

# АНАЛІТИЧНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

В.Т. Яворський, З.О. Знак, А.Б. Гелеш

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## АНАЛІЗ СИСТЕМИ ПРОЦЕСІВ У НАДВИСОКОЧАСТОТНОМУ ПЛАЗМОХІМІЧНОМУ РЕАКТОРІ ПІД ЧАС РОЗКЛАДАННЯ СІРКОВОДНЮ

©Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б., 2009

**Проаналізовано вплив гідродинамічних умов у плазмохімічному реакторі на стабільність плазмового розряду та розклад сірководню з утворенням полімерної сірки.**

**The analysis of the influence of hydrodynamic conditions in the plasma-chemical reactor on the stability of plasma discharge to the decomposition of hydrogen sulphide with the formation of polymeric sulphur is executed.**

**Огляд джерел літератури та постановка задачі.** У літературі наведено результати дослідження плазмохімічного розкладу сірководню з одержанням водню та сірки переважно в аспекті витрат енергії на здійснення цього процесу [1–3]. При цьому головну увагу приділяли генеруванню водню як високоенергетичного екологічного палива, а можливість цілеспрямованого отримання різних модифікацій сірки ігнорували – обмежувались одержанням лише ромбічної, найдешевшої модифікації. Нами вперше встановлено, що за певних умов здійснення плазмолізу сірководню існує можливість отримання полімерної сірки.

Попередніми дослідженнями встановлено, що ступінь розкладу сірководню та вихід полімерної сірки зростають із збільшенням інтенсивності закручування газового потоку в плазмохімічному реакторі. Отже, ефективність технології плазмохімічного розкладу сірководню з одержанням водню та полімерної сірки істотно залежить від низки чинників, зокрема, аеродинамічної ситуації в плазмохімічному реакторі, тобто системи газових потоків у ньому. Однак дотепер системний аналіз аеродинамічних, фізичних і хімічних процесів, які реалізуються у досліджуваній плазмохімічній системі, особливо з погляду можливості подальшого утворення полімерної сірки, не здійснювався. Для коректного аналізу системи хімічних процесів у реакторі необхідно володіти інформацією про розподіл швидкостей, тисків і температур у плазмохімічному реакторі.

У літературі необхідних даних про поля температур та тисків у надвисокочастотних плазмотронах немає. Переважно такі дані наведено для плазмових розрядів, що утворюються в дугових плазмотронах. Але в них плазмовий розряд формується між двома електродами, розташованими всередині реактора. Швидкість та аеродинамічні характеристики газу (передусім закручування потоку), що проходять ним, практично не впливають на розташування плазмового розряду в реакторі та його стабільність. Разом з тим відомо, що для НВЧ-плазмотронів одним з найефективніших способів стабілізації плазмового розряду є аеродинамічний.

Найповніше описано гідродинаміку газових потоків для апаратів із примусовим закручуванням газу, зокрема, в області високих швидкостей газу – близько- і надзвукових. Однак, у таких апаратах разом з існуванням істотного градієнта тисків, градієнти температур є порівняно незначними.

**Мета роботи** полягала у встановленні впливу гідродинамічних умов у плазмохімічному реакторі, зокрема, закручування газового потоку на стабільність плазмового розряду і, як наслідок, сепарування продуктів плазмололізу сірководню з подальшим утворенням полімерної сірки.

**Експериментальна частина.** Дослідження виконували на плазмохімічній установці з номінальною потужністю 2 кВт (частота випромінювання 2,45 ГГц); схема та опис установки, а також методика виконання досліджень наведені в [4].

Встановлено, що в режимі без генерування плазми за швидкостей газу на вході в реактор до 3,5...4 м/с та використанні пасивних пристроїв типу “шайба” для закручування газу з кутом нахилу прорізів 45...60° істотного градієнта тисків у реакторі не виявлено, різниця тисків у зоні вертикальної осі реактора та на його периферії дорівнювала 20...50 Па.

При ініціюванні плазмового розряду в реакторі виникає помітний градієнт тисків у різних перерізах плазмотрона за його висотою, але плазма в реакторі стабілізується лише за певних швидкостей газового потоку.

Експериментально встановлено, що до швидкості газового потоку на вході в реактор 0,8 м/с чітких контурів плазмовий розряд не має, він був розмитим, дифузним (рис. 1, а). Зазвичай він зміщувався в бік підведення НВЧ-енергії до стінки реактора (рис. 1, б), а потім локалізувався на ній. При цьому остання нагрівається, набуває провідності, що призводить до поглинання НВЧ-енергії вже не газовим потоком, а матеріалом стінки – розряд локалізується на ній (рис. 1, б). У міру нагрівання стінка реактора поглинає НВЧ-енергію все більше, внаслідок чого розплавляється – реактор руйнується.

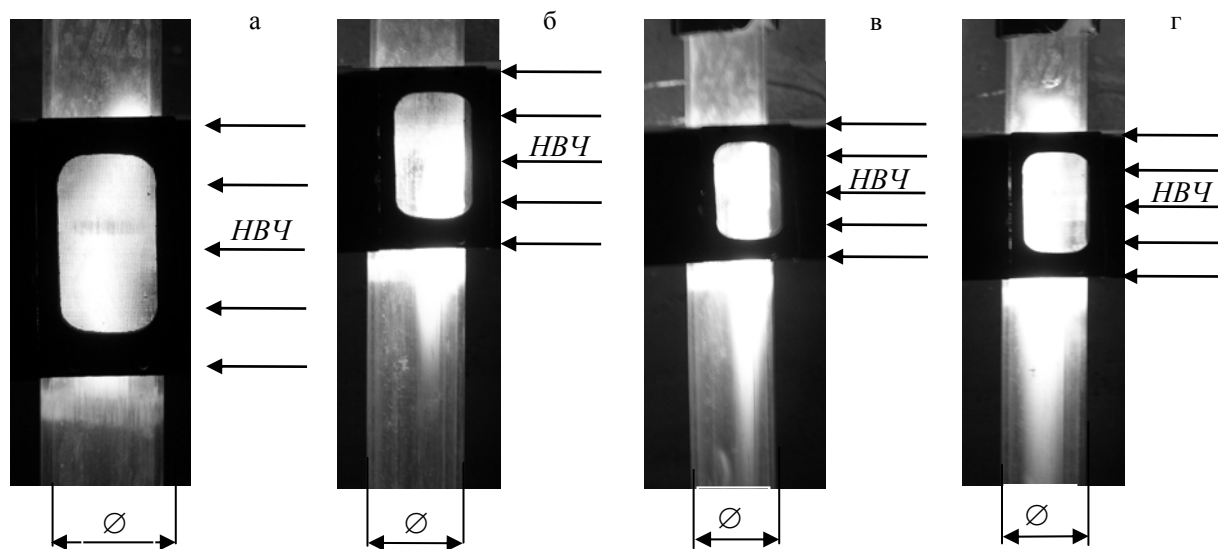


Рис. 1. Форма та положення плазмового розряду (світла область) в плазмохімічному реакторі за відсутності закручування газового потоку: а – дифузний розряд; б – розряд, локалізований на стінці реактора; в – “зривання” розряду із стінки; г – стабілізація розряду (стрілками показано напрям підведення потоку НВЧ-енергії, на його ширину; Ø – діаметр плазмохімічного реактора)

Із збільшенням ступеня закручування потоку, коли радіальна та тангенційні складові швидкості набувають усе більших значень, розряд “зривається” зі стінки, а зона існування плазмового розряду зміщується до осі (рис. 1, в), а надалі локалізується в області повздовжньої осі реактора. При цьому розряд стає чітким – контрагованим (рис. 1, г), стабільним в часі.

Оскільки плазмі як високоіонізованому газу притаманні властивості провідника, то надалі саме вона сприймає електромагнітне випромінювання, що передається від магнетрона до реактора. Отже, створення в плазмохімічному реакторі закрученого потоку сприяє газодинамічному

стабілізуванню плазмового розряду. Унаслідок виникнення плазмового розряду частина енергії електромагнітного поля за різними механізмами трансформується у теплову. Відтак створюється радіальний градієнт температур (рис. 2).

Очевидно, що центральна частина газового потоку матиме максимальну середньомасову температуру. Своєю чергою, це сприяє збільшенню об'ємної витрати локального газового потоку по осі реактора і відповідно зменшенню тиску в цій зоні. Повні температурні профілі плазмотрона на відстанях від горизонтальної осі НВЧ-тракту 50 і 70 мм (рис. 2, криві 2, 3) отримати не вдалось через те, що температура перевищувала допустимі межі вимірювання термомпар.

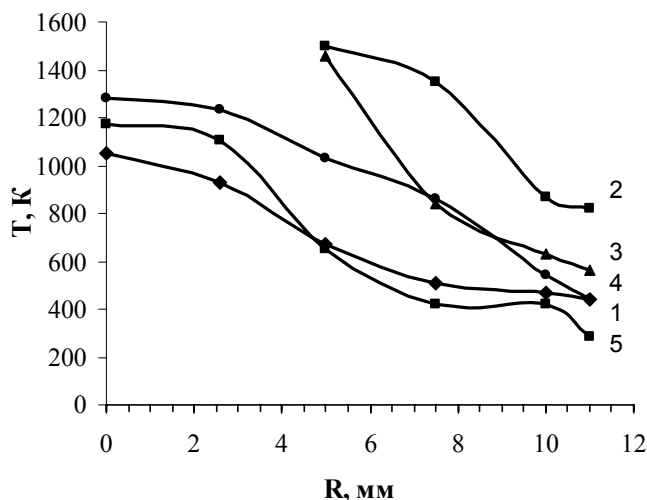


Рис. 2. Залежність температури ( $T$ , К) від радіуса реактора ( $R$ , мм) у радіальних перерізах на відстані (мм) від горизонтальної осі НВЧ-тракту (1 – над віссю; 2, 3, 4, 5 – під віссю): 1 – 40; 2 – 50; 3 – 70; 4 – 100; 5 – 125

Залежність 5 отримана для перерізу плазмотрона у тій зоні, де вже практично закінчується видима ділянка плазмового розряду – так звана зона перерізу. Радіус зони свічення у цьому перерізі, визначений фотографічно, не перевищує 2,5 мм. Саме за цього радіуса на залежності температури від радіуса реактора спостерігається перегин. Надалі температура закономірно зменшується. Але в області значень радіуса 9...10 мм спостерігається деяке збільшення температури, яке пояснити важко.

Загалом, існування закрученого потоку та градієнта температур зумовлюють посилення градієнта тиску за радіусом реактора (рис. 3).

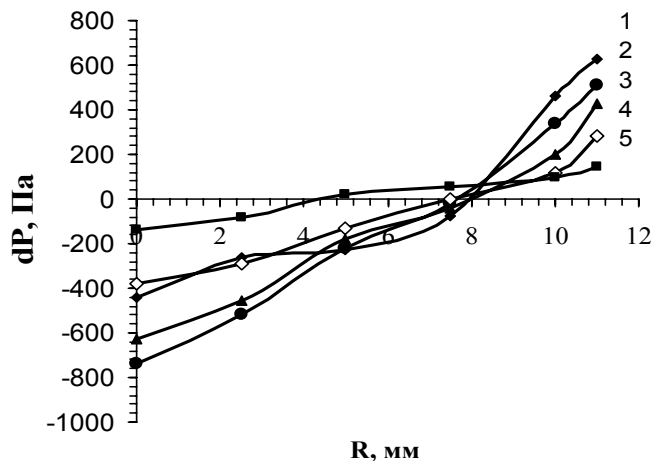
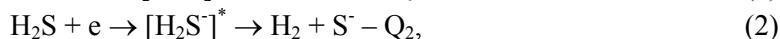
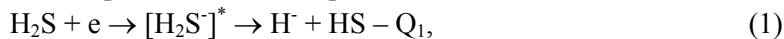
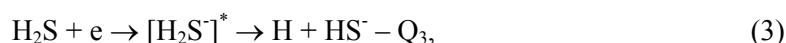


Рис. 3. Залежність перепаду тиску ( $dP$ ) від радіуса реактора ( $R$ , мм) у радіальних перерізах плазмотрона на відстані від горизонтальної осі НВЧ-тракту ( $P_0=0,1$  МПа), (1 – над віссю; 2, 3, 4, 5 – під віссю), мм: 1 – 40; 2 – 50; 3 – 70; 4 – 100; 5 – 125

У плазмовому розряді відбувається розкладання сірководню, яке можна зобразити системою рівнянь (1...3). Окрім того, в плазмі як високоіонізованому середовищі існує висока концентрація електронів, що зумовлює перебіг таких процесів, як прилипання [5]. Відповідно дисоціація сірководню внаслідок цього процесу може зображатись низкою реакцій





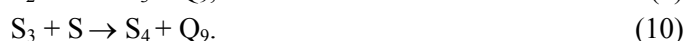
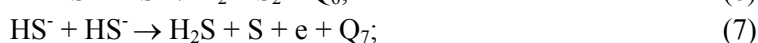
де  $[\text{H}_2\text{S}^*]$  – збуджена іон-молекула сірководню.

Очевидно, що концентрація частинок – компонентів плазми (молекул, атомів, іон-атомів, електронів) пропорційна тиску. Відтак у полі дії відцентрових сил у центральній осевій зоні реактора будуть накопичуватись легкі продукти дисоціації сірководню –  $\text{H}$ ,  $\text{H}^-$  і  $\text{H}_2$ . Водень у вигляді атома та іон-атома молекуляризується за рахунок механізмів відповідно радикального та рекомбінації з відлипанням



Ці процеси відбуваються з виділенням значної кількості теплоти. Вона передається молекулам недисоційованого  $\text{H}_2\text{S}$ , внаслідок чого ймовірність його розкладу зростає.

У міру переміщення під дією відцентрових сил матеріальних частинок з вищими мольними масами у холодніші області реактора відбуваються екзотермічні реакції, що призводять до утворення продуктів з більшими молекулярними масами, наприклад,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$  тощо за реакціями



Отже, маса частинок сірки є функцією радіуса реактора. Внаслідок збільшення маси частинок сірки дія відцентрових сил на них посилюється, а тому вони інтенсивніше переносяться до периферійних областей реактора. Відтак, на підставі відомого рівняння [6] отримали, що потік частинок сірки змінної маси до периферії реактора виражається рівнянням

$$J_0 = -D_r \left( \frac{d\rho}{dr} + \frac{\rho}{T} \left( \frac{dT}{dr} - \frac{u_z^2}{dr} \frac{dm}{dr} \right) \right), \quad (11)$$

де  $D_r$  – коефіцієнт дифузії у радіальному напрямку;  $m$  – маса частинки.

Відповідно до цього рівняння потік частинок збільшується із зростанням ступеня закручування потоку. Це призводить до збільшення концентрації, а відповідно і парціального тиску парів сірки поблизу стінок реактора, що призводить до виникнення пересичення парів сірки, яке можна виразити рівнянням

$$\frac{dS_s}{dT} = \frac{dP}{P_\infty(T)dr} - \frac{PM\lambda dT}{RT^2 P_\infty(T)dr}, \quad (12)$$

де  $S_s$  – пересичення парів сірки;  $P$  – тиск парів сірки в системі, Па;  $P_\infty(T)$  – тиск насиченої пари над поверхнею краплі, Па;  $R$  – газова стала;  $M$  – мольна маса сірки, г/моль;  $\lambda$  – питома теплота випаровування сірки, Дж/г.

Однак виникнення пересичення парів сірки є формальною умовою для їх конденсації. Важливу роль відіграють сили електростатичного відштовхування. Так, установлено, що серед утворених продуктів значна кількість частинок є у вигляді доволі стабільних бірадикалів з тривалим часом існування – близько 10 с [7]. Пояснення цього факту не наведено, хоча уявити те, що бірадикали, особливо біля стінки реактора, де їх концентрація є максимальною, не рекомбінуватимуть між собою – важко. На нашу думку, поясненням цього явища є утворення іон-радикалів сірки внаслідок реакцій прилипання та відповідно електростатичного відштовхування частинок



Тангенціальна складова швидкості потоку газу зумовлює їх переміщення в площині поперечного перерізу реактора, але оскільки градієнти параметрів плазмохімічної системи у цьому напрямку практично відсутні, то нею можна знехтувати.

Важливим є вплив аксіальної складової швидкості газового потоку. Плазмовий розряд як високоіонізоване середовище відіграє роль провідника струму і теплоти. Тому він не локалізований лише в тій області реактора, яка перетинає НВЧ-тракт, а виходить за її межі (рис. 1,г). Але в осьовому напрямку як вище, так і нижче НВЧ-тракту в міру віддалення від нього ширина зони існування розряду закономірно зменшуватиметься. З погляду можливості утворення як продукту плазмолізу сірководню полімерної сірки більшу цікавість викликають процеси, що відбуваються в низхідній частині плазмового розряду.

Довжина плазмового розряду в зоні НВЧ-тракту і нижче нього сягає 150...250 мм. У цій зоні, очевидно, також відбувається дисоціація  $H_2S$ . Тому в аксіальному напрямку, зокрема із збільшенням радіуса реактора, концентрація частинок сірки  $S_x$  зростає, а температура середовища зменшується. При цьому взаємодія як екзотермічний процес між частинками сірки, зокрема зародженими, стає ймовірнішою, наприклад,



Унаслідок перебігу цих процесів та за умови пересичення парів мольна маса фрагментів сірки зростає – формуються зародки її макромолекул. Подальший розвиток процесу з утворенням цільового продукту – полімерної сірки – відбувається у конденсаторах (поверхневому або змішування).

Різниця тисків у периферійній частині реактора і за його віссю зумовлює формування зворотного потоку в радіальному напрямку: від периферії до осі реактора. Зрозуміло, що цей потік сформований легкими компонентами системи, зокрема,  $HS$ ,  $H_2S$ ,  $H_2$ . Відтак непрореагований сірководень знову повертається в зону існування плазмового розряду, що забезпечує його подальше перетворення. Оскільки реакції утворення частинок  $S_x$  є екзотермічними, то частина теплоти, яка виділяється внаслідок екзотермічних реакцій, переноситься із зворотним потоком ( $HS$ ,  $H_2S$  і  $H$ ) до осі реактора, тобто в зону існування плазмового розряду. Отже, відбувається своєрідна внутрішня рекуперація теплоти екзотермічних процесів. Саме це явище зумовлює зменшення витрати енергії на плазмоліз  $H_2S$ .

**Висновки.** Створення закрученого потоку сірководню в плазмохімічному реакторі сприяє, перш за все, стабілізації плазмового розряду, а відтак усталеному перебігу процесу плазмолізу. Експериментально визначені градієнти температур і тисків у реакторі підтверджують розподіл потоків під впливом відцентрових сил і дають змогу пояснити ефект газодинамічної стабілізації розряду. Відцентрова сепарація продуктів плазмолізу сірководню надалі сприятиме збільшенню парціального тиску парів сірки на периферії реактора та виникненню кластерів сірки як зародків конденсованої фази, які передують утворенню полімеру.

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження впливу різних чинників плазмолізу сірководню на формування макромолекул полімерної сірки.

1. Диссоциация сероводорода в ВЧ-разряде / Е.Г. Крашенинников, В.Д. Русанов, С.В. Санюк и др. // Журн. техн. физики. – 1986. – Т.56. – Вып. 6. – С. 1104–1109.
2. Диссоциация сероводорода в плазме // А.В. Балебанов, Б.А. Бутылин, В.К. Животов 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.: ВИНТИ, 1999, №2. – С. 7–12.
4. Знак З.О. Моделирование процесса одержання полімерної сірки внаслідок плазмохімічного перероблення сірковмісних сполук // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 5. – С.44–48.
5. Животов В.К., Русанов В.Д., Фридман А.А. Диагностика неравновесной химически активной плазмы. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 216 с.
6. Мачерет С.О., Русанов В.Д., Фридман А.А. Неравновесная кластеризация в поле центробежных сил и диссоциация молекул в плазме // Журн. техн. физики. – 1987. – Т. 57. – № 4. – С. 712–720.
7. 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.