

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Дайрабай Д. Д.,
д. т. н., проф. Голубев В. Г.,
д. т. н., профессор Левданский А. Э.,
PhD, доцент Серикулы Ж.

Казахстан, г. Шымкент, ЮКГУ им. М. Ауэзова
Белоруссия, г. Минск, БГТУ

Abstract. *The detailed analysis of the phase transition of sulfur given its modifications is presented and sulfur parameters are analyzed taking into account the temperature and pressure. This information allows you to manage phase transition and produce the particles of a certain size, that is the most important in nanotechnology. The expression for calculating the number of heterogeneous condensation centers in the bulk of dusty gas mixture is proposed. The process of dispersed phase formation and its modes, which allow calculating the main parameters of the elemental sulfur desublimation, is described.*

Keywords: *nucleation, phase, supersaturating, diagram, process, modification, phase transition, expression, dispersion ability.*

Характерным признаком присутствия серы в природном газе является зеленовато-желтый пар [1]. Очевидно, что резкое уменьшение давления и температуры создает условия для пересыщения пара.

В тоже время особенность фазовой диаграммы серы заключается в том, что твердая сера может существовать в нескольких модификациях в зависимости от того, при каких условиях происходит фазовый переход. На рис. 1 показана соответствующая фазовая диаграмма по данным авторов [2].

На рис. 1 также схематически показана рабочая линия процесса десублимации. Если пар в аппарате изменяет состояние в направлении стрелки на рабочей линии, тогда происходит фазовый переход от пара к твердой фазе серы.

Построение фазовой диаграммы в полном виде требует знания полного состава газов. В таблице 1 приведены данные по наиболее распространенному составу кислых газов без учета серы. Однако, по данным [1] добавочное к указанной в таблице 1 газовой основе содержание сероводорода и других сернистых компонентов может достигать 10-30%, а иногда – до 50% [2 с. 124].

На рис. 1 показана фазовая диаграмма для газов данного состава определенная авторами с помощью пакета моделирования фазовых диаграмм. Мы отметили на данной диаграмме положение критической точки, рассчитанной по результатам второго раздела (т.е. точки минимума энергии Гиббса для частиц минимального) [3].

Как видно, есть несколько характерных линий. Есть линия точек кипения (барботажного), и есть кривая точек росы. Эти две кривые соответственно представляют условия насыщенности, когда данный газовый состав является полностью жидким или полностью газообразным. Чтобы гарантировать, что в процессе десублимации не образуется жидкая фаза, необходимо управлять процессом так, правее точки росы.

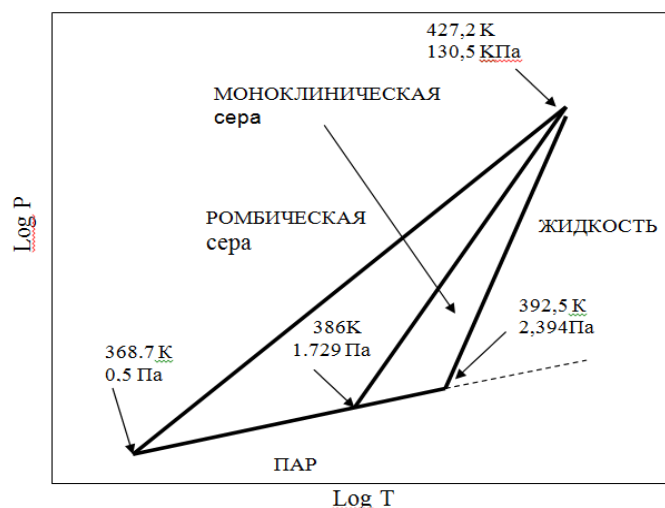


Рис. 1. Фазовая диаграмма серы

Таблица 1. Натуральная основа кислых газов

Компонент	Молекулярный процент	Компонент	Молекулярный процент
Метан	83.155	n-Гексан	0.012
Этан	7.05	Нитроген	3.106
Пропан	3.514	Диоксид карбона	2.075
n-Бутан	0.554	Молекулярная масса	19.4532 кг/кмоль
i-Бутан	0.412	Плотность	0.825 кг/см ³
n-Пентан	0.048	Относительная плотность	0.6732
i-Пентан	0.074		

Область между двумя кривыми представляет собой равновесную смесь пара и жидкости. Точка, в которой встречаются две кривые, называют критической точкой для газовой смеси.

Крайнее положение точки росы относительно температуры и максимальное давление, при котором возможно сосуществование фаз, определяют две линии, между которыми возможно совместное существование двух фаз (рис. 2).

Важно отметить, что положение этих линий существенно зависит даже от малых добавок серосодержащих газов [4].

С учетом изложенного, опишем процесс формирования дисперсной фазы и режимы процесса. Таким образом, в процессе десублимации необходимо пересечь линию раздела фазовых состояний, не заходя в область жидкой фазы. Это проще всего регулировать с помощью одновременного снижения давления и температуры процесса [5].

На рис. 3 приведены зависимости давления насыщенных паров серы от температуры по данным различных авторов.

При быстром выходе газа из отверстия (например, при смятии) большое количество тепла преобразуется в кинетическую энергию потока, что приводит, в свою очередь, к быстрому понижению температуры газа, в этот момент начинается процесс нуклеации – его первая стадия.

В реальных аппаратах происходят и гомогенная и гетерогенная нуклеации. Кроме того, в газовых смесях процессы образования ядра могут быть гомомолекулярными (вовлекающими один компонент) или гетеромолекулярными (вовлекающими два или более компонента).

Другой аспект связан с тем, что частицы твердой фазы, как правило, несут электрический заряд. Это заряд возникает в результате трения между частицами пыли и газом, в результате соударений их друг с другом, а также при обработке парогазовой смеси в аппаратах. Для этих случаев получены следующие соотношения [8]:

$$(\mu_r - \mu_\infty)_l = kT \ln(P_r/P_s) = 2\sigma v_l/r - q^2 v_l/8\pi r^4. \quad (1)$$

На рис. 4 показана полученная в результате системного анализа и декомпозиции ^{*}схема стадий большинства химико-технологических процессов, в которых используется процесс десублимации, и имеют место явления трансформации дисперсных систем [9].

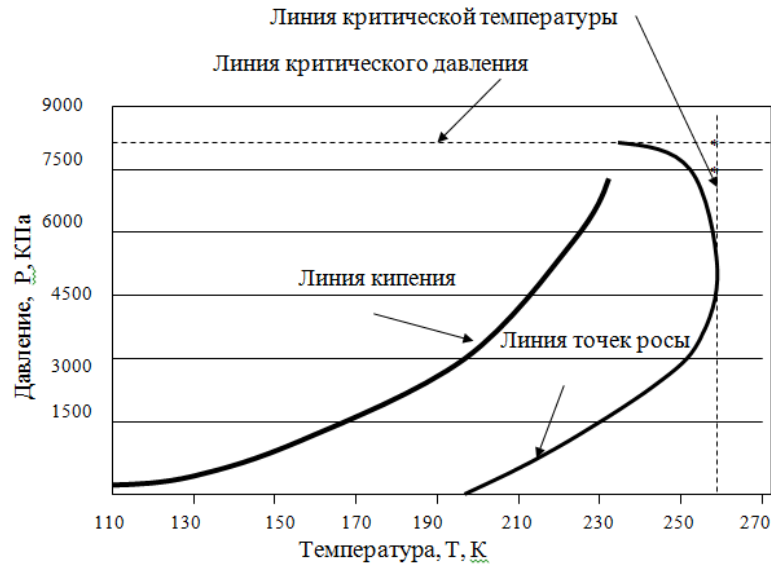
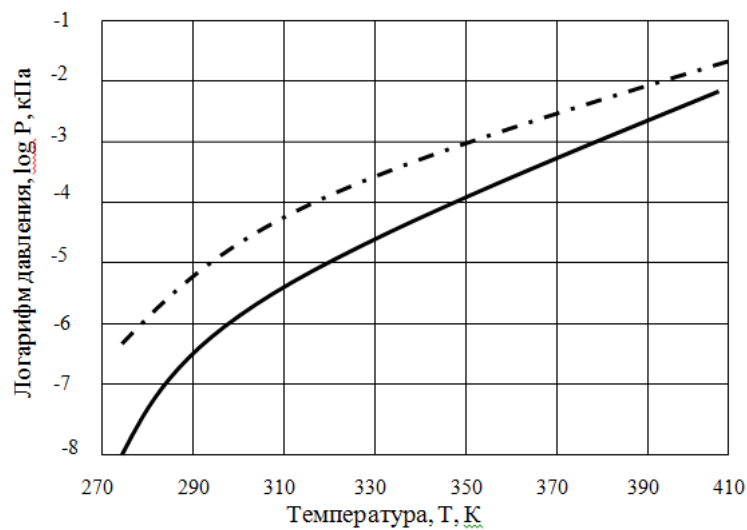


Рис. 2. Модифицированная фазовая диаграмма природного газа



пунктир - данные Григорьевы (1997) [6];
сплошная линия - данные группы NYSYS [7]

Рис. 3. Давление насыщенных паров серы

Для наиболее мелких частиц принципиальную роль играет степень пересыщения пара, т.к. центрами конденсации или агрегации могут стать только частицы пыли с характерным размером, превышающим критический радиус зародышей при гомогенной конденсации. На этом основании получено выражение для расчета количества центров гетерогенной конденсации в объеме запыленной парогазовой смеси [10]:

$$N_p = \frac{6g \left[\int_{F(S)}^{\infty} f(r) dr \right]^2}{\pi \rho_p \int_{F(S)}^{\infty} (2r)^3 f(r) dr} \quad (2)$$

где g -запыленность парогазовой смеси; r -радиус частицы пыли; $f(r)$ -функция распределения частиц пыли по размерам; $F(S)$ -функция, описывающая зависимость критического размера от степени пересыщения.

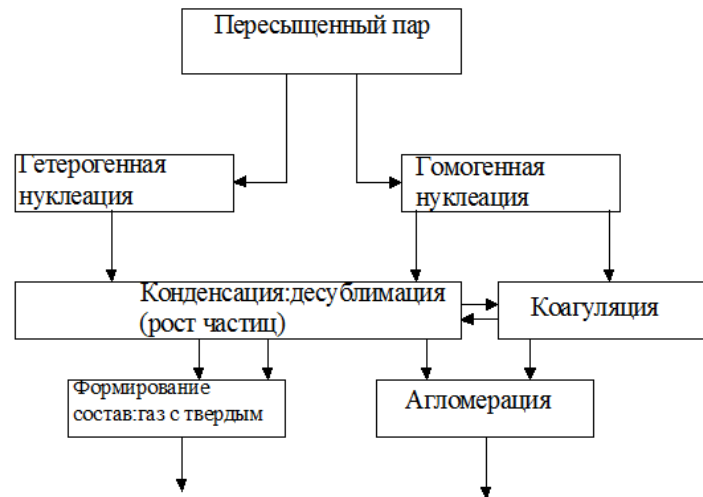


Рис. 4 - Схема составляющих стадий процесса десублимации

Для описания кинетики гомогенной нуклеации весьма удачной представляется модель, базирующаяся на уравнениях Беккера-Дёринга [11]:

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = w_{n-1, n}^{(+)} f(n-1, t) - w_{n, n-1}^{(-)} f(n, t) + w_{n+1, n}^{(-)} f(n+1, t) - w_{n, n+1}^{(+)} f(n, t) \quad (3)$$

В уравнении (3) использованы следующие обозначения:

$f(n, t)$ - функция распределения кластеров новой фазы, содержащих n одиночных частиц (или молекул); $w_{n-1, n}^{(+)}$ - среднее число происходящих в единицу времени объединений одиночной частицы с кластером порядка $n-1$, приводящих к увеличению порядка кластера до n ; $w_{n, n-1}^{(-)}$ - среднее число происходящих в единицу времени фрагментаций кластера порядка n с потерей одной частицы, приводящих к снижению порядка кластера до $n-1$; $w_{n+1, n}^{(+)}$ - среднее число происходящих в единицу времени объединений одиночной частицы с кластером порядка n , приводящих к увеличению порядка кластера до $n+1$; $w_{n+1, n}^{(-)}$ - среднее число происходящих в единицу времени фрагментаций кластера порядка $n+1$ с потерей одной частицы, приводящих к снижению порядка кластера до n .

Вводя понятие потоков кластеров, можно переписать уравнения Беккера-Дёринга в более компактной форме:

$$\frac{\partial f[n, t]}{\partial t} = J_{n-1} - J_n, \quad (4)$$

Где

$$J_{n-} = w_{n-1, n}^{(+)} f(n-1, t) - w_{n, n-1}^{(-)} f(n, t). \quad (5)$$

Отсюда

$$J_n = w_{n,n+1}^{(+)} f(n, t) - w_{n+1,n}^{(-)}. \quad (6)$$

Процесс первичной нуклеации продолжается до тех пор, пока в системе имеется пересыщение смеси. При этом образуются первичные кластеры определенного порядка, который определяется из термодинамического баланса энергии Гиббса и свободной поверхностной энергии.

Появляющиеся в системе в результате первичной нуклеации кластеры образуют мономеры новой фазы, которые далее агрегируют по иному механизму. Это может быть диполь-дипольная коагуляция, осуществляющаяся по теории Дерягина и др. [12].

Уравнения Смолуховского для коагуляции нерастворимой фазы на этой стадии процесса с учетом химического источника выглядят следующим образом:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} N_{j,i-j} C_j(t) C_{i-j}(t) - \sum_{j=1}^{\infty} N_{i,j} C_i(t) + \Phi_i(t); \quad (7)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = - \sum_{j=1}^{\infty} N_{1,j} C_1(t) C_j(t) + \Phi_1(t), \quad (8)$$

где C_i - объемная концентрация кластеров порядка i ; $N_{i,j}$ - ядра коагуляции; $\Phi_i(t)$ - интенсивность химического источника кластеров.

Если принять для простоты, что в результате первичной нуклеации возникают только мономеры нерастворимой фазы, то можно записать [12].

$$\Phi_i(t) = 0; \quad (9)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = - \sum_{j=1}^{\infty} N_{1,j} C_1(t) C_j(t) + \chi k \exp(-k(t - \tau_n)), \quad (10)$$

где k - константа скорости химической реакции; χ - коэффициент, учитывающий массу мономера; τ_n - характерное время первичной нуклеации.

Для создания пересыщения, которое необходимо для начала нуклеации и роста частицы, необходимы специальные условия.

Газовая смесь может быть пересыщена посредством следующих процессов:

- 1) Химические газовые реакции фазы.
- 2) Косвенное охлаждение.
- 3) Прямое охлаждение, или охлаждение в результате адиабатного расширения.

В турбулентных газовых потоках, обладающих сложной структурой, имеют место большие скоростные градиенты. Такие градиенты приведут к тому, что частицы движутся в разных направлениях с разными скоростями. Гравитационные силы будут также играть роль.

Кроме того, важно иметь в виду, что природный газ - смесь многих отличающихся компонентов с отличающимися молекулярными размерами. Поэтому полностью переносить на смесь газов выводы, полученные для однородного газа нельзя. Необходим учет приведенных выше реальных фазовых диаграмм.

Для сохранения ультрадисперсной консистенции частиц процесс должен вестись в правильном временном режиме, что было авторами экспериментально.

Для получения ультрадисперсных частиц серы важно минимизировать время пребывания этих частиц в зоне резких перепадов давления, т.к. это способствует агрегации частиц.

Лучшим способом можно считать процесс адиабатного расширения, либо, что технически проще осуществимо, быстрый съем тепла в интенсивном режиме с помощью десублимационного конденсатора новой конструкции. С точки зрения управляемости процесса второй вариант имеет преимущества.

Для правильного расчета десублиматора необходимо знание точек росы для извлекаемого компонента.

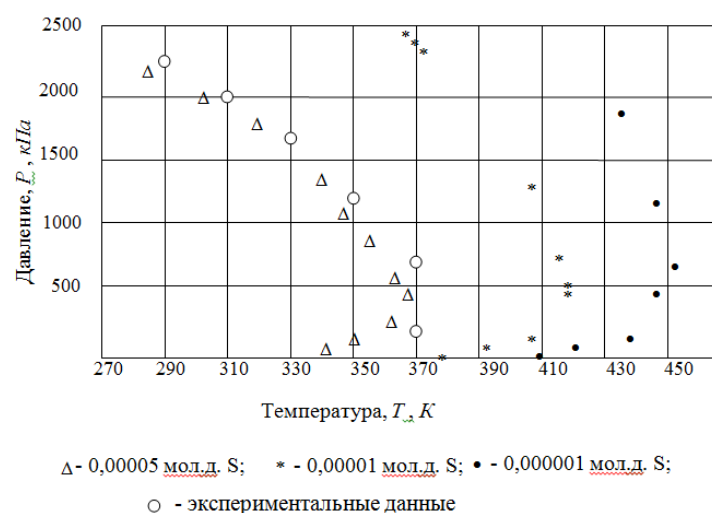


Рис. 5. Диаграмма точек росы для кислых газов при различных концентрациях элементарной серы в газе

На рис. 5 приведена полученная нами в результате обработки экспериментальных данных различных авторов и наших теоретических исследований диаграмма точек росы для элементарной серы в составе кислых газов [13].

Полученная диаграмма будет полезна при расчете процесса десублимации при косвенном охлаждении и выборе правильных эксплуатационных режимов в том случае, когда состав газа и содержание в нем серосодержащих газов известны.

Таким образом, в данной работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, а также процесс формирования дисперсной фазы и режимы процесса позволяющие рассчитывать основные параметры процесса десублимации элементарной серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Govind Menon and Robert. The scaling attractor and ultimate dynamics for Smoluchowski's coagulation equations. - J. of Geophysical Research, 2006 - P. 138 - 156.
2. Волченко В.Ф. Моделирование свойств полидисперсных структур. - Минск: Наука и техника, 1991. - 375 с.
3. Christoph Walker. The discrete diffusive coagulation-fragmentation equations with scattering //Nonlinear Analysis. - 2004. - P. 121 - 142.
4. George A. Jackson. Using Fractal Scaling and Two - Dimensional Particle Size Spectra to Calculate Coagulation Rates for Heterogeneous Systems //Journal of «Colloid and interface science 202». - 1998. - P. 20 - 29.
5. Christina Haley, J.H. Weaver. Buffer - layer - assisted nanostructure growth via two - dimensional cluster - cluster aggregation //Surface Science. - 2002. - P. 243-250.
6. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. - Новосибирск: Наука, 1991. - 143 с.
7. Durlinsky Louis J., Brady John F. Dynamic simulation of bounded suspensions of hydrodynamically interacting particles //J. Fluid Mech. - 1989. - С. 39 - 67.
8. Макеев А.А. Процессы диспергирования и замораживания растворов в установках криохимического синтеза неорганических материалов. - М.: МИХМ, 1993. - 16 с.
9. Федосеев В.Ф. О гранулообразовании в органических жидкостях //ТОХТ. - 1981. - Т. 15, № 2. - С. 187 - 192.
10. Лушнипов А.А., Негин А.Е., Пахомов А. В., Смирнов Б. М. Аэрогельные структуры в газе. - М.: Химия, 1991. - 123 с.
11. Кутепов А.М. Процессы и аппараты химической технологии. - М.: Центр «Интеграция», 2001. - 600 с.
12. Colm Connaughton, R. Rajesh, and Oleg Zaboronski. Breakdown of Kolmogorov scaling in models of cluster aggregation with deposition, 2007. - P. 228 - 242.
13. Досмаканбетова А.А., Голубев В.Г. Процесс формирования дисперсной фазы и режимы процесса получения серы на основе десублимации //Республиканский научный журнал «Наука и образование Южного Казахстана». - Шымкент, 2010. - № 6. - С. 124 - 127.