

R07901107

IMS-mf--4982

PS

COMITETUL DE STAT PENTRU ENERGIA NUCLEARA
INSTITUTUL CENTRAL DE FIZICA

ASUPRA MATERIILOR PRIME UTILIZATE IN PROCESUL
DE SEPARARE PRIN SCHIMB IZOTOPIC H_2S-H_2O ,
LA DOUA TEMPERATURI, PENTRU PRODUCEREA APEI GRELE

de

VASILE POPESCU

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CONDUCATOR STIINTIFIC

Prof. Dr. Ing. M. Peculea

BUCURESTI

1977

INTRODUCERE

Lucrarea își propune o prezentare a problematicei legate de materiile prime folosite pentru schimbul izotopic $H_2S - H_2O$, la două temperaturi pentru producerea apei grele, pe baza rezultatelor obținute de autor la scară de laborator și la scară pilot.

Capitolul I. Lucrarea tratează influența conținutului de deuteriu din materiile prime asupra eficacității procesului de schimb izotopic $H_2S - H_2O$ și a timpului de intrare în regim a instalației.

Capitolul II tratează "Tehnologia fabricării sulfurii de sodiu".

În prima parte a acestui capitol se prezintă metodele de obținere a sulfurii de sodiu cunoscute până în prezent. În continuare sînt prezentate contribuțiile originile aduse la elaborarea unei metode de preparare a sulfurii de sodiu corespunzătoare obținerii hidrogenului sulfurat pentru schimbul izotopic.

Capitolul III tratează "Tehnologia fabricării hidrogenului sulfurat".

Formind de la prescripțiile de calitate impuse de procesul de schimb izotopic $H_2S - H_2O$, pentru producerea apei grele, autorul a întreprins o serie de cercetări teoretice și experimentale la scară de laborator, care au fost transpuse apoi la scară pilot.

Pe baza cercetărilor asupra procesului chimic de obținere a hidrogenului sulfurat din sulfură de sodiu și acid sulfuric a fost elaborat în prima etapă de cercetare procedeul discontinuu la scară pilot. Procesul de obținere a hidrogenului sulfurat în flux discontinuu a fost experimentat și optimizat pe instalație proiectată și realizată practic.

În a doua etapă de cercetare a fost studiat și experimentat la scară de laborator și la scară pilot, procedeul în flux continuu de obținere a hidrogenului sulfurat.

Au fost experimentate următoarele variante ale procesului continuu :

- procedeul continuu cu fază de diluție a acidului sulfuric în vase special amenajate;

- procedeu continuu de obținere a hidrogenului sulfurat, folosind acid sulfuric concentrat de 98% prin injecție de apă într-o cameră de amestec prevăzută cu umplutură.

În vederea evitării formării cristalo hidratului $H_2S \cdot 6H_2O$, autorul a întreprins o serie de cercetări la scară de laborator

pe baza cărora a elaborat un proiect și s-a executat o instalație de uscare a hidrogenului sulfurat.

Experimentările la scară pilot asupra procesului continuu de obținere a hidrogenului sulfurat, au fost îndreptate spre optimizarea instalației, respectiv a procesului în funcție de concentrația de deuteriu în gazul obținut. Experimentările efectuate au condus la elaborarea a trei procedee de optimizare :

- procedeu continuu de obținere a hidrogenului sulfurat în care se folosește reactorul tubular prevăzut cu cămeșă de răcire;
- procedeu care folosește apa rezultată de la faza de spălare ca apă de alimentare pentru instalație biternă;
- procedeu care folosește cele două coloane de spălare și stripping ca un etaj primar prin folosirea hidrogenului sulfurat din depozit ca agent de schimb izotopic.

De menționat că traterea acestei probleme a dus la elaborarea unor procedee noi de obținere a acestor materii prime, ceea ce deschide larg posibilitățile de aplicare la scară industrială.

De reținut faptul că pentru întocmirea acestei lucrări s-a recurs la studii teoretice și experimentale, ceea ce a condus la obținerea a opt brevete de invenție care se aplică deja la scară pilot, cu perspective de aplicare la scară industrială.

Capitolul I. Influența conținutului de deuteriu din materiile prime asupra eficienței procesului de schimb izotopic $H_2S - H_2O$, la două temperaturi, pentru producerea spei grele.

1.1 Teoria proceselor de separare la două temperaturi.

Procesul bitern a fost dezvoltat în perioada 1939 - 1945.

Până în prezent el a fost aplicat numai la separarea deuteriului, unde este deosebit de convenabil.

Reacția de schimb izotopic este acea reacție chimică în care izotopii unui element își schimbă locurile între două sau mai multe molecule. O astfel de redistribuire a izotopilor reprezintă o reacție chimică reversibilă cu o cinetică și o constantă de echilibru determinată.



unde izotopii A^* și A se schimbă între moleculele AB și AC .

O astfel de redistribuire a izotopilor, reprezintă o reacție chimică reversibilă, cu o constantă de echilibru de forma:

$$K = \frac{[A^*C] \cdot [AB]}{[AC] \cdot [A^*B]}$$

ca în cazul unei reacții obișnuite.

Un astfel de echilibru izotopic se caracterizează prin

$$\text{coeficientul de separare : } \alpha = \frac{(\frac{A^*}{A})_{AC}}{(\frac{A^*}{A})_{AB}}$$

.. // ..

egsi cu raportul concentrației relative a izotopilor elementului A în cele două substanțe care reacționează, AB și AC.

Utilizarea schimbului izotopic pentru separarea izotopilor, fundamentată teoretic de Urey, reprezintă astăzi una dintre metodele cele mai răspândite de separare a izotopilor.

Se analizează ca exemplu separarea apei grele prin schimb izotopic biterm;

- schimbul dintre amoniac și hidrogen;
- schimbul hidrogen-apă ($H_2O - HD$);
- schimbul hidrogen sulfurat - apă.

Marea majoritate a cantității de apă grea separetă și existentă în lume este produsă prin procedeul de schimb izotopic biterm $H_2S - H_2O$.

Nu există nici o limită în producerea apei grele în acest procedeu, deoarece apa este sursă de deuteriu și deci producția nu depinde de o industrie.

Reacția de schimb izotopic a acestui procedeu este următoarea :



Factorul de separare pentru sistemul $H_2O - H_2S$ scade cu creșterea temperaturii. Aceasta se poate vedea din fig. 1.4.

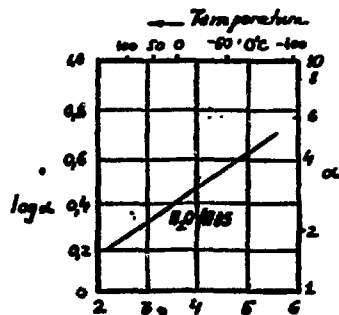


Fig. 1.4.

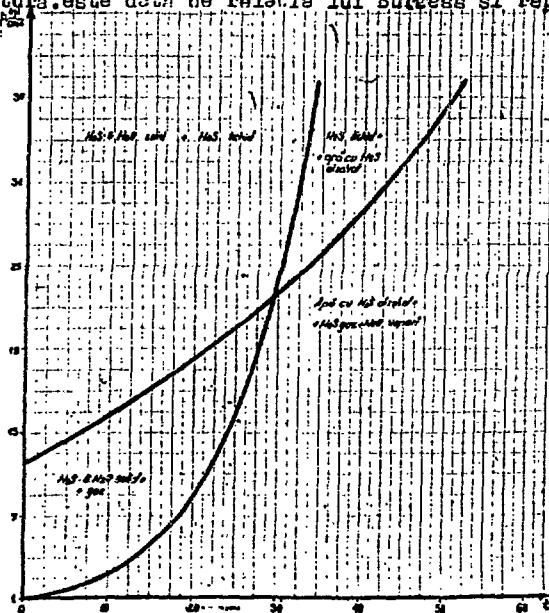
Se dau în continuare mărimile cu expresiile corespunzătoare de definiție care stau la baza studiului procesului de separare a spei grele prin schimbul izotopic $^3\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ la două temperaturi.

Alegerea condițiilor de lucru, respectiv a presiunii și temperaturii se face pe baza unui compromis între factori intrinseci opuși.

În general separarea netă crește dacă diferența de temperatură dintre coloana caldă și cea rece crește. De asemenea volumul utilajelor este mai mic dacă se lucrează la o presiune mai mare.

Alegerea presiunii și temperaturii se face ținând cont de formarea cristalo hidratului de hidrogen sulfurat $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Diagrama de faze a sistemului $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$, funcție de presiune și temperatură, este dată de relația lui Burceș și reprezentată în fig. 1.5:



Din fig. 1.5 rezultă ca presiunea de lucru trebuie să fie aleasă în jurul a 20 ata, iar temperatura în jur de 30°C.

Conform datelor din literatură, temperatura în coloana caldă este de 130 - 140°C. Variația constantei de echilibru cu temperatura stă la baza instalației biterme.

1.1.3.1. Calculul unei unități de separare biterme formate dintr-un singur etaj.

.. // ..

Se aleg condițiile de operare ale bitermului, adică temperaturile și presiunile coloanei reci și a celei calde pe baze cărora se stabilesc relațiile de calcul ale unității de separare biterme.

1.1.3.3. Problema experimentării și controlului unui câld-rece primer.

Se dă o metodă de determinare experimentală a eficienței talerelor. Metoda de determinare a eficienței talerelor pornește de la metode Proctor, care se bazează pe măsurarea concentrației izotopice a fazei lichide în trei puncte diferite ale coloanei și la două valori diferite ale pantei de operație.

Formula corespunzătoare eficienței în acest caz este:

$$E_c = \frac{\frac{2}{L_0} \ln \frac{x_{bc_1} - x_{mc_1}}{x_{bc_2} - x_{mc_2}}}{\ln L_{c_2}/L_{c_1}}$$

unde:

x_{bc} - concentrația izotopică a fazei lichide la baza coloanei reci;

x_{mc} - concentrația izotopică a fazei lichide la mijlocul coloanei reci;

x_{tc} - concentrația izotopică a fazei lichide la vârful coloanei reci;

L_0 - debitul de fază lichidă în coloana rece.

Din relația de definiție a eficienței "E_c" se vede că eroarea de determinare a lui "E_c" are două componente, una datorită impreciziei de măsurare a debitului L_0 și una datorită impreciziei de măsurare a concentrațiilor:

$$\frac{\Delta E_c}{E_c} = \left(\frac{\Delta E_c}{E_c} \right)_L + \left(\frac{\Delta E_c}{E_c} \right)_x$$

unde: $(\Delta E_c/E_c)_L$ - eroarea absolută la măsurarea debitului pe fază lichidă

$\frac{1}{2} (\Delta E_c/E_c)_x$ - eroarea absolută la măsurarea concentrațiilor.

sau punând $L_{02} \approx L_{01} = L_0$

$$\text{avem: } \left(\frac{\Delta E_c}{E_c} \right)_L = 2 \frac{\Delta L_c}{L_{c_2} - L_{c_1}} \quad 1.88.$$

Instrumentul de măsură poate permite să măsoare mai precis raportul L_{02}/L_{01} decât fiecare debit în parte.

Eroarea absolută la măsurarea concentrațiilor este aproximativ aceeași "I_c", astfel că a doua componentă în 1.88 poate fi scrisă.

$$\left(\frac{\Delta E_c}{E_c} \right)_x = \frac{2(x_{bc_1} - x_{tc_1})}{(x_{bc_1} - x_{mc_1})(x_{mc_1} - x_{tc_1})} + \frac{2(x_{bc_2} - x_{tc_2})}{(x_{bc_2} - x_{mc_2})(x_{mc_2} - x_{tc_2})} \quad 1.90.$$

$$\ln \frac{(x_{bc_1} - x_{mc_1})(x_{mc_1} - x_{tc_1})}{(x_{mc_1} - x_{tc_1})(x_{bc_2} - x_{mc_2})}$$

După cum se știe, la separarea apei grele prin metoda schimbului izotopic biterm $H_2S - H_2O$, controlul procesului de separare reprezintă una din problemele principale.

Importanța controlului este condiționată de doi factori:

a) debitul produsului se menține la valori ridicate numai dacă raportul dintre debitul fazei lichide și cel al fazei gazoase se menține în limite stricte în jurul valorii optime;

b) instalația conține o rezerve izotopică considerabilă. Dacă instalația funcționează la parametri prea îndepărtați de cei optimi, această rezerve se poate pierde, compromițând producția pe o perioadă îndelungată.

După cum se știe mărimile cele mai sensibile la modificarea pantei este raportul X_{mc}/X_{mh} .

Reglajul instalației de schimb izotopic se face pe baza relației care dă separarea în funcție de R_c (raportul L_c/G_c) și relației care dă raportul concentrațiilor de mijloc ale coloanei reci și ale coloanei calde, (X_{mc}/X_{mh}) , relații care s-au dedus analitic în lucrare.

1.2. Influența conținutului de deuteriu din apă asupra timpului de intrare în regim staționar al instalației de schimb izotopic în sistem biterm.

Procesul de obținere a apei grele prin schimb izotopic

$H_2S - H_2O$ biterm cuprinde trei faze:

- absorbție hidrogenului sulfurat în apă ;
- schimbul izotopic biterm ;
- stripping hidrogenului sulfurat.

Apa grea este extrasă din apă naturală și concentrată de la 0,014% la 5-15% D_2O prin schimb izotopic biterm cu hidrogen sulfurat.

Funcționarea bitermului ridică probleme determinării timpului de intrare în regim staționar, care poate fi rezolvată dacă se cunosc holdup-urile fazei lichide și gazoase care circulă prin coloane și între coloane.

În acest sens în subcap. 1.2.4. se prezintă un model de calcul pentru evaluarea hold-up-urilor în cadrul instalației de concentrare primară.

- S-a calculat hold-up-ul fazei lichide și gazoase la coloane, la schimbătoare și la conducte. Pe baza datelor obținute s-a putut calcula timpul de intrare în regim staționar pentru o instalație bitermă de schimb izotopic $H_2S - H_2O$.

1.2.5. Timpul de intrare în regim staționar.

Calcularea timpului de intrare în regim staționar " T " pentru o cascadă din două etaje biterme, se face cu ajutorul relației ei:

$$T = \frac{\sum H_{ci,hi} (\bar{X}_{ci,hi} - X_0) + \sum h_{ci,hi} (\bar{Y}_{ci,hi} - Y_0)}{\text{producția cascadei}}$$

unde:

- $H_{ci,hi}$ - hold-up-ul fazei lichide a coloanei reci sau calde din etajul " i "
- $h_{ci,hi}$ - hold-up-ul fazei gazoase a coloanei reci sau calde din etajul " i "
- $X_{ci,hi}$ - concentrația medie a deuteriului în faza lichidă în coloana rece sau caldă din etajul " i "
- $Y_{ci,hi}$ - concentrația medie a deuteriului în faza gazoasă în coloana rece din etajul " i "
- X_0 - concentrația inițială a deuteriului în faza lichidă;
- Y_0 - concentrația inițială a deuteriului în faza gazoasă.

În vederea determinării influenței conținutului de deuteriu din apă de alimentare asupra timpului de intrare în regim staționar a instalației de schimb izotopic, s-a considerat această instalație ca o cascadă primară, formată din două etaje cald - rece, a cărei reprezentare schematică este dată în fig. 1, 1B.

Pe baza procedurii de calcul descris în lucrare, am căutat să determin influența conținutului de deuteriu din apă asupra timpului de intrare în regim staționar a instalației de schimb izotopic.

Datele obținute pe calculatorul electronic sînt redată în tab. 2.

Tab. 2.

Denumirea.	Concentrația ppm.	Timp (zile).
H_2O	$X_0 = 140$	36,42
H_2S	$Y_0 = 82$	
H_2O	$X_0 = 160$	32,10
H_2S	$Y_0 = 82$	
H_2O	$X_0 = 180$	28,71
H_2S	$Y_0 = 82$	

Analizînd tab. 2 se trage concluzia că, timpul de intrare în regim staționar scade odată cu creșterea concentrației în deuteriu

.. // ..

a apei de alimentare.

1.3. Influența conținutului de deuteriu din hidrogenul sulfuret asupra timpului de intrare în regim staționar al instalației de schimb izotopic în sistem biterm.

Din determinarea zestrei izotopice pentru o instalație de separare cascădă în sistem biterm se observă că hold-upul de gaz era mic în comparație cu cel de lichid. Determinarea timpului de intrare în regim staționar al instalației de schimb izotopic biterm $H_2S - H_2O$, se face identic cu cel descris la cap. 1.25.

Datele obținute pe baza calculului descris în cap. 1.2.5. sînt redată în tabelul 3 :

Tab. 3.

Denumirea.	Concentrație	ppm.	Timp (zile)
H_2O	X_0	= 140	36,43
H_2S	Y_0	= 48	
H_2O	X_0	= 140	36,42
H_2S	Y_0	= 82	

Analizînd valorile timpului de intrare în regim staționar din tab. 3 se observă că variația conținutului de deuteriu din hidrogenul sulfuret influențează foarte puțin timpul de intrare în regim staționar al instalației biterme.

Aceasta se poate deduce din comperarea hold-upurilor dintre faza lichidă și faza gazoasă și prin faptul că apa este sursa de alimentare continuă a instalației biterme iar gazul avînd un circuit închis și rolul numai de agent purtător al izotopului dintr-o coloană în alta.

Capitolul 2. TEHNOLOGIA FABRICĂRII SULFURII DE SODIU.

2.1. Metode de preparare a sulfurii de sodiu.

Cele mai importante metode de obținere a sulfurii de sodiu sînt:

- reducerea sulfatului de sodiu și a sulfatului de sodiu, deseori rezultat în industria fenolului și - naftolului ;
- reducerea polisulfurilor cu amalgam de sodiu;
- reducerea tiosulfatului de sodiu rezultată la purificarea gazelor după metoda essen - sodă;
- tratarea topiturii de sulfură de beriu, cînd are în componență reducerea sulfatului de beriu, cu sulfet de sodiu ;
- tratarea cu hidrogen sulfuret a soluțiilor de hidroxid sau carbonat de sodiu.

.. // ..

2.2. Contribuții aduse la elaborarea unei metode de preparare a sulfurii de sodiu, corespunzătoare unui hidrogen sulfurat pentru schimbul izotopic $H_2S - H_2O$.

Analizând metodele de preparare a sulfurii de sodiu cunoscute până în prezent și prezentate în cap. 2.1. reiese că sulfure de sodiu obținută nu are o puritate avansată, pentru a putea fi utilizată la obținerea hidrogenului sulfurat foarte pur. De aceea pornind de la necesitatea obținerii de hidrogen sulfurat de înaltă puritate - pentru procesul de schimb izotopic, am făcut o serie de experimentări în vederea obținerii sulfurii de sodiu pure. Am ajuns la concluzia că o nouă metodă pentru obținerea sulfurii de sodiu, corespunzător procesului de schimb izotopic este reacția dintre sulf rafinat și hidroxidul de sodiu electrolitic.

2.2.1. Cercetări experimentale la scară de laborator.

Reacția după care are loc formarea sulfurii de sodiu este următoarea:



În experimentare s-au folosit cantități de hidroxid de sodiu și de sulf corespunzător reacției chimice de mai sus. Amestecul de reacție s-a încălzit la $130^\circ C$. În timpul încălzirii, vasul a fost păstrat în atmosferă de azot, pentru a împiedica carbonatarea leșiei. Balonul a fost încălzit pe o baie de nisip. Temperatura a fost măsurată cu un termometru de laborator.

În timpul reacției, vasul a fost agitat continuu pentru a realiza suprafața de contact dintre sulful topit și leșie.

Agitarea este necesară și pentru a evita acumularea vaporilor de apă în masa de reacție.

În timpul reacției se evaporă o cantitate de apă, corespunzătoare presiunii și temperaturii de fierbere a amestecului de reacție. După terminarea reacției balonul s-a răcit, ceea ce a dus la cristalizarea masei de reacție. În soluția cristalizată s-a determinat conținutul de sulfură de sodiu. În funcție de concentrație obținută, masa de reacție a fost diluată până la un conținut de 14 - 16 % Na_2S .

Rendamentul de reacție obținut a fost de 89,7 - 90%.

Concluzii:

1. Dintre metodele de obținere a sulfurii de sodiu, prezentate, cea care corespunde cerințelor procesului de schimb izotopic (H_2S min. 99 % și CO_2 max. 1%), este reacția dintre sulf rafinat și hidroxid de sodiu electrolitic, 50% NaOH.

2. Pentru micșorarea conținutului de dioxid de carbon în soluție, este necesar ca reacția să dezurgă în lipsa aerului.

.. // ..

3. Randamentul a fost de 90 %.

4. În vederea stabilirii parametrilor optimi ai reacției, s-au făcut experimentări la diverse temperaturi, presiuni și concentrații a leșiei de sodă electrolitică.

Pe baza experimentărilor de laborator s-a trecut la întocmirea temei de proiectare pentru trecerea la scară pilot, pe baza căreia a fost proiectată o instalație pilot de obținerea sulfurii de sodiu.

2.3. Determinarea experimentală a parametrilor optimi și instalației de producere a sulfurii de sodiu.

Determinările experimentale la scară de laborator au permis trecerea la scară pilot a procedurii de obținere a sulfurii de sodiu din hidroxid de sodiu și sulf rafinat.

De aceea, în cele ce urmează voi expune numai experimentările la scară pilot.

2.3.1. Descrierea procesului tehnologic (Fig. 2.6.0)

Procedura de obținere a sulfurii de sodiu este un procedeu discontinuu. Soluția de hidroxid de sodiu este adusă în incinta instalației cu ajutorul unor cisterne în vasul 1. Din vasul 1 soluția este trecută în vasul de depozitare a sodiei caustice 2, prin vidare, scostuie cu ajutorul pompei de vid 3. Din rezervorul 2 hidroxidul de sodiu este introdus cu ajutorul pompei dozatoare 4 în reactorul 5. Sulful rafinat este introdus în același reactor, după ce în prealabil este cîntărit.

Procesul chimic de obținere a sulfurii de sodiu este endoterm, de aceea reactorul este prevăzut cu o mantă de încălzire; după terminarea reacției sulfura de sodiu obținută, este diluată pînă la o concentrație de 14 - 16 % cu apă demineralizată.

Transvezarea soluției de sulfură din reactorul 5 în vasul de depozitare 6 se face prin sifonare. Vasul de depozitare este compus din două compartimente : unul pentru soluția de sulfură de sodiu nefiltrată, iar celălalt pentru soluția filtrată.

Soluția nefiltrată de sulfură de sodiu este lustră de pompe dozatoare 4 și trecută prin filtru presă 7, după care este depozitată în compartimentul de soluție filtrată al vasului 6. Tot cu ajutorul pompei dozatoare 4 se face transvezarea soluției de sulfură de sodiu filtrată din vasul 6 spre consumator.

În reactorul 5 are loc și un proces de evaporare, care duce la degajarea unei cantități de vapori de apă care merg în coloanele 8 și 9, legate în serie.

Residuurile adunate la baza coloanelor merg la bascul de neutralizare 9.

.. // ..

Determinările experimentale la scară pilot au fost îndreptate spre determinarea parametrilor de funcționare a instalației :

- temperatura de reacție;
- concentrația leșiei de sodă electrolitică;
- presiunea de regim;
- concentrația maximă de sulfură de sodiu obținută;
- randamentul practic de reacție.

2.3.2. Temperatura de reacție.

În vederea determinării temperaturii optime a reacției s-au făcut experimentări la următoarele temperaturi: 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 130°C, 145°C.

Determinările experimentale corespunzătoare domeniului de temperaturi sînt redete în fig. 2.7.a.

Analizînd graficul respectiv rezultă că temperatura optimă de reacție este de 130°C.

2.3.3. Concentrația soluției de sodă caustică electrolitică.

În experimentările efectuate pe instalația pilot de obținerea a sulfurii de sodiu, s-a folosit leșie de sodă caustică electrolitică de următoarele concentrații: 25%, 30%, 35%, 40%, 45% și 50% NaOH.

Detalele experimentale obținute sînt reprezentate în fig. 2.7.b. Analizînd graficul 2.7.b rezultă că concentrația optimă a leșiei de sodă caustică electrolitică trebuie să fie de 50% NaOH.

2.3.4. Presiunea de regim.

În vederea stabilirii presiunii de regim s-au făcut experimentări la presiuni cuprinse între 1,2 și 3,5 ata.

Alegerea acestui domeniu de presiune a fost făcută ținîndu-se seama de proprietățile soluției de hidroxid de sodiu, respectiv de dependența presiunii de vapori și temperatura de fierbere.

Experimentările au arătat că presiunea optimă de regim este 1,2 ata.

2.3.5. Concentrația maximă de Na₂S obținută.

Concentrația maximă de sulfură de sodiu obținută a fost urmărită de determinările experimentale pentru stabilirea temperaturii de reacție, a concentrației leșiei de sodă electrolitică și presiunii de regim.

Variația concentrației sulfurii de sodiu în funcție de timp la parametrii de regim ai procesului, respectiv la $T = 130^\circ\text{C}$ și $p = 1,2$ ata este redată în fig. 2.9.

Din grafic rezultă că concentrația maximă de sulfură de sodiu ce se poate obține este de 32,5% Na₂S.

.. // ..

2.3.6. Rendamentul de reacție.

În experimentările efectuate, cit și în exploatarea curentă a instalației de sulfură de sodiu, s-a obținut un randament maxim de 91%.

2.4. Urmărirea variației conținutului de deuteriu în procesul de obținere a sulfurii de sodiu și optimizarea procesului în funcție de concentrație de deuteriu.

Determinările experimentale au fost îndreptate spre stabilirea parametrilor optimi de regim și procesului în funcție de concentrație de deuteriu în soluția de sulfură de sodiu obținută.

2.4.1. Determinări de concentrații de deuteriu în soluția de sulfură de sodiu în funcție de presiune, la temperatura de 130°C și folosind hidroxid de sodiu de 50% NaOH (fig.2.11).

2.4.2. Determinări de concentrații de deuteriu în soluția de sulfură de sodiu în funcție de presiune folosind hidroxid de sodiu de 25% NaOH. (fig.2.12.)

2.4.3. Determinări de concentrații de deuteriu în funcție de variația de presiune la $p=130^{\circ}\text{C}$ și folosind hidroxid de sodiu de 4% NaOH (fig.2.13.)

2.4.4. Determinări de concentrații de deuteriu în funcție de temperatură la presiunea de 1,2 ste și folosind hidroxid de sodiu 50% NaOH (fig.2.14.)

Pe baza concluziilor trase din determinările experimentale ale concentrației de deuteriu în soluția de sulfură, se poate deduce că parametrii optimi ai instalației de sulfură ar fi :

$$T = 130^{\circ}\text{C}, p = 1,5 \text{ ste}, C_{\text{NaOH}} = 25 \% \text{ NaOH.}$$

Pentru stabilirea finală a parametrilor optimi ai instalației de sulfură de sodiu este necesar să se țină seama de interdependența stabilirii parametrilor optimi ai procesului, fără să se ia în considerare variația concentrației de deuteriu și a parametrilor optimi în funcție de variația concentrației de deuteriu în soluția de sulfură de sodiu.

Urmărind corelarea dintre variația concentrației de deuteriu în instalația de sulfură de sodiu și variația concentrației de deuteriu în instalația de obținere a hidrogenului sulfurat, prezentat în cap.3 după părerea autorului, optimizarea instalației de sulfură de sodiu în funcție de variația conținutului de deuteriu în soluția de sulfură de sodiu, nu prezintă importanță practică.

Cap.3. Tehnologie fabricării hidrogenului sulfurat necesar schimbului izotopic H_2O pentru fabricarea spei grele.

3.1. Metode de preparare a hidrogenului sulfurat în sistem discontinuu.

.. // ..

3.1.1. Introducere - se definește procesul discontinuu și se prezintă mărimile ce caracterizează procesul discontinuu.

3.1.2. Cercetări preliminare la scară de laborator. Hidrogenul sulfurat produs în laborator a avut următoarea compoziție :

Tab. 3.1.

Component	Fiola nr.1	Fiola nr.2	Fiola nr.3
H ₂ S	99,0	99,2	99,2
CO ₂	0,74	0,63	0,74
Neidentificat	-	0,05	-
Merceptan	0,26	0,13	0,14

Din tab. 3.1. rezultă că hidrogenul sulfurat preparat din sulfura de sodiu obținută prin metode descrisă în cap.2. corespunde prescripțiilor de calitate impuse de procesul de schimb izotopic

H₂S - H₂O.

3.1.3. Descrierea procesului tehnologic.

Metode de obținere a hidrogenului sulfurat prin reacția dintre sulfura de sodiu și acid sulfuric a fost experimentată pe instalația pilot cu scopul obținerii unui gaz de concentrație minimă 99% H₂S necesar procesului de schimb izotopic biterm H₂S - H₂O.

Inițial în instalația pilot s-a experimentat un procedeu de obținere a hidrogenului sulfurat în flux discontinuu.

În procesul discontinuu reacție dintre sulfura de sodiu și acid sulfuric are loc într-un reactor cilindric vertical, prevăzut cu agitator.

Capacitatea reactorului era de 1960 l., pentru o producție variind între 12.- 15 kg H₂S/șarjă.

3.2. Metode de preparare a hidrogenului sulfurat în sistem continuu.

3.2.1. Introducere - se definește procesul continuu și se prezintă mărimile ce caracterizează acest proces.

3.2.2. Descrierea procesului continuu de fabricarea hidrogenului sulfurat din sulfură de sodiu și acid sulfuric.

Instalația de preparare a hidrogenului sulfurat proiectată pentru flux discontinuu a fost adaptată și experimentată la flux continuu.

Reactorul chimic de amestecare (agitare) a fost înlocuit cu un reactor tubular confecționat din tronsoane de oțel emailat.

Dozarea reactanților se face în funcție de pH-ul soluției după reactor. În acest scop, pe ieșirea din reactor se află montat un vizor din sticlă borosilicat.

În mediu alcalin culoarea soluției este neagră - ver-
sue, iar în mediu acid gri, la un pH 7,

Amestecul de reacție este dirijat într-un separator de
fază.

Amestecul gazos trece la faza de spălare - răcire, după
care este dirijat la procesul de uscare și lichefiere.

Faza lichidă este dirijată la stripare, după care merge
la neutralizare.

3.3. Contribuții aduse la îmbunătățirea procesului de
obținere a hidrogenului sulfurat din sulfură de sodiu și acid
sulfuric.

În urma studierii procesului de obținere a hidrogenului
sulfurat, am ajuns la concluzia că reacția dintre sulfura de sodiu
și acidul sulfuric este foarte rapidă, viteza de producere a hidro-
genului sulfurat depinzând numai de viteza de amestecare a celor
doi reactanți.

Concluzia a fost, că pentru producerea hidrogenului sul-
furat în cantități mari se recomandă un sistem continuu; acesta se
poate realiza într-un reactor de tip tubular în care cei doi reac-
tanți sunt introduși în mod continuu, cu debite bine stabilite.

Pe baza experimentărilor și concluziilor la scară de
laborator, instalația de preparare a hidrogenului sulfurat, proiect-
ată pentru flux discontinuu a fost adaptată la flux continuu.

De menționat, că procedeul de obținere a hidrogenului
sulfurat în flux discontinuu, cât și cel continuu folosesc acid
sulfuric diluat 28-32%. Metodelor acestea au dezavantajul că folosim
acid sulfuric diluat, instalațiile respective pentru diluare, sto-
care și transport soluție de acid sunt supuse unei coroziuni de-
cebit de puternice fapt care atrage după sine avarii repetate, o
întreținere grea a instalațiilor și un cost ridicat de utilaje
și conducte din materiale speciale, cât și forță de muncă.

În experimentările făcute la scară pilot, am căutat să
înlătur aceste mari dezavantaje, prin aceea că până la intrarea în
reactor să folosesc acid sulfuric concentrat de 98 - 98,5%, care
nefiind coroziv înlătură problemele de coroziune și permite utili-
zarea oțelului carbon în instalație.

În același timp dispăre faza de separare a soluției de
28 - 32% H_2SO_4 și de stocare a acestei soluții.

Pe baza experimentărilor făcute, s-a trecut la adaptarea instalației de producere a hidrogenului sulfurat în flux continuu (fig.3.2.), care folosește acid sulfuric diluat, la procedeul de obținere a hidrogenului sulfurat care folosește acid sulfuric concentrat de 98 - 98,5%.

Schema tehnologică adaptată este prezentată în fig.3.2

În exploatarea instalației de producere a hidrogenului sulfurat în flux discontinuu și în flux continuu am întâmpinat mari greutăți datorită infundării traseelor tehnologice și a schimbătoarelor de căldură, în special la faza de comprimare - lichefiere, cu cristalohidrați.

Variația presiunii de lichefiere a hidrogenului sulfurat și de formare a cristalohidraților cu temperatura se poate determina din ecuația stabilită de Burgess și Sellek:

$$T = 9,3987 \ln P - 24,85$$

în care : T = temperatura în $^{\circ}\text{C}$, P = presiunea în psia.

Reprezentând variația temperaturii cu presiunea sub forma unui grafic se poate scoate în evidență domeniul de formare a cristalohidratului, domeniul de lichefiere și domeniul de existență a celor două faze.

Pe baza analizei diagramei din fig.3.4. reiese că este strict necesar alimentarea completă a apei din amestecul gazos.

În vederea eliminării greutăților ivite în exploatare, datorită formării cristalohidratului am făcut experimentări la scară de laborator pentru uscarea gazului.

Rezultatele experimentărilor la scară de laborator au fost transpuse la scară pilot prin proiectarea și experimentarea unei instalații de uscare a hidrogenului sulfurat.

Instalația de uscare se compune din două coloane prevăzute cu umplutură de tip ionosil și un schimbător de căldură necesar încălzirii agentului de regenerare a umpluturii.

3.4. Determinarea experimentală a parametrilor optimi ai unei instalații de producere a H_2S din sulfură de sodiu și acid sulfuric în sistem discontinuu.

3.4.1. Introducere - se prezintă căile de optimizare a unui proces chimic, respectiv a instalației de producere a hidrogenului sulfuret.

3.4.2. Determinări experimentale și interpretarea lor.

3.4.2.1. Procesul de obținere a hidrogenului sulfuret în reactorul discontinuu cu agitator.

În proces s-a urmărit determinarea parametrilor ce caracterizează procesul chimic de obținere a hidrogenului sulfuret.

3.4.2.1.1. Concentrația sulfurii de sodiu.

Stabilirea concentrației de lucru a soluției de sulfură de sodiu se face luând în considerare fenomenele contradictorii ce apar în procesul de producere a hidrogenului sulfuret.

Din punct de vedere al productivității reactorului ar fi ideal să se lucreze cu o concentrație cu Na_2S cât mai ridicată.

Concentrația maximă a soluției de sulfură de sodiu, este încă limitată de următoarele considerente :

- apariția cristalohidraților cu 5,6 și 9 molecule de apă în funcție de temperatură;

- consum de energie termică mare pentru menținerea unei temperaturi superioare formării cristalohidraților pe întreg circuitul soluției de sulfură de sodiu. Prin experimentări s-a ajuns la concluzia că concentrația să fie de 12 - 16% Na_2S .

3.4.2.1.2. Concentrația acidului sulfuric.

Concentrația maximă utilizabilă este limitată de proprietățile oxidante ale acidului sulfuric asupra sulfurii de sodiu și tiosulfetului de sodiu. Prin experimentări s-a ajuns la concluzia că concentrația să fie de 28 - 32 % H_2SO_4 .

3.4.2.1.3. Temperatura de regim a procesului chimic.

Rezultă din efectul caloric de reacție. Temperatura măsurată experimental a fost de 80 - 90°C.

3.4.2.1.4. Presiunea de regim a procesului.

Este dictată de presiunea de aspirație a primei trepte de aspirație a compresorului cu membrană.

3.4.2.1.5. Temperatura apei de diluare a rezidului.

Prin experimentări s-a ajuns la concluzia ca temperatura apei de diluare să fie de 40 - 50°C.

3.4.2.1.6. Cantitatea de H₂S obținută pe o serjă.

În urma măsurătorilor, cantitatea de H₂S obținută pe o serjă corespunzătoare capacității reactorului, a fost de 15,44 kg. deci randamentul procesului a fost de 84 - 85%.

3.4.2.2. Procesul de răcire a hidrogenului sulfurat și de condensare a vaporilor de apă din amestecul gazos.

Funcționarea în regim normal a coloanei de răcire - condensare a vaporilor de apă din amestecul gazos arată astfel :

Debit apă (m ³ /h). T = 25 - 28°C.	Temperatura (°C)			Presiunea (at).		
	Bază,	Mijloc.	Vârș.	Bază,	Mijloc.	Vârș.
2,5	70	58	36	2,4	2,3	2,1
3,0	62	52	34	2,3	2,1	2,0
4,0	58	46	28	2,8	2,4	2,2
5,0	51	38	25	3,2	2,6	2,4

3.4.2.3. Procesul de stripare.

În experimentare s-a urmărit o eliminare incipientă a hidrogenului sulfurat înstripat. Variația conținutului de hidrogen sulfurat înstripat, funcție de presiune și temperatură este det. în tab.3.6:

Presiunea (at).	Temperatură (°C).	Tab. 3.6	
		H ₂ S	g/l
0,5	110	0,0054	
1,0	120	0,0036	
1,5	130	0,0025	
2,0	135	0,0012	
3,0	145	0,0007	

3.4.2.4. Comprinderea H₂S cu ajutorul compresoarelor cu membrană.

Experimentările au arătat că compresoarele cu membrană corespund din punct de vedere funcțional pe H₂S.

3.5. Determinarea experimentală a parametrilor optimi și unei instalații de producere a H₂S din Fe₂S și H₂SO₄ în flux continuu.

Determinările experimentale au urmărit aceeași parametri ce la procesul discontinuu și au condus la aceleași rezultate.

3.5.4. Procesul de uscare a hidrogenului sulfurat.

3.5.4.1. Studiul formării și evitării cristelohidratului de

H₂S.

Se prezintă un studiu teoretic detaliat de formare a cristelohidratului de H₂S pe baza cărui s-a ales adsorbantul.

3.5.4.3. Instalația de uscare.

Se prezintă dimensionarea coloanei de adsorbție, a schimbătorului de căldură și se determină și cantitatea de adsorbent de tip ionosil utilizat.

3.5.4.3.1. Durata de seturare a adsorbentului pentru un ciclu de funcționare. Experimentul s-a determinat a fi de 8 ore.

3.5.4.3.2. Durata de regenerare a adsorbentului.

Experimentările indică o durată de regenerare de 5 ore cu gaz inert la 130°C.

3.5.4.3.3. Căderea de presiune pe coloana de adsorbție.

Măsurătorile experimentale indică o diferență de presiune pe coloana de adsorbție de 0,1 at. timp de 6 ore și de 0,5 at. pe următoarele 2 ore.

3.5.4.3.4. Temperatura optimă de regenerare.

Experimentările indică o temperatură de 130°C.

3.5.4.3.5. Capacitatea de adsorbție.

Experimentările au arătat că, capacitatea de adsorbție a ionosilului este de cca. 10%.

3.5.4.3.6. Comprimese hidrogenului sulfurat cu ajutorul compresoarelor cu membrană, lichefiere și depozitarea lor.

De menționat că odată cu aplicarea procesului de uscare a hidrogenului sulfurat înainte de comprimare - lichefiere, s-au evitat definitiv condițiile de formare a cristelohidraților, deoarece gazul are un conținut de vapori de apă de max. 1 ppm.

3.6. Urmărirea variației conținutului de deuteriu în procesul de obținere a hidrogenului sulfurat în sistem continuu și optimizarea instalației în funcție de concentrația de deuteriu.

Urmărirea variației conținutului de deuteriu s-a făcut prin măsurii spectrometrice în următoarele puncte ale instalației de producere a H₂S :

- intrare reactor tubular;
- ieșire gaz din separatorul de faze ;
- ieșire gaz din vârful coloanei de răcire-condensare a vaporilor de apă ;
- ieșire fază lichidă din reactorul tubular.

3.6.1. Determinări de concentrații de deuteriu în hidrogenul sulfurat ce iese din separatorul de faze, folosind acid sulfuric diluat 30% cu vase special amenajate cu t=30°C și Ne₂S 14-16% cu t=25°C de concentrație variabilă în deuteriu.

Variația conținutului de deuteriu în hidrogenul sulfurat ce iese din separatorul de faze în funcție de concentrație de deuteriu a soluției de sulfură este redată în tab. 3.11.

Tab. 3. 11.

C_{HDO} (ppm) în sol. Na_2S .	C_{HDS} (ppm).	P (at).	T ($^{\circ}C$).
150,2	69,0	2	80 - 90
156,1	73,2	2	80 - 90
157,5	76,0	2	80 - 90

3.6.2. Determinări de concentrații de deuteriu în hidrogenul sulfurat ce iese din separatorul de faze, folosind acid sulfuric diluat 30% cu $t = 100^{\circ}C$ și sulfură de sodiu 14-16% cu $t = 25^{\circ}C$.

În acest caz variația conținutului de deuteriu în hidrogenul sulfurat este redată în tab. 3.12.

Tab. 3.12.

C_{HDS} ppm	C_{HDO} (ppm) în soluție de Na_2S .	P (at)	T ($^{\circ}C$).
82	150,2	2,0	130
79	150,2	2,5	130
76	150,2	3,0	130

Una din cele mai importante experimentări, a fost aceea a hidrogenului sulfurat rezultat la vârful coloanei de răcire. Variația de concentrație în deuteriu a H_2S rezultat la vârful coloanei de răcire în funcție de presiune este dat în tab. 3.13.

Tab. 3.13.

C_{HDS} ppm	P (at)	T ($^{\circ}C$).
59,0	2,0	30
57,2	2,5	30
48,2	3,0	30

Făcând o analiză a celor trei serii de experimentări conform tab. 3.11 ; 3.12; 3.13, rezultă că prin orice variantă de obținere hidrogenului sulfurat, conținutul de deuteriu în gaz este mic. Făcând o analiză aprofundată asupra distribuției deuteriului în instalație, am căutat să recuperăm cea mai mare parte din deuteriul trimis în sfera instalației și anume la bazinele de neutralizare și apoi la canalizare. Pentru recuperare s-a recurs la două variante :

.. // ..

- obținerea hidrogenului sulfurat de concentrație maximă în deuteriu;

- recuperarea deuteriului din fazele lichide rezultate la reactorul tubular și din coloane de răcire - condensare a vaporilor de apă.

3.6.3. Obținerea hidrogenului sulfurat de concentrație maximă în deuteriu.

Din analiza variației conținutului în gaz, rezultă că concentrația maximă în deuteriu a hidrogenului sulfurat este la ieșirea din reactorul tubular. Pornind de la aceasta, am căutat să folosesc direct gazul care iese din reactorul tubular în instalația de schimb izotopic.

În acest caz este necesar ca reactorul tubular să fie prevăzut cu manta de răcire cu apă, în vederea asigurării unei temperaturi convenabile a hidrogenului sulfurat care iese din reactorul tubular. Măsurătorile spectrometrice asupra hidrogenului sulfurat care iese din reactorul tubular, indică o viteză de 80 ppm, ceea ce face ca acest procedeu de recuperare a deuteriului să fie bun de aplicat.

3.6.4. Recuperarea deuteriului din faze lichide rezultată de la reactorul tubular și din coloane de răcire - condensare a vaporilor de apă.

De menționat că la ora actuală pe plan mondial apa rezultată de la procesul de răcire a hidrogenului sulfurat și de la condensarea vaporilor din gaz, nu s-a găsit o întrebuințare utilă în procesul de schimb biaterm $H_2S - H_2O$. Recuperarea deuteriului din fazele lichide rezultate în reactorul tubular și în coloane de răcire cu apă de alimentare a instalației de schimb izotopic biaterm $H_2S - H_2O$. Această apă rezultată din procesul de răcire a H_2S și din procesul de stripping a fazei lichide de la reactorul chimic are o concentrație de 198 - 220 ppm, față de apa naturală care are 138 - 145 ppm. Folosirea apei îmbogățite la 198 - 220 ppm de la baza coloanei de răcire - spălare, duce la micșorarea timpului de intrare în regim staționar, respectiv la creșterea producției de apă grea cu 23,7% pe această instalație, dacă debitul de apă îmbogățită reprezintă 50% din debitul de alimentare a instalației de schimb izotopic biaterm $H_2S - H_2O$.

Pentru producerea zestrei de hidrogen sulfurat, instalația de producere a hidrogenului sulfurat funcționează 3 - 5 zile pe lună, după care se oprește. Procedeu de mărire a concentrației în deuteriu a apei de alimentare a instalației de schimb izotopic are dezavantajul că asigură o mărire a concentrației în deuteriu a apei de alimentare numai pe perioade când funcționează reactorul tubular. Am căutat să înălțur acest dezavantaj prin aceea că în momentul când reactorul chi-

mic este oprit în cazul când s-a făcut zestrea de hidrogen sulfurat, necesar instalației de schimb izotopic biterm $H_2S - H_2O$, s-au în cazul când nu există posibilitatea de livrare continuă a H_2S să recurg la folosirea hidrogenului sulfurat lichid din depozit. Schema tehnologică adoptată este redată în fig. 3.11. Procedul se caracterizează prin ceea ce:

- instalația de producere a H_2S poate fi utilizată ca un biterm primer pentru preîmbogățirea în deuteriu a apei de alimentare a etajului I din instalația de schimb izotopic biterm $H_2S - H_2O$;
- asigură în mod continuu o alimentare a instalației de schimb izotopic biterm cu apă preîmbogățită în deuteriu.

3.7. Discuție asupra punctelor 3.5. și 3.6.

Pe baza analizei punctelor 3.5. și 3.6. s-au tras următoarele concluzii :

- din studiul influenței conținutului de deuteriu din materialele prime asupra timpului de intrare în regim staționar al instalației biterme reiese că conținutul de deuteriu în apa de alimentare reprezintă factorul cel mai important;
- optimizarea instalației de sulfură de sodiu în funcție de concentrația de deuteriu nu este interesantă pe baza celor expuse la cap. 2.

Pe baza celor prezentate mai sus și pe baza analizei distribuției deuteriului în instalație se poate trage concluzia că cea mai avantajoasă variantă în optimizarea procesului de obținere a H_2S , în funcție de concentrația de deuteriu, o reprezintă "Recuperarea deuteriului din faza lichidă rezultată de la reactorul tubular și din coloana de răcire - condensare a vaporilor de apă, propuse la cap. 3.

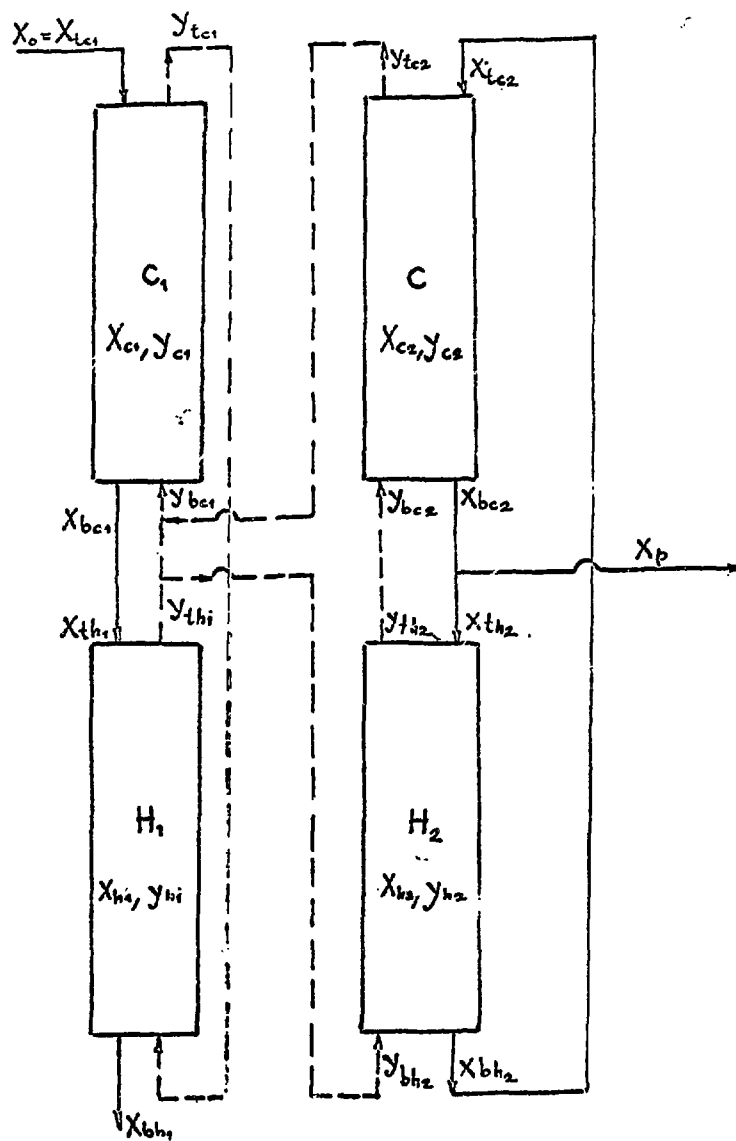
Concentrația maximă a H_2S obținută până în prezent a fost de 99,84%. Analiza cromatografică asupra hidrogenului sulfurat lichid indică o valoare de 99,999% H_2S . Păritatea hidrogenului sulfurat obținut în cadrul instalației pilot, cât și optimizarea instalației de producere a H_2S în funcție de distribuția deuteriului, dau garanția că aceste metode de preparare a sulfurii de sodiu și a hidrogenului sulfurat descrise în cap. 2 și 3 pot fi transpuse la scară industrială și pot concura cu cele mai bune metode de obținere a sulfurii de sodiu și de H_2S pe plan mondial.-

BIBLIOGRAFIE

1. H. London, Separation of Isotopes, London 1961.
2. H.R.C. Prett, Countercurrent Separation Processes, Elsevier Publishing Company, Amsterdam - London - New York, 1967.
3. A.M. Rosen, Teoria razdelenia izotopov V Lolonnsh, Atomizdat, Moscow, 1960.
4. H.R.C. Prett, Multistage Separation Processes, Indian Chem.Eng. 8,3,60, 1966.
5. K. Cohen " The Theory of Isotope Separation as Applied to the large scale Production of U^{235} ", National Energy Series, Division III, volume 18, Mc. Graw Hill Book Company, New York, 1951.
6. I. Hodor, N. Morar, M. Peculea și L. Sîmpăteanu, Studii și cercetări de fizică, 10, pag. 1106 - 1113, (1969).
7. I. Hodor, M. Peculea, L. Sîmpăteanu, Rev. de chimie, 17,1, 28 (1966).
8. I. Cerei, C. Silvestru, Chem. Eng. Progress, 56, 11, 271 (1954).
9. J. Merces, Rev. de chimie, 3, 1963.
10. J. Kirschenbaum, H.C. Urey, G.M. Murphy, Physical Properties and Analysis of Heavy Water, Mc. Graw - Hill, New York, 1951.
11. M.P. Vukelovici, proprietățile termodinamice ale apei și aburului, Editura tehnică, București, 1958.
12. G.M. Murphy (editor), Production of Heavy Water, Mc. Graw-Hill Book Company, New York, 1955.
13. Gh. Vășaru, Izotopii Stației. Editura tehnică, București 1968.
14. S.R. de Groot "Thermodynamics of Irreversible Processes" North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1963.
15. Huber - "Reprint from Sulzer Technical Review No 2/1961.
16. M.P. Burgess - Mathematical Model of Heavy Water - Extraction and Distillation A.I.Ch.E Journal vol. 17, nr. 3p. 529-535.
17. Bebbington, W.P. and V.R. Thayer, " A condensed version was published in Chem. Eng. Progr. CEP, 55, (9), 70-78 (1959).
18. Robinson, G.S. and E.R. Gilliland, Elements of Fractional Distillation, Mc. Graw-Hill, New York (1950).
19. Keenan, J.H. and F.G. Keyes "Thermodynamic Properties of Steam, Wiley, New York 1958.
20. Proctor, J.F. "Chem. Eng. Progr, 59 (Mar. 1963).
21. Gerster, J.A. "Perry's Chemical Engineers Handbook ", p. 13-51 (1963).
22. Mo. Crașcu, D.D. "A Guide to Fortran IV Programming "Wiley New York (1965).

22. Ioan Ursu "Fizica atomică" Editura tehnică București 1974.
23. C. Celistru, C. Leonte "Tehnologia substanțelor anorganice" Editura didactică și pedagogică București - 1972.
24. Ioan Vlădeș "Tratat de termodinamică tehnică și transmiterea căldurii" Ed. didactică și pedagogică București 1974.
25. V. F. Pavlov, P. G. Romencov, A. A. Noskov "Exerciții și probleme de procese și aparate în tehnologia chimică" Editura tehnică - București 1970. (Traducere din L. rusă după ediția a 7-a prelucretă și completată).
26. EM. Bratu "Operații și utilaje în industrie chimică" vol. I, Editura tehnică - București 1969.
27. EM. Bratu "Operații și utilaje în industrie chimică" vol. II, Editura tehnică - București 1970.
28. Costin D. Nenițescu "Chimie generală" Ed. didactică și pedagogică București - 1972.
29. C. D. Nenițescu "Chimie organică" I și II ed. didactică și pedagogică București - 1973.
30. Menusul inginerului chimist I "editura tehnică" București 1972.
31. Menusul inginerului chimist II, "editura tehnică" București 1973.
32. Menusul inginerului chimist II, editura tehnică București - 1952.
33. L. Păuling "chimie generală", editura științifică București - 1972. (Traducere de A. Butuceles).
34. I. A. Schneider "cinetică chimică" editura didactică și pedagogică București - 1974.
35. D. Negoiu "Tratat de chimie anorganică" I și II editura tehnică București - 1972.
36. V. A. Chireșev "Curs de chimie fizică" editura tehnică - 1954.
37. Liviu Oniciu "chimie fizică", editura didactică și pedagogică București - 1974.
38. I. Pogany, M. Benciu "Metode fizice în chimie organică" Editura științifică București - 1972.
39. Rodica Vilcu "Termodinamica chimică" editura tehnică București - 1975.
40. Octave Levenspiel "Tehnici reacțiilor în ingineria chimică" (Traducere din limba engleză). Editura tehnică București - 1967.
41. N. L. Glinka "chimie generală" editura tehnică - 1954.
42. R. Mihail "Modelarea reacțiilor chimice" editura tehnică București - 1976.

Fig. 1.18. Cascadă primară formată din două etaje
cald-rece



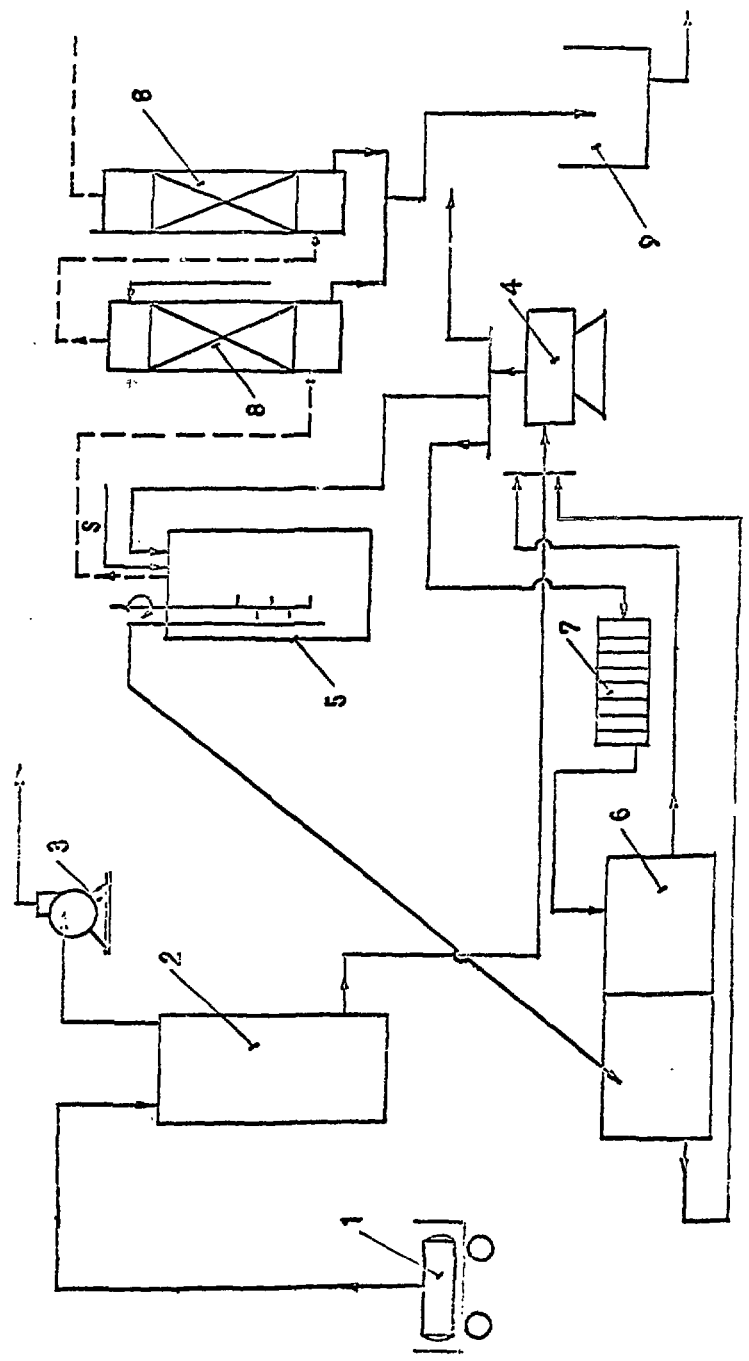


fig. 2.6.6.

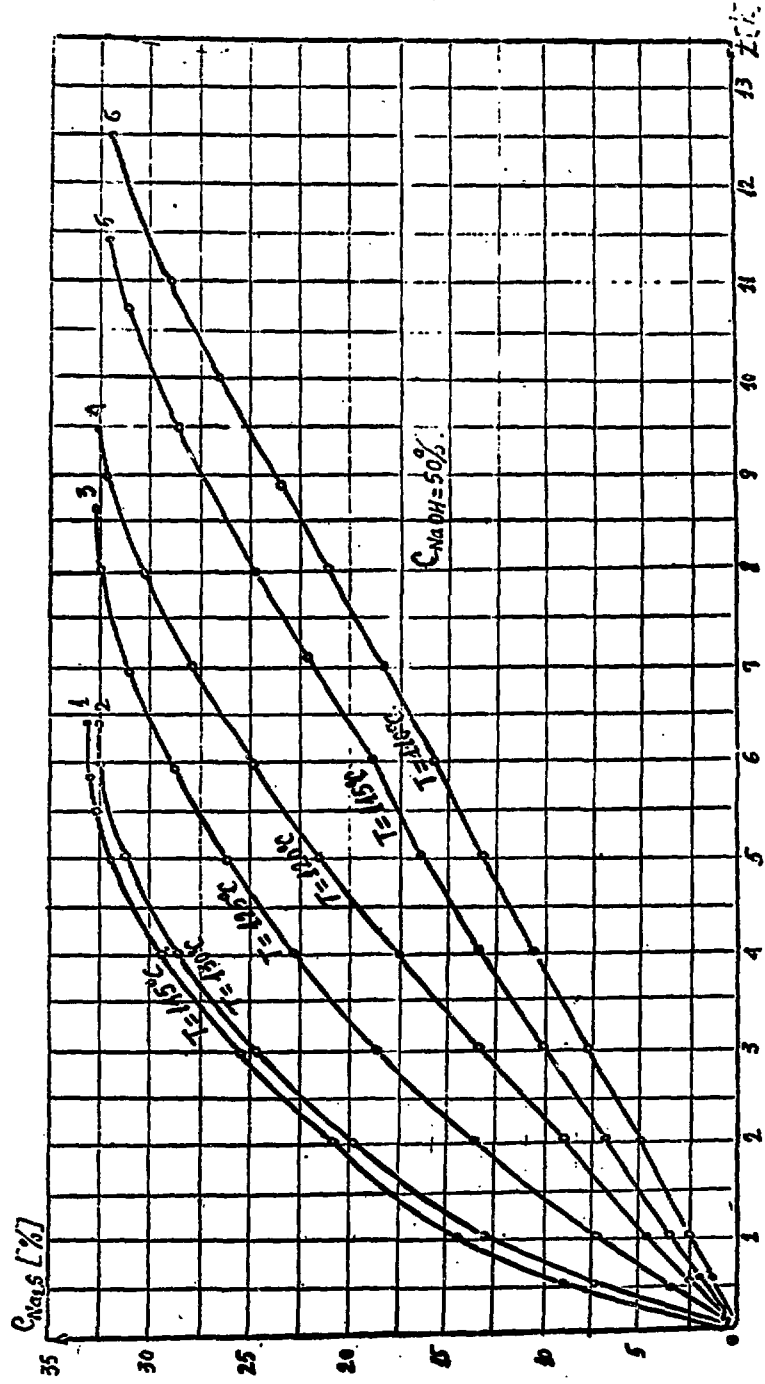


fig. 2.7 a.

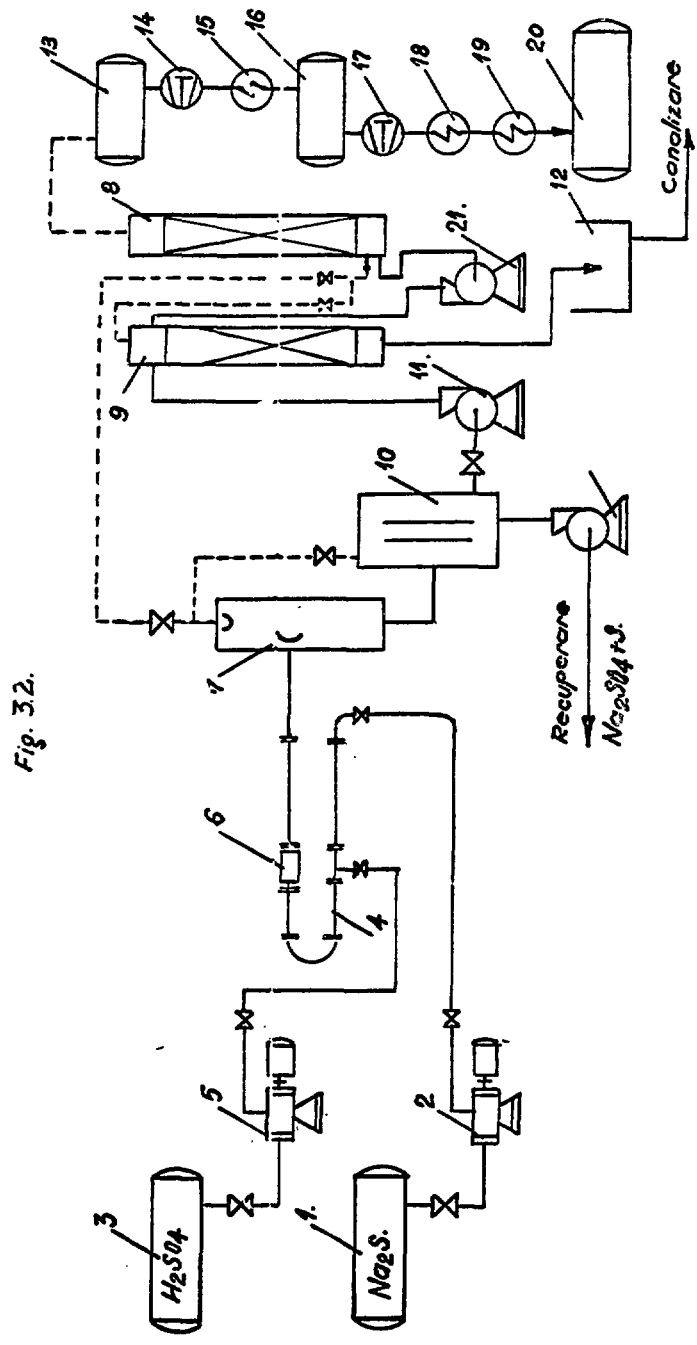


Fig. 32.

SCHEMA PROCESULUI DE FABRICARE A HIDROGENULUI SULFURAT
- IN FLUX CONTINUU -

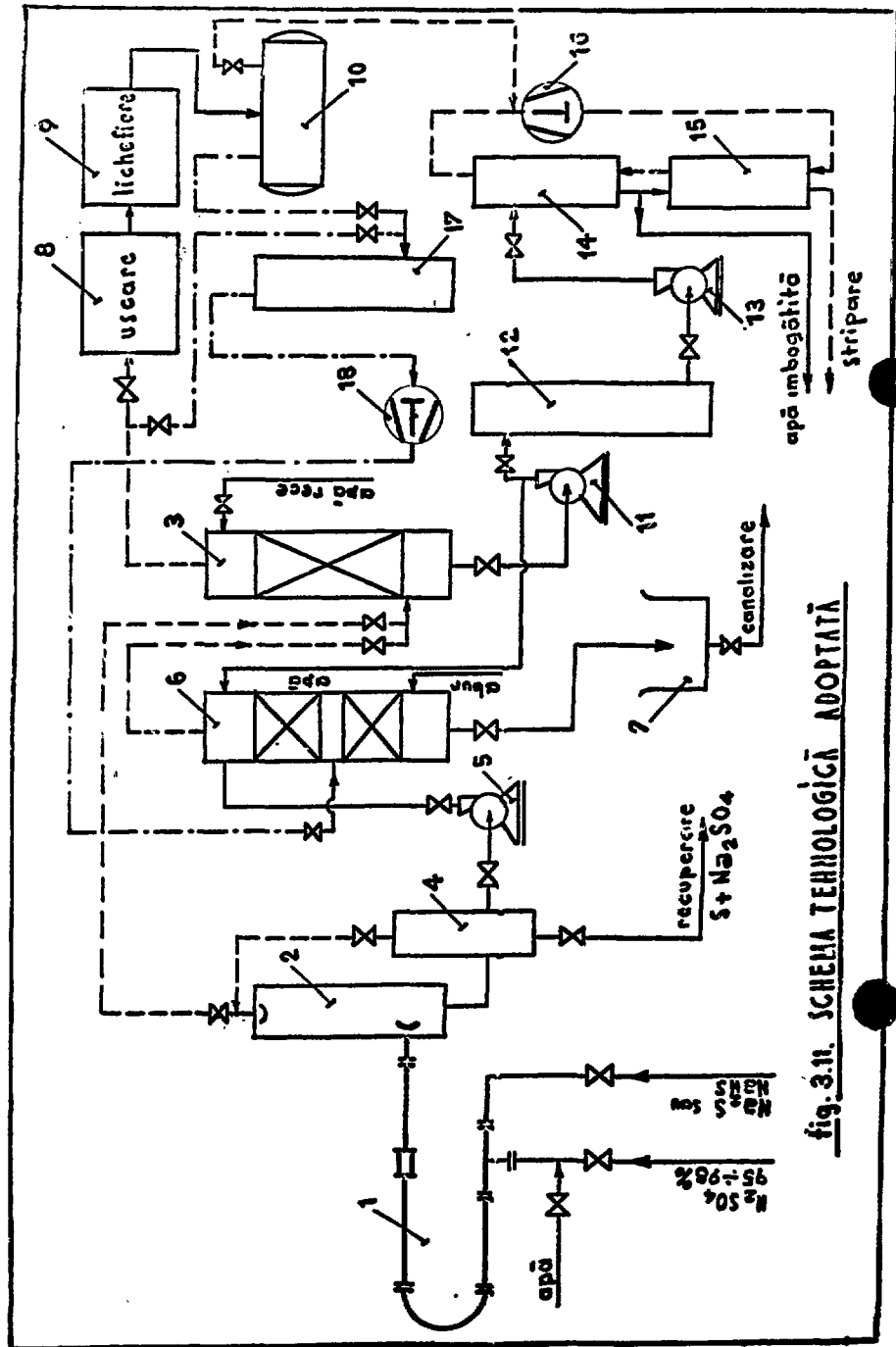


fig. 3.11. SCHEMA TEHNOLOGICĂ ADOPTATĂ