

FTAMP 61.13.21

А.А. Досмаканбетова¹- негізгі автор, ©
М.Д. Сабырханов², Н.Т. Сейтханов³,
Л.А. Сейткасимова⁴, А.Н. Исаева⁵



¹Техн. ғылым. канд., доцент, ²Техн. ғылым. канд., аға оқытушы,
³Техн. ғылым. канд., доцент, ⁴Аға оқытушы, ⁵PhD

ORCID

¹<https://orcid.org/0000-0002-9385-6267> ²<https://orcid.org/0009-0004-0599-913X>
³<https://orcid.org/0000-0002-1734-3646> ⁴<https://orcid.org/0009-0008-2113-6675>
⁵<https://orcid.org/0000-0002-4833-1904>



^{1,2,3,4}М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті,



Шымкент қ., Қазақстан Республикасы

⁵Шымкент университеті, Шымкент қ., Қазақстан Республикасы



¹daulet_ospl@mail.ru

<https://doi.org/10.55956/RSIX5401>

ДЕСУБЛИМАЦИЯ НЕГІЗІНДЕ КҮКІРТ АЛУ ҮРДІСІНІҢ РЕЖИМДЕРІ

Аңдатпа. Зерттеу жұмысының мақсаты ультрадисперстік бөлшектерді алу үшін десублимация үрдісін басқару әдісін әзірлеу болып табылады. Өртүрлі авторлардың эксперименттік мәліметтерінің шолуы негізінде термодинамикалық параметрлер және күкірттің фазалық диаграммаларының сипаттамалық шектік нүктелері анықталды. Табиғи газда күкірттің болуының тән белгісі – жасыл-сары бу. Қысым мен температураның күрт төмендеуі будың аса қанығуына жағдай жасайтыны анық. Сонымен қатар, күкірттің фазалық диаграммасының ерекшелігі – қатты күкірт фазалық ауысудың қандай жағдайда болатынына байланысты бірнеше модификацияда болуы мүмкін. Нақты көп компонентті бу-газ қоспаларын десублимациялау үрдістерінің кинетикалық сипаттамаларын есептеудің жеңілдетілген инженерлік әдісі ұсынылған. Ұсынылған әдістеме құрамында күкірті бар газдарда сыналды және белгілі тәжірибелік деректермен дәйектілігін көрсетті.

Тірек сөздер: нуклеация, дисперсті фаза, десублимация, ультрадисперстік ұнтақ, қаныққан бу, аса қаныққан бу, термодинамика, сыни нүктелер.



Досмаканбетова, А.А. Десублимация негізінде күкірт алу үрдісінің режимдері [Мәтін] / А.А. Досмаканбетова, М.Д. Сабырханов, Н.Т. Сейтханов, Л.А. Сейткасимова, А.Н. Исаева // Механика және технологиялар / Ғылыми журнал. – 2024. – №1(83). – Б.328-335. <https://doi.org/10.55956/RSIX5401>

Кіріспе. Десублимация үрдісін басқарудың ұсынылған әдісін қолдану саласы жылу энергетикасы және химия өнеркәсібі, металлургия, медицина және басқалар болып табылады. Ультрадисперсті ұнтақ материалдарының микроқұрылымының ерекшеліктері оларға қарапайым материалдармен салыстырғанда бірегей жаңа қасиеттерді береді. Бұл ерекшеліктерге мыналар жатады: жоғары меншікті бет, материалдың барлық көлемінде химиялық белсенді орталықтардың жоғары концентрациясы, жоғары энергиямен қанықтыру. Ультрадисперсті жүйелердің қасиеттері берілген сипаттамалары бар жаңа материалдарды құрудың кең перспективаларын ашады [1-3].

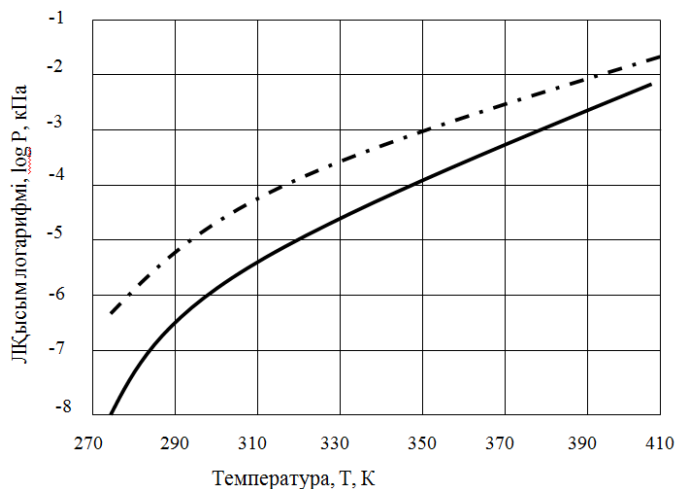
Десублимация процесі – салқындату бетіндегі үштік нүктеден төмен қысым кезіндегі сублимацияланған будың конденсация үрдісі. Жүйеде кристалданудың басталу температурасына жеткенде компоненттің кристалдануы жүреді, ол толық кристалдану температурасында аяқталады. Яғни, жүйенің кристалдануы белгілі бір шектік температура аралығында жүреді. Эвтектикалық нүктеде жүйе өзгермейтін күйде болады. Сонымен қатар, сұйық фазаның құрамы кристалдану температурасына сәйкес келетін эвтектикалық нүктеге дейін өзгереді.

Ескі фазаның шамадан тыс қаныққан күйін құру бірінші түрдегі фазалық ауысуды жүзеге асырудың қажетті шарты болып табылады, бірақ бұл фазалық түрлендірудің қажетті дәрежесі белгілі бір уақытта болуы үшін жеткіліксіз [4]. Сондықтан, қанықтыру үрдісін бастау үшін қажетті үрдісті құру осы үрдістің аппаратта қажетті тиімділікпен жүзеге асырылатынына кепілдік бермейді. Қаныққан ескі фазаның күйінде белгілі бір уақыт қалу қабілеті метатұрақты - бірінші түрдегі фазалық ауысулардың ең керемет ерекшеліктерінің бірі. Мұның себебі – метатұрақты күй шынымен тұрақты күйден энергетикалық тосқауылмен бөлінген.

Зерттеу шарттары мен әдістері. Десублимация үрдісін басқару әдісі бастапқы бу-газ қоспасында алдымен өзгермейтін температурада қысымды шектік мәнге дейін біртіндеп төмендету, содан кейін температураны өзгермейтін қысымда шық нүктесінің мәніне дейін қарқынды төмендету жүзеге асырылады. Десублимация үрдісін басқарудың ұсынылған әдісі энергия шығынын азайту кезінде шағын фракцияның ультрадисперстік ұнтағын алуға мүмкіндік береді.

Десублимация үрдісінде сұйық фаза аймағына өтпестен фазалық күйлердің бөліну сызығын кесіп өту керек. Бұл үрдістің қысымы мен температурасын бір уақытта төмендету арқылы оңай реттеледі.

1-суретте әртүрлі авторлардың мәліметтері бойынша күкірттің қаныққан буының қысымының температураға тәуелділігі көрсетілген.



үзік сызық - Григорьев деректері; тұтас сызық- NYSYS тобының деректері.

Сурет 1. Күкірттің қаныққан буының қысымы

Газ құбардан тез шыққан кезде жылудың көп мөлшері ағынның кинетикалық энергиясына айналады, бұл өз кезегінде газ температурасының

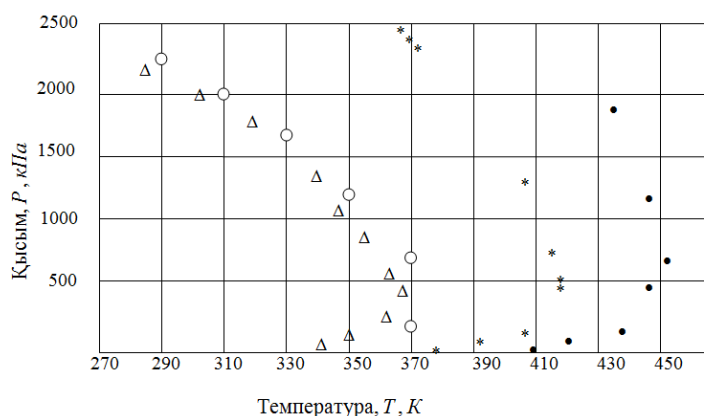
тез төмендеуіне әкеледі. Осы кезде нуклеация үрдісінің бірінші кезеңі басталады.

Нақты аппараттарда гомогенді және гетерогенді нуклеация жүреді. Сонымен қатар, газ қоспаларында ядроның түзілу үрдістері гомомолекулалық (бір компонентті қамтитын) немесе гетеромолекулалық (екі немесе одан да көп компоненттерді қамтитын) болуы мүмкін.

Тағы бір аспект қатты фазалық бөлшектердің электр зарядын алып жүруіне байланысты [5]. Бұл заряд шаң бөлшектері мен газ арасындағы үйкеліс нәтижесінде, олардың бір-бірімен соқтығысуы нәтижесінде, сондай-ақ аппараттардағы бу-газ қоспасын өңдеу кезінде пайда болады.

Гетерогенді нуклеация кезінде көлемді конденсация үрдісін басқаратын негізгі факторлар қанығу дәрежесі мен ұнтақтың дисперсті құрамы, сондай-ақ аппарат қабырғаларының субстраты болып табылады. Күрделі құрылымы бар турбулентті газ ағындарында үлкен жылдамдық градиенттері болады. Мұндай градиенттер бөлшектердің әртүрлі жылдамдықпен әртүрлі бағытта қозғалуына әкеледі. Гравитациялық күштер де рөл атқарады. Сонымен қатар, табиғи газ әртүрлі молекулалық өлшемдері бар көптеген әртүрлі компоненттердің қоспасы екенін есте ұстаған жөн. Бөлшектердің ультрадисперстік консистенциясын сақтау үшін үрдіс дұрыс уақыт режимінде жүргізілуі керек.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау. Десублиматорды дұрыс есептеу үшін алынған компоненттің шық нүктелерін білу қажет. 2-суретте әртүрлі авторлардың тәжірибелік деректерін және теориялық зерттеулерімізді өңдеу нәтижесінде алынған қышқыл газдар құрамындағы элементарлы күкірт үшін шық нүктелерінің диаграммасы берілген [1].



Δ – 0,00005 мольдік үлес S; * – 0,00001 мольдік үлес S; o – 0,00001 мольдік үлес S; • – 0,000001 мольдік үлес S.

Сурет 2. Газдағы күкірттің әртүрлі концентрациясындағы қышқыл газдарға арналған шық нүктелерінің диаграммасы

Алынған диаграмма жанама салқындату кезінде десублимация үрдісін есептеуде және газдың құрамы мен күкірті бар газдардың мөлшері белгілі болған жағдайда дұрыс жұмыс режимдерін таңдауда пайдалы болады.

Бастапқы нуклеаттардың біртекті түзілуінің кинетикасын анықтайтын параметрлер, көп компоненттілікті ескере отырып (атап айтқанда, құрамында күкірт бар газдар) және инженерлік есептеулерде оңай пайдалану мүмкіндігі үшін біршама өзгертіліп, реттелуі мүмкін.

Беккер-Деринг теориясына негізделген біртекті нуклеация жылдамдығы, түрлендірулерден кейін келесі өрнек бойынша анықталады [2,6]:

$$I = \frac{p_v x_v}{kT} \left(\frac{2\sigma}{\pi m} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{16\pi\sigma^3 m^2}{3(kT)^3 \rho_p^2 (\ln S)^2} \right) \quad (1)$$

мұндағы: I – нуклеаттардың түзілу жылдамдығы, $\text{м}^{-3} \text{с}^{-1}$; p_v – будың парциалды қысымы, кПа; x_v – десублимат буының мольдік үлесі; m – десублиматтың молекулярлық салмағы, кг; ρ_p – десублиматтың тығыздығы, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Гетерогенді нуклеация орталықтары болған кезде үрдістің бірқалыпсыз факторын есепке алу үшін Хельген өрнегіне түзету енгіземіз:

$$I = \Theta \kappa \alpha K n_s^2 \pi R^{*2} \exp \left(- \frac{4\pi\sigma R^{*2}}{3kT} \right) \quad (2)$$

мұндағы Θ - Хельгеннің изотермиялық емес факторы; K - Зельдовичтің тепе-теңдікке түзетуі; α - орта ағынының орташа жылдамдығы, м/с; K - фазааралық жылу кедергісі кезіндегі температураның секіруін ескеретін десублимация коэффициенті; n_s - аса қанығу кезіндегі мономерлердің концентрациясы, м^{-3} .

Нуклеаттардың шектік радиусы тиісті формуланы түрлендіру арқылы анықталады:

$$R^* = \sqrt{\frac{2\sigma V_S}{kT \ln S}} \quad (3)$$

мұндағы V_S - десублиматтың меншікті молекулярлық көлемі, м^3 .

Газ ортасындағы аса қанығу мынадай формула бойынша анықталады:

$$S = \frac{p_v}{p_s(T)} \quad (4)$$

Күкірт нуклеаттарының беттік керілуін анықтау үшін Брок пен Миллер алған келесі жартылай эмпирикалық қатынасты қолдану ұсынылады:

$$\sigma = p_c^{2/3} T_c^{1/3} Q \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1,222} \quad (5)$$

$$Q = 1,1207 \left(1 + \frac{(T_k/T_c) \ln p_c}{1 - (T_k/T_c)} \right) - 0,281 \quad (6)$$

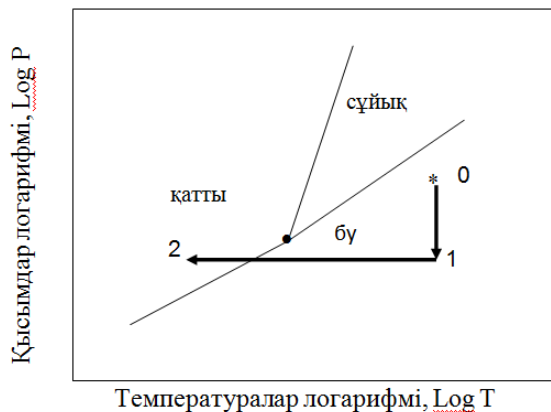
мұндағы T_k - қайнау температурасы, °С.

Температураны реттеу арқылы десублимация үрдісін басқару әдісінде бастапқы бу-газ қоспасында қысымның өзгермейтін температурада критикалық мәнге дейін біртіндеп төмендеуі, содан кейін температураның өзгермейтін қысымда шық нүктесінің мәніне дейін қарқынды төмендеуі жүзеге асырылады. Ұсынылған әдістің мәні – десублимация үрдісін басқару белгілі бір ретпен жүзеге асырылады.

Жүйенің осы аймағында болатын өзгерістер кристалдардың гетерогенді өсуіне және химиялық құрамның ауытқуына ықпал етеді. Балқымалар салқындаған кезде бастапқыда таза компоненттің кристалдары пайда болады, сұйық фазаның құрамы бүкіл сызық бойымен өзгереді. Бұл аймақта мөлшері жағынан бір-бірінен айтарлықтай ерекшеленетін кристалдар түзіледі. Температураның төмендеуімен жүйе әртүрлі компоненттердің кристалдарының механикалық қоспасын қалыптастыру үшін толығымен кристалдық күйге өтеді.

Жоғары энергетикалық тосқауыл әр нақты жолға сәйкес келеді, оның бойында ауысу жалғасуы мүмкін, сондықтан үрдістің нақты жолы ең төменгі энергия шығындарының талабына сәйкес келеді. Десублимация үрдісінде сұйық фаза аймағына өтпестен фазалық күйлердің бөліну сызығын кесіп өту керек. Десублимация үрдісінде сұйық фаза пайда болмауын қамтамасыз ету үшін үрдісті шық нүктесінің оң жағында басқару керек.

Десублимация үрдісінің жұмыс сызығына сәйкес (3-сурет), бастапқы нүкте 0 нүктесі, бұл ол сұйықтық сызығының оң жағында және астында орналасқан.



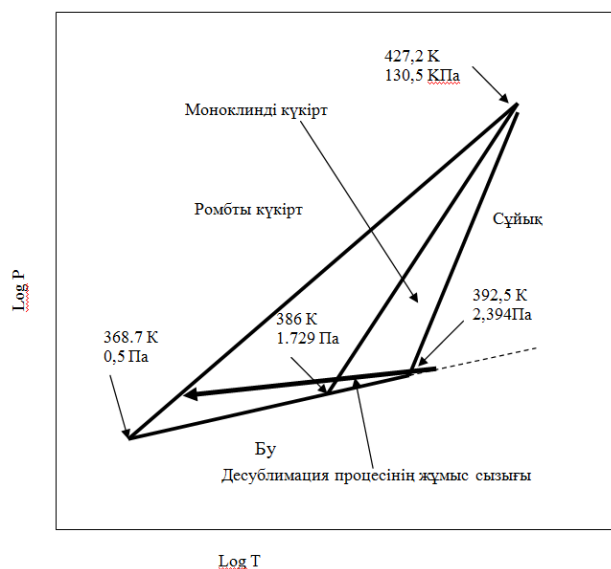
Сурет 3. Десублимация үрдісінің жұмыс сызығы

Үрдісті басқару келесі ретпен жүзеге асырылады. Бу-газ қоспасының қысымы 0 нүктесінен нақты бастапқы компонентке сәйкес келетін 1 - шектік мәнге дейін біртіндеп төмендей бастайды. Содан кейін олар бу-газ қоспасының температурасын 1-ші нүктеден 2-ші нүктеге дейін қарқынды төмендеті бастайды. Есептелген және сыни мәнге сәйкес келетін мәнге жеткенде, ультрадисперстік ұнтақ түрінде десублимат түзіледі. Мұндай басқару мүмкіндігі тек осы диапазонға тән жеке қасиеттері бар тұрақты тар фракцияның ультрадисперстік ұнтағын алуға мүмкіндік береді. Бұл фармацевтика, нанотехнология, радиоэлектроника және басқа да көптеген салалардағы өнімнің сапасы тұрғысынан өте маңызды.

Ұсынылған басқару әдісі, мысалы, күкірт, кремний және басқа да көптеген заттардың шағын фракциялық құрамының ультрадисперстік ұнтағын алу үшін қолданылады. Әдістің тиімділігі алынған өнімнің сапасына тікелей әсер ететін тұрақтандырылған фракциялық құрамның ультрадисперстік ұнтақтарын алу мүмкіндігімен көрінеді.

Күкірттің фазалық диаграммасының (4-сурет) ерекшелігі – қатты күкірт фазалық ауысудың қандай жағдайда жүретініне байланысты бірнеше модификацияда болуы мүмкін. Құрамында күкірт буы бар бастапқы бу-газ қоспасында $T=392,5$ К және $P=2,4$ Па қысымды $P=2$ Па-ға дейін біртіндеп төмендете бастайды (өйткені ол шық нүктесіне жақын), содан кейін температураны $T=86$ К мәніне дейін қарқынды төмендетеді.

Берілген температураға жеткенде, диаграммаға (4-сурет) сәйкес күкірт булары десублимациялана бастайды. Сонымен қатар, $T=427,2$ К және $P=130$ КПа-дан $T=368$ К және $P=0,5$ Па-ға дейінгі диапазонда бөлшектердің мөлшері 5 мкм болатын монокристалды күкірт түзіледі. $T=386$ К және $P=1,729$ Па-дан $T=368$ К және $P=0,5$ Па-ға дейінгі диапазонда бөлшектердің мөлшері 2,5 мкм болатын ромб тәрізді күкірт түзіледі. Осылайша, десублимация үрдісін басқарудың ұсынылған әдісі энергия шығынын азайту кезінде шағын фракцияның ультрадисперстік ұнтағын алуға мүмкіндік береді.



Сурет 4. Күкірттің фазалық диаграммасы

Қорытынды. Температураны реттеу арқылы десублимация үрдісін басқару, бастапқы бу-газ қоспасында алдымен өзгермейтін температурада қысымның шектік мәнге дейін біртіндеп төмендеуі, содан кейін температураның өзгермейтін қысымда шық нүктесінің мәніне дейін қарқынды төмендеуі жүзеге асырылады.

Наноматериалдарды биохимиялық әдістермен алудың технологиялық мәселелерін шешу үшін криогрануляциямен, сублимациямен және десублимациямен байланысты негізгі үрдістерді жүргізудің әртүрлі нұсқалары бар. Десублимация әдісінің артықшылығы – бөлшектердің бастапқы нуклеациясының жоғары жылдамдығының үйлесуі, яғни екінші ретті агрегация жылдамдығын реттеу мүмкіндігімен бастапқы нуклеация сатысы, яғни жоғары ретті кластерлердің өсу сатысы.

(1) – (6) қатынастары пайдаланып, шық нүктесінің сызықтарына жақын калып, үрдісті минималды энергия шығындарымен жүргізетіндей етіп, десублимация үрдісінің режимін басқаруға болады. Бұл басқару 4-суретте көрсетілген, ол толық фазалық диаграмманың көрінісі ретінде сипатталған [1].

Осылайша, ұнтақтың ультрадисперсиясына температураны шық нүктесінің сызығына жақын ұстау арқылы қол жеткізеді. Мұндай режимді екі кезеңге бөлуге болады: біріншісі қысымның біртіндеп төмендеуі; екіншісі қарқынды, бірақ реттелетін температураның төмендеуі. Бұл жағдайда температура шық нүктесінің сызығынан өтпеуі үшін сол күйінде қалуы керек.

Әдебиеттер тізімі

1. Генералов, М.Б. Криохимическая нанотехнология [Текст]: учебное пособие / М.Б. Генералов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 325 с.
2. Генералов, М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ [Текст]: учебное пособие / М.Б. Генералов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 397 с.
3. Смолкин, П.А. Процессы десублимации в химической технологии [Текст]: учеб. пос. / П.А. Смолкин, В.В. Лазарчук, В.Л. Софронов. – Северск: СГТИ, 2005. – 90 с.
4. Емельянов, А. Н. Об оценке параметров критической точки фазового перехода жидкость-пар металлов из экспериментов по изэнтропическому расширению ударно-сжатых пористых образцов [Текст] / А. Н. Емельянов, Д. В. Шахрай, В. В. Ким // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 159, Вып. 1. – С. 120-128. <https://doi.org/10.31857/s0044451021010107>.
5. Дайрабай, Д. Об одном способе управления процессом получения тонких дисперсий на основе десублимации [Текст] / Д. Дайрабай // Наука вчера, сегодня, завтра. – 2016. – [?]. – С. 82-87.
6. Golubev V., Dosmakanbetova A., & Brener A. Modelling the Sublimation-Desublimation processes for production of ultrafine powders // International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, 2013. Vol. 7, No. 7. P. 516-519.

Материал редакцияға 21.03.24. түсті.

**А.А. Досмаканбетова¹, М.Д. Сабырханов¹, Н.Т. Сейтханов¹,
Л.А. Сейткасимова¹, А.Н. Исаева²**

¹Южно-Казахстанский университет им. М.Ауезова, г. Шымкент, Казахстан

²Шымкентский университет, г. Шымкент, Казахстан

РЕЖИМЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ НА ОСНОВЕ ДЕСУБЛИМАЦИИ

Аннотация. Задачей данной работы является разработка способа управления процессом десублимации с целью получения ультрадисперсных частиц. На основании обзора экспериментальных данных различных авторов определены термодинамические параметры и характерные критические точки фазовых диаграмм серы. Характерным признаком присутствия серы в природном газе является зеленовато-желтый пар. 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. Предложена упрощенная инженерная методика расчета кинетических характеристик процессов десублимации реальных многокомпонентных парогазовых смесей. Предложенная методика апробирована на серосодержащих газах и показала хорошее согласие с известными экспериментальными данными.

Ключевые слова: зарождение, дисперсная фаза, десублимация, ультрадисперсный порошок, насыщенный пар, пересыщенный пар, термодинамика, критические точки.

A.A. Dosmakanbetova¹, M.D. Sabyrkhanov¹, N.T. Seitkhanov¹,
L.A. Seitkasimova¹, A.N. Issayeva²

¹M.Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

²Shymkent University, Shymkent, Kazakhstan

MODES OF THE SULFUR PRODUCTION PROCESS BASED ON DESUBLIMATION

Abstract. The objective of this work is to develop a method for controlling the desublimation process in order to obtain ultrafine particles. Based on a review of experimental data of various authors, thermodynamic parameters and characteristic critical points of sulfur phase diagrams were determined. A characteristic sign of the presence of sulfur in natural gas is a greenish yellow vapor. Obviously, a sharp decrease in pressure and temperature creates conditions for vapor supersaturation. At the same time, a feature of the sulfur phase diagram is that solid sulfur can exist in several modifications, depending on the conditions under which the phase transition occurs. A simplified engineering technique for calculating kinetic characteristics of real multicomponent vapor-gas mixtures' desublimation processes is proposed. The proposed technique was tested on sulfur-containing gases and showed good agreement with the known experimental data.

Keywords: nucleation, dispersed phase, desublimation, ultrafine powder, saturated steam, supersaturated steam, thermodynamics, critical points.

References

1. Generalov M.B. Kriokhimicheskaya nanotekhnologiya [Cryochemical nanotechnology]: textbook. – Moscow: IKTS «Akademkniga», 2006. – P. 325. [in Russian].
2. Generalov M.B. Osnovnyye protsessy i apparaty tekhnologii promyshlennykh vzyrychatykh veshchestv [Basic processes and devices of industrial explosives technology]: textbook. – Moscow: IKTS «Akademkniga», 2004. – P. 397. [in Russian].
3. Smolkin P.A., Lazarchuk V.V., Sofronov V.L. Protsessy desublimatsii v khimicheskoy tekhnologii [Desublimation processes in chemical technology]: textbook. – Seversk: SGTI, 2005. – P. 90. [in Russian].
4. Yemel'yanov A.N., Shakhray D.V., Kim V.V. Ob otsenke parametrov kriticheskoy toчки fazovogo perekhoda zhidkost'-par metallov iz eksperimentov po izoentropicheskomu rasshireniyu udarno-szhatykh poristykh obraztsov [On the estimation of the parameters of the critical point of the liquid-metal vapor phase transition from experiments on the isentropic expansion of shock-compressed porous samples] // Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki [Journal of Experimental and Theoretical Physics]. 2021. Vol.159, No.1. P.120-128. <https://doi.org/10.31857/s0044451021010107>, [in Russian].
5. Dayrabay D. Ob odnom sposobe upravleniya protsessom polucheniya tonkikh dispersiy na osnove desublimatsii [On one way to control the process of obtaining fine dispersions based on desublimation] // Nauka vchera, segodnya, zavtra [Science yesterday, today, tomorrow]. 2016. P. 82-87. [in Russian].
6. Golubev V., Dosmakanbetova A., & Brener A. Modelling the Sublimation-Desublimation processes for production of ultrafine powders // International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, 2013. Vol. 7, No. 7. P. 516-519.