кинетических закономерностей выщелачивания серы из серных руд.-В кн.:Развитие технологии производства серы:Сб.научн.тр./ВНИПСЕРА. М.:НИИТЭХИМ,1989,С.66-70.

38.Малеваный М.С.,Вайда М.С.,Колесникова С.А. и др. Некоторые результаты применения гидроксида натрия для повышения приемистости серодобычных скважин.-в кн.:Вопросы добычи и переработки серных руд:Сб.научн.тр.ВНИПСЕРА/М.:НИИТЭХИМ, 1989,С.138-141.

39.Колесникова С.А., Вайда М.С., Малеваный М.С. и др. Кинетика образования дисульфида натрия.-В кн.:Сера и серосодержащие продукты: технология, свойства, применение: Сб.научн.тр./ВНИПСЕРА/ М.: НИИТЭХИМ, 1990,С.33-38.

40.Malowany M., Gaiwanowicz W. The sulphur-sodium's waste of oil's industry utilization//International conference of analysis and utilization of oily wastes. Gdansk,1996,р.97-60.

41.Iwan Zozula, Mirosław Malowany, Stefan Senkiw, Stefan Bazylewicz Nowe rodzaje produkcji na bazie siarki I urządzenia specjalne//Materiały Ogólnopolskiego Sympozjum. Baranów Sandomierski, 1995,р.55-56.

42.Вайда М.С.,Гайдин А.М.,Малеваный М.С. и др. Полисульфиды-перспективный продукт серной подотрасли.-в кн.//Новые формы, виды, модификации серы и серной подотрасли: Тез.докл.Всес.конф.Львов,1988,С.77-78.

43. Гнатейко В.З., Панькив М.С., Малеваный М.С. Перспективы использования отходов производства серы и серосодержащих отходов в дорожном строительстве. // Применение серы и серосодержащих отходов в строительной индустрии: Тез. докл. 1 Всес. конф. Львов, 1990, С.93-94.

44. Малеваный М.С., Вайда М.С., Колесникова С.А. Кинетика растворения серы в растворе едкого натра. // Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. Часть III. Массообмен в системах с твердой фазой. Львов, 1988, С.113-114.

45. Малеваный М.С., Вайда М.С., Колесникова С.А. и др. Кинетические закономерности растворения серы и извлечения ее из руд водными растворами гидроксида натрия // Новые формы, новые виды, модификации серы и серной продукции: Тез. докл. Всес. конф. Львов, 1988, С.58.

46. Денисенко Н.И., Олейник Н.Н., Малеваный М.С. и др. Использование полисульфидов натрия при золении шкур крупного рогатого скота // Совершенствование технологии кожевенного производства. Тезисы III-й науч.-техн. конф. Курск, 1989, С.16.

47. Малеваный М.С., Вайда М.С., Колесникова С.А. и др. Разработка технологии производства серной печени - продукта традиционно применяемого в кожевенной промышленности. // Совершенствование технологии кожевенного производства. Тезисы III-й науч.-техн. конф. Курск, 1989, С.36.

48. Малеваный М.С., Семенишин Е.М., Панькив М.С. и др. Использование серощелочных отходов в технологии производства полисульфидных растворов. // Интенсивные и безотходные технологии и оборудование. Тезисы докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. Ч.1. Волгоград, 1991, С.5.

49. Малеваный М.С., Чернов В.П., Панькив М.С. Кинетические закономерности процесса выщелачивания серы из серосодержащего сырья. // Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических произ-

водств. Тезисы докл. VIII Республ. конф. Днепропетровск, 1991, С.119.

50. Семенишин Е.М., Малеваный М.С., Панькив М.С. О механизме извлечения серы из капилляра в водных растворах гидроксида натрия // Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. Тезисы докл. VIII Республ. конф. Днепропетровск, 1991, С.81-82.

51. Мирослав Мальований, Марія Вайда Технологічні та кінетичні аспекти одержання розчинів полісульфідів натрію // Стан і перспективи розвитку хімічної науки і промисловості в Західному регіоні України. Тез. докл. наук. конф. Львів, 1994, С.198.

52. Мирослав Мальований, Марія Вайда, Василь Гайванович Розробка технологічних заходів по забезпеченню моносульфідом натрію чи його заміниками легкої, целюлозно-паперової та шкірнообробної промисловості України // Стан і перспективи розвитку хімічної науки і промисловості в Західному регіоні України. Тез. докл. наук. конф. Львів, 1994, С.197.

53. Малеваный М.С., Вайда М.С., Колесникова С.А., Орышак Е.А. Безотходная технология получения тиосульфата натрия и коллоидной серы с использованием растворов полисульфидов натрия // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейна: Тез. докл. конф. Киев, 1995, С.76-77.

54. Малеваный М.С., Репина И.Я., Мараховская С.Б. Использование растворов полисульфидов натрия для переработки медьсодержащих отходов травления плат // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейна: Тез. докл. конф. Киев, 1995, С.76.

55. Василь Гайванович, Мирослав Мальований. Проблеми утилізації H_2S -вмісних газів. В кн.: Стан і перспективи розвитку нафтопереробки і нафтохімії в Україні: Тезиси доп. наук. конф. Львів, 1994, С.103.

56.Чернов В.П., Мальований М.С. Розчинення кулеподібних частинок сірки в умовах вільного падіння їх в розчині гідроксиду натрію//Удосконалення процесів та апаратів хімічних, харчових та нафтохімічних виробництв: Тез. доп. IX міжнар. конф. Ч.4. Хіміко-технологічні процеси та апарати. Одеса, 1996, С.7.

57.Мальований М.С. Дослідження масообміну при розчиненні сірки розчином гідроксиду натрію для різних схем реалізації процесу//Удосконалення процесів та апаратів хімічних, харчових та нафтохімічних виробництв: Тез. доп. IX міжнар. конф. Ч.4. Хіміко-технологічні процеси та апарати. Одеса, 1996, С.8.

58.Мальований М.С., Аксельруд Г.А. Математична модель розчинення сірки розчином гідроксиду натрію в реакторі з мішалкою//Удосконалення процесів та апаратів хімічних, харчових та нафтохімічних виробництв: Тез. доп. IX міжнар. конф. Ч.5. Моделювання апаратів в умовах спільно протікаючих гідромеханічних, хімічних, теплових та масообмінних процесів. Одеса, 1996, С.39.

59.А.с.1582730 (СССР) Способ подземной выплавки серы из слабopоницаемых руд.-Алексеевко Б.А., Малеваный М.С., Гордиенко Е.Г. и др. ВИ 1989 N27.

60.А.С.1756269 (СССР) Способ получения раствора полисульфида щелочного металла.-Чернов В.П., Вайда М.С., Малеваный М.С. и др. ВИ 1992 N31.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

A, B - кінетична константа; C - концентрація речовини в рідині; \bar{C} - середня концентрація сірки в пливці; D - коефіцієнт внутрішньої дифузії; d - діаметр частинки; F - поверхня розчинення; g - прискорення вільного падіння; H - висота автоклава; k - коефіцієнт масовіддачі; k_p - константа швидкості хімічної реакції; k^* - кінетична константа; L - довжина реактора; l - довжина шляху, який проходить частинка під час осадження в автоклаві; M - маса розчинної речовини; R_1 - радіус внутрішньої поверхні сірчаного корка; R_2 - зовнішній радіус колони свердловини; r - радіус частинки, що розчиняється; S - коефіцієнт стехіометрії; T_p - час повного розчинення; T - температура; V_0 - швидкість зародження активних центрів автокаталізу; V - об'єм; x, y - змінні; α - константа; β - константа; γ - константа; ψ - константа наростання активних центрів автокаталізу; ν - кінематична в'язкість; μ - динамічна в'язкість; π - число Пі; ϕ - безрозмірний радіус частинки; ρ - густина; τ - координата часу; τ_ψ - протяжність в часі індукційного періоду.

ІНДЕКСИ

a - параметри, що описують активні центри автокаталізу; κ - кінцеве значення параметру; n - початкове значення параметру; t - параметри твердого тіла; p - параметри рідини; $ч$ - параметри частинки; 1 - параметри розчину розчинника сірки; 2 - параметри розчиненої сірки; c - параметри твердої сірки.

SUMMARY

Malowany M.S. Theoretical basis of sulphur autocatalytic dissolution and development of sodium polysulphides production processes.

The thesis for Doc.Tech.Sci.degree by specialization 05.17.08 - Processes, machines and apparatus of chemical and oil-chemical productions and 05.17.01-technology of inorganic substances, State University "Lviv Polytechnic", Lviv, 1997.

Sixty articles are presented, where the questions of theoretical and experimental investigation in field of sodium polysulphide production and use are considered. The mathematical models for description of periodical and continuous technological processes for obtaining sodium polysulphide solution during sulphur solution of hydroxide sodium, by way of underground solution mining and sulphur extraction from sulphur-containing feed material are considered.

The investigation data on development and introduction of sodium polysulphide solution production processes are given as well as its use in various fields of economy.

АНОТАЦИЯ

Малеваний М.С. Теоретические основы процессов автокаталитического растворения серы и разработка технологии полисульфидов натрия.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальностям 05.17.08-процессы, машины и аппараты химических и нефтехимических производств и 05.17.01-технология неорганических веществ, Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1997г.

Защищается шестьдесят работ, в которых рассмотрены вопросы теоретических и экспериментальных исследований в области производства и применения растворов полисульфида натрия. Представлены разработанные математические модели для описания периодических и непрерывных технологических процессов получения раствора полисульфида натрия при растворении серы гидроксидом натрия, геотехнологических процессов производства этого продукта а также получения продуктов путем экстрагирования серы из серосодержащего сырья.

Приведены данные исследований по разработке и внедрению новых технологий производства раствора полисульфида натрия и внедрения его в различных областях народного хозяйства.

Ключові слова: розчинення, екстрагування, розчин полісульфіду натрію, реактор, свердловина.



Віддруковано з готових оригіналів.
Спосіб друку-різографія. Формат 60x80/16.
Обсяг 1 друк. лист. Тираж 100. Зам
Львів. Виробничо-комерційне підприємство ВМС.

10 0000

AB 37.802