

Р. Р. Набиев, К. А. Терещенко, Н. В. Улитин

ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ КАВИТАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СЕРЫ

Ключевые слова: кавитация, олигомерная сера, энергосбережение, акустический резонатор.

Предложен новый подход к получению полимерной серы, основанный на одновременном воздействии температуры до 160–180°C, давления до 20 МПа, интенсивных сдвиговых деформаций с гидроакустическими колебательными воздействиями выше 1 кГц. Показано, что применение кавитационных воздействий на расплав серы, помимо увеличения выхода олигомерного продукта, позволяет понизить начальную температуру протекания процесса. Свойства образцов олигомерной серы полученные данным способом были сравнены с свойствами серы Кристекс ОТ-33.

Keywords: cavitation, oligomeric sulfur, energy efficiency, acoustic resonator.

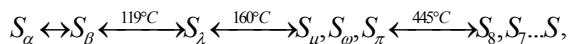
A new approach to production of polymeric sulfur, based on the simultaneous effect of temperature to 160–180 °C, pressures up to 20 MPa, intense shear with sonar vibrational effects above 1 kHz proposed. Shown that the use of cavitation effects on molten sulfur, in addition to increasing the yield of oligomeric product, allows lower initial temperature of the process. Properties of oligomeric sulfur samples obtained by this approach were compared with the properties of sulfur Crystex OT-33.

Введение

Резкий рост количества автомобилей увеличивает потребность в шинах высокого качества, в том числе металлокордных, производство которых невозможно без полимерной серы (ПС) из-за высоких требований к конфекционным свойствам при транспортировке и хранении. В РТ эта проблема ещё более актуальна, так как на крупнейшее в этой отрасли предприятие ОАО «Нижекамскшина» приходится третья часть выпускаемых в России шин [1].

В качестве агента вулканизации ОАО «Нижекамскшина» приходится импортировать серу марки кристекс ОТ-33 по цене \$3000 за тонну, в то время как на соседнем предприятии ОАО «Нижекамскнефтехим» производится большое количество газовой серы как побочный продукт сероочистки топлив. Это делает актуальной задачу разработки энергосберегающей и экологически чистой технологии производства ПС, которое отсутствует в России.

ПС – одна из аллотропных форм серы, эндотермически полимеризующаяся из низкомолекулярной S₈[2]. В общем случае сера претерпевает ряд аллотропных переходов в соответствии со схемой:



где S_α – ромбическая сера, S_β – моноклинная сера, S_λ – жидкая циклооктосера, S_μ, S_ω – высокомолекулярная сера, S_π – циклооктосера более плотной упаковки[3].

Для переработки каучуков используют серу S_α, S_β, S_μ. S_μ обладает значительными преимуществами перед низкомолекулярной. При применении ПС в качестве агента вулканизации каучуков не происходит образования крупных неравномерно распределённых серных агломератов, в результате кристаллизации низкомолекулярной серы избыточно растворившейся при смешении. ПС не диффундирует к поверхности изделия, сохраняя

высокую аутогезию и не требует применения бензина в ряде операций при сборки шин. Это приводит к улучшению санитарно-гигиенических условий труда и противопожарной безопасности. Преимуществом ПС также является большая склонностью к подвулканизации. Это связано с превращением части полимерной серы при температуре 120°C в ромбическую форму, при котором сера проходит стадию активного состояния.

Одним из распространённых способов получения ПС является перевод кристаллической серы в газообразное состояние при T ~ 500°C с последующим её резким охлаждением при T = – 196°C, что энергоресурсозатратно и экологически тяжело.

При этом состав получаемого продукта можно оценить по температуре нагрева смеси перед охлаждением, которая влияет на константы равновесия:

$$[S_{\mu}] = \frac{\bar{K}_1}{8\bar{K}_3} \frac{(\bar{K}_3[S_8])^{1/8}}{\{1 - (\bar{K}_3[S_8])^{1/8}\}^2};$$

$$[S_8]_0 = [S_8] + [S_{\mu}] + [S_{\pi}];$$

$$[S_{\pi}] = K_8[S_8],$$

где [S₈]₀ – начальная концентрация серы S₈, [S₈] – равновесная концентрация серы S₈ (S_α, S_β, S_λ), [S_μ] – равновесная концентрация ПС, K₁ – константа раскрытия цикла S₈ и образования бирадикала, K₃ – константа присоединения молекулы S₈ к растущей полимерной цепи, K₈ – отношение констант скорости образования серы S_λ и S_π из активных бирадикалов S₈[4].

Описание экспериментальной установки

Предложен новый подход к получению ПС, основанный на одновременном воздействии температуры до 160–180°C, давления до 20 МПа, интенсивных сдвиговых деформаций с гидроакустическими колебательными

воздействиями выше 1 кГц. Возникновение акустического излучения в жидкости с амплитудой звукового давления приводит к тому, что потоке жидкости возникают пузыри, при схлопывании которых создаются кратковременные импульсы давления. При этом осуществляется достижение серой наноразмерного состояния с разрушением кристаллических образований с последующей полимеризацией.

Все это реализуется на установке, показанной на рис. 1. Установка состоит из насосов, емкостей с реакционной массой, всасывающих и нагнетательных трубопроводов, блока питания калибратора давления, специальных устройств акустико-кавитационного воздействия и системы охлаждения. Для создания концентрированных кавитационных воздействий нами было использовано специальное устройство, обеспечивающее резкое изменение направление потока. Резкое изменение направления течения сопровождается возникновением значительных пульсирующих областей скоростей потоков.

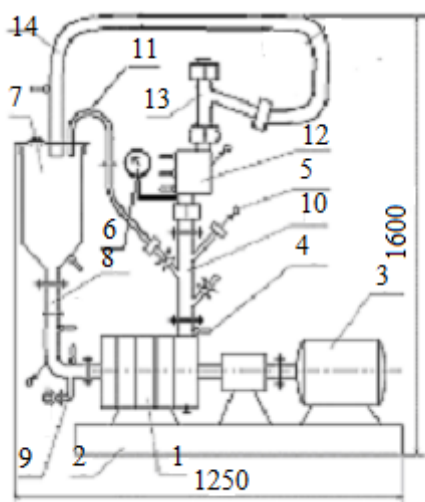


Рис. 1 – Схема опытно-лабораторной установки:
1 – насос, 2 – станина, 3 – редуктор насоса, 4 – переключатель потоков, 5 – патрубок для слива, 6 – манометр, 7 – емкость для реакционной массы, 8 – всасывающий трубопровод, 9 – сливной кран, 10 – нагнетающий трубопровод, 11 – байпас, 12 – сепаратор, 13 – головка, 14 – трубопровод

Конструкция специального устройства представлена на рис. 1.

Таким образом устройство акустико-кавитационного воздействия представляет собой резонансный гидродинамический генератор использующий возбуждение колебаний резонирующих элементов в виде пластин набегающей струей жидкости [5]. Колебания резонирующих элементов создают акустическое поле излучателя, что совместно с резким изменением направления течения приводит к образованию развитой турбулентности, пульсаций давления, интенсивной кавитации, ударных волн и вторичных нелинейных акустических эффектов.

Пульсации потока приводят к образованию движущихся последовательных областей избыточного и разреженного давления, инерционные силы в которых создают высокие растягивающие напряжения и вызывают кавитацию. При распространении в канале импульса избыточного давления вслед за ним возникает кратковременный импульс пониженного давления, инерционные силы создают растягивающие напряжения в жидкости, что вызывает кавитацию. Всё это позволяет концентрировать энергию низкой плотности в энергию высокой плотности в небольших локальных областях вблизи каверн, в первую очередь во время фазы схлопывания каверны [6]. В момент схлопывания кавитационной каверны, давление и температура газа локально могут достичь значительных величин (по расчетным данным до 100 МПа и до 10000 К соответственно) [7]. Выделяющейся при этом энергии достаточно для разрыва колец циклооктосеры и перевода её в состояние активных бирадикалов даже при исходной температуре расплава ниже 160°C.

Математическое описание процесса

Энергетическое воздействие кавитации на поток вблизи одной пульсирующей каверны в адиабатических из-за высокой скорости процесса условиях можно оценить следующим образом:

$$E = \eta n A = \eta \frac{t}{T} A = \eta \frac{V}{Q} v A,$$

где n - количество пульсаций во время прохождения кавитационной области, A - акустическая энергия затрачиваемая на одну пульсацию, t - время прохождения кавитационной области, T - период одного колебания, V - размер зоны кавитации, Q - объёмный расход реакционной смеси, v - резонансная частота кавитатора, η - КПД кавитации (часть энергии идущая на образование радикалов).

Работа, затрачиваемая на одну пульсацию, определяется, как работа по сжатию парогазовой смеси в пузырьке за один период:

$$A_c = \int_R P_{n2} (R_m/R)^{3\gamma} 4\pi R^3 dR.$$

Пульсация кавитационного пузырька в акустическом поле с учётом, в первом приближении, сжимаемости жидкости хорошо описывается уравнением Херинга-Флинна, результат численного решения которого показан на рис.3:

$$\begin{aligned} & R \left(1 - \frac{2U}{c_0} \right) \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{4U}{3c_0} \right) \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \\ & + \frac{1}{\rho_0} \left[P_0 - P_n - P_m \sin \omega t + \frac{2\sigma}{R} - \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} \right] + \\ & + \frac{R}{\rho_0} \frac{U}{c_0} \left(1 - \frac{U}{c_0} \right) \frac{dP(R)}{dR} = 0 \\ & U = \frac{dR}{dt} \end{aligned}$$

$$P(R) = \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} + P_n - \frac{2\sigma}{R}$$

где U - движение стенки полости, c_0 - скорость звука в невозмущенной среде, R_0 - равновесный радиус полости, R - текущий радиус полости, t - время, $P(R)$ - давление на поверхности полости, P_n - давление пара в полости, P_0 - гидростатическое давление, P_m - амплитуда акустического поля с частотой f .

$$f = \frac{w}{2\pi}$$

γ - показатель политропы (4/3 - для адиабатических условий), ρ_0 - плотность жидкости, σ - удельное поверхностное натяжение жидкости.

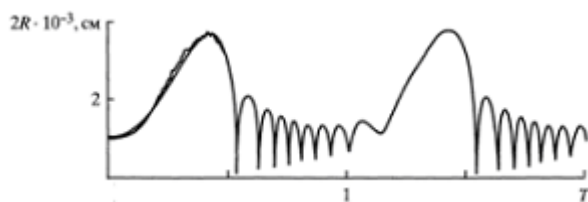


Рис. 3. Изменение радиуса пульсирующей каверны в зависимости от фазы пульсации

Экспериментальная установка, описанная в работе, обладает одним генератором кавитации. Однако сочетание различных кавитационных генераторов может синергетически усилить эффект кавитации. Благодаря возбуждению колебаний с различными частотами (различающимися на порядок и более) удастся возбуждать зародыши кавитации различных радиусов [8]. При этом генераторы кавитации следует располагать в порядке уменьшения возбуждаемых частот. В генераторе с высокой частотой возбуждаются зародыши кавитации наименьшего размера, которые быстро увеличиваются. Эти кавитационные пузырьки служат зародышами кавитации в генераторе с низкой частотой и увеличиваются в размере еще больше, что приводит к увеличению импульсов кавитационного давления.

Экспериментальная часть

Экспериментально установлено, что при интенсификации процесса обработки серы в расплаве при температурах до 160-180°C за счет кавитационного воздействия на реакционную среду осуществляется получение высокомолекулярного продукта (табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что применение кавитационных воздействий на расплав серы, помимо увеличения выхода олигомерного продукта, позволяет понизить начальную температуру протекания процесса. А это означает, что разрабатываемая технология будет энергосберегающей. Свойства образцов олигомерной серы в сравнении с образцами Кристекс ОТ-33 представлены в табл. 2. Из результатов видно, что образцы 1 и 2 соответствуют параметрам серы Кристекс.

Полученные экспериментальные образцы олигомерной серы нами использовались как агенты

вулканизации в составе резиновых смесей. Вулканизаты из СКИ-3 прошли лабораторные испытания по определению вязкости по Муни, пластичности, сопротивлению разрыву, выносливости при многократном растяжении и др. свойствам, которые находятся на одном уровне не зависимо от вида используемой серы. Это указывает на высокое качество полученной олигомерной серы и возможность её использования в реальном производстве при получении резиновых смесей.

Таблица 1 – Влияние технологических параметров на выход серы

Начальная температура, °C	Конечная температура, °C	Продолжительность полимеризации, мин	Тип стабилизатора	Количество стабилизатора, мас. %	Выход олигомерной серы, масс. %
140	170	5	-	-	32
140	175	10	-	-	68
140	183	15	-	-	65
140	180	15	Ирганокс	1	79
140	185	20	Ирганокс	1	72
130	185	30	Ирганокс	1	93
150	195	30	Ирганокс	1	60

Таблица 2 – Свойства олигомерной серы

Показатели	Сера полимерная Кристекс ОТ-33	Образ. 1	Образ. 2
Общая массовая доля серы, %			
Массовая доля нерастворимой серы, %	66	78	70
Массовая доля масла, %	63	72	64
Массовая доля золы, %	33	20	30
Массовая доля золы, %	0,05	0,02	0,01
Кислотность в пересчёте на серную кислоту, %	0,05	0,08	0,04
Термостабильность при 115°C, с	73	77	70

Заключение

Неоспоримые преимущества ПС над ее низкомолекулярными аллотропными модификациями, усиление промышленного экологического контроля, повышение требований к уровню сероочистки, и, как следствие, необходимость утилизации элементной серы приведут к росту темпов ее производства. В то же время разработанная технология уже позволяет производить ПС, способную конкурировать с продукцией крупнейших мировых компаний «Stauffer Chem.Co» (США) и «Kali-Chemie AG» (Германия), которые являются, по сути, единоличными держателями мирового рынка ПС.

Литература

1. А.Г. Ликумович, Я.Д. Самуилов, Н.А. Охотина, Р.А. Ахмедьянова, *Семинар РФФИ "Современные тенденции развития малотоннажных химических продуктов, научные основы использования и инновации для создания конкурентоспособных технологий"* (Нижекамск, сентябрь 1999г.)
2. Ю.Д. Семчиков, *Высокомолекулярные соединения*. Издательство Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, Н. Новгород, 2003, 368 с.
3. А.А. Кузнецов, О.А. Куликова, *Каучук и резина*, 4, 40-45 (1999).
4. W. J. Macknight, J. A. Poullis, and C. H. Massen, *J. Macromol. Sci. (Chem.)*, A1, 4, 699-705 (1967).
5. Г.А. Кардашев, *Физические методы интенсификации процессов химической технологии*, Химия, М, 1990, 208 с.
6. М.А. Промтов . *Вестник ТГТУ*, 14, 4 (2008)
7. Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит, *Кавитация*, М.: Мир, 1974, 668 с.
8. Б.А. Агранат, *Основы физики и техники ультразвука*, М. : Высшая школа, 1987, 352 с

© **Р. Р. Набиев** – асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **К. А. Терещенко** – асп. той же кафедры; **Н. В. Улитин** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, deberdeev@kstu.ru.