

Динаміка кількості винаходів стосовно блоках керування та створення заряду як у цілому, так і за окремими тенденціями вдосконалення також є характерною для другої половини II-го етапу розвитку ТС (рис. 5). Постійно зростає частка винаходів на збільшення надійності їх роботи, а по блоку керування – і частка винаходів на збільшення зручності експлуатації та автоматизацію керування. Таким чином, найбільший потенціал розвитку зберігає блок створення заряду, який водночас і лімітує розвиток системи в цілому. Способи його вдосконалення, що впливають з аналізу еволюційного потенціалу за окремими тенденціями розвитку, будуть розглянуті нами у наступній статті.

Загальний висновок. Ступінь розвинутої системи відповідає приблизно III чверті II етапу. Це означає, що можливості розгортання вичерпані і необхідно шукати можливості вдосконалення системи згортанням, зосередити зусилля на зменшенні вартості і збільшенні товарної привабливості системи, водночас розпочинаючи фундаментальні дослідження щодо нових фізичних способів реалізації окремих функцій з головною включно.

Література

1. Mann D. Using S-Curves and Trends of Evolution in R&D Strategy Planning// Journal of TRIZ. – July, 1999.
2. Гліненко Л.К., Дайновський Ю.А. Оцінка еволюційної доцільності інвестування інновацій. – Науковий вісник Українського державного лісотехнічного університету, вип. 12.6. – Львів: УкрДЛТУ, 2002. – С. 287-293.
3. The History of Defibrillators. – www.bae.ncsu.edu/bae/courses/bae465/1995_projects.
4. Mueller G. Accurately And Rapidly Predicting Next-Generation Product Breakthroughs In The Medical-Devices, Disposable Shaving Systems, And Cosmetic Industries. – Journal of TRIZ, March 1999. – www.triz-journal.com.
5. Guidant study could boost defibrillator sales. – www.heart1.com.
6. Frost & Sullivan U.S., European, and Japanese External Defibrillator Markets. – www.mindbranch.com.
7. Defibrillators, external – Market Overview. <http://medizin.li/defibrillator>.

УДК 661.21 Проф. В.Т. Яворський¹, д-р техн. наук; доц. З.О. Знак², канд. техн. наук; аспір. Д.С. Баранович³ – НУ "Львівська політехніка"

ВПЛИВ ГІДРОДИНАМІЧНИХ УМОВ НА ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ ВНАСЛІДОК КИСЛОТНОГО РОЗКЛАДУ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ В ЗАКРИТІЙ СИСТЕМІ

Досліджено вплив гідродинамічних умов, зокрема швидкості перемішування реакційного середовища в інтервалі $Re=3400-18100$ на отримання полімерної сірки шляхом кислотного розкладу натрію тіосульфату в закритій системі, вихід цільового продукту, його основні характеристики, якісний і кількісний склад рідкої і газоподібної фази.

¹ Віктор Теофілович ЯВОРСЬКИЙ – професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри хімії і технології неорганічних речовин. 79013, Львів-13, вул. Архітекторська, буд. 3, кв.4. Тел. дом.: (032) 74-16-29

² Зеновій Орестович ЗНАК – доцент, кандидат технічних наук, кафедра хімії і технології неорганічних речовин. 79044, Львів-44, вул. Акад. Сахарова, буд. 27, кв 415. Тел. дом.: (032) 237-09-97

³ Дмитро Сергійович БАРАНОВИЧ – аспірант кафедри хімії і технології неорганічних речовин. 79021, Львів-21, вул. Виговського, буд. 89, кв.15. Тел. дом.: (032) 65-87-70. E-mail: dimasb@lviv.farlep.net

*Prof. V.T. Yavorskij; doc. Z.O. Znak;
doctorate D.S. Baranovych – NU "Lvivs'ka Politekhnik"*

Influence of hydrodynamical conditions on reception of polymeric sulfur as a result of acid decomposition of sodium thiosulphate in the closed system

Influence of hydrodynamical conditions, in particular speeds of agitating in an interval 3400-18100 on reception of polymeric sulfur, by a method of acid disintegration of sodium thiosulphate in the closed system, a yield of an obtained product, his basic characteristics, quality and quantitative composition liquid and a gas phase is investigated.

Завдяки специфічним властивостям, полімерна модифікація сірки знайшла широке застосування в різноманітних галузях промисловості, зокрема як вулканізуючий агент у шинній та гумовотехнічній промисловості, будівництві, для очищення стічних вод від іонів важких металів. Швидкий темп розвитку цих галузей промисловості вимагає пошуку нових і технічно легкодійснимих технологій отримання полімерної модифікації сірки.

Новим і перспективним напрямком вирішення цього питання є виробництво полімерної модифікації сірки в результаті кислотного розкладу натрію тіосульфату, який є відходом багатьох виробництв (коксохімія, гідроочищення нафти, процеси очищення природних технологічних та вентиляційних газів від сірководню тощо). Утилізація відходів тіосульфатів у процесі виробництва полімерної модифікації сірки дало б змогу не тільки забезпечити народне господарство цінним продуктом, але й вирішити екологічну проблему – утилізації і знешкодження відходів промисловості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Новим, перспективним, легко-здійснимим методом перероблення відходів, які містять натрію тіосульфат для отримання полімерної модифікації сірки є кислотний розклад тіосульфату натрію. В роботах [1, 2] показано принципову можливість отримання полімерної модифікації сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату.

Постановка питання

На основі досліджень проведених в роботах [1, 2], де показано принципову можливість отримання полімерної модифікації сірки внаслідок кислотного розкладу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у відкритій реакційній системі, встановлено, що в процесі виділяється SO_2 , який виводиться із реакційної системи. Тобто, він втрачається як кислотний агент і з ним виводиться частина сірки, яка б теоретично могла брати участь у формуванні макромолекули полімерної сірки.

Оскільки досліджувана система належить до складної гетерогенної, то істотний вплив на перебіг такого процесу має гідродинаміка. Тому потрібно дослідити вплив гідродинамічних умов на вихід продукту і вміст полімерної модифікації сірки в отриманому продукті, якісний і кількісний склад рідкофазних і газоподібних продуктів реакції.

Мета роботи – визначення впливу гідродинамічних умов на отримання стабілізованої полімерної модифікації сірки із натрію тіосульфату в закритій системі, вихід цільового продукту, вміст полімерної модифікації в отриманому продукті, якісний і кількісний склад рідкої і газової фаз.

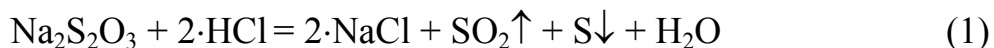
Методика виконання роботи і обговорення результатів

Дослідження проводили на установці, головним елементом якої був термостатований футерований фторопластом реактор зі змішувачем з регульованою кількістю обертів. Різна швидкість обертання змішувача досягалась використанням конусоподібного наконечника, який був приводом для мішалки і вільно переміщався. Реактор споряджений термопарою, манометром і пробовідбірником для аналізу газової фази на вміст сірковмісних компонентів.

У реактор завантажували необхідний об'єм розчину хлоридної кислоти з масовою часткою кислоти 430 г/л (у роботі [3] показано доцільність використання концентрованої кислоти), а розчин натрію тіосульфату, концентрацією 390 г/л (у роботі [1] показано доцільність використання такої концентрації натрію тіосульфату) подавали з напірної ємності під тиском і за допомогою регулюючого крана забезпечували постійну швидкість подавання розчину натрію тіосульфату (4 мл/хв.). Різниця тисків між напірною ємністю і реактором підтримувалась постійною величиною тиску і дорівнювала 2 атм. Після припинення подачі натрію тіосульфату реакційне середовище перемішувалось ще протягом 30 хв. Взаємодія $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і HCl відбувалась за постійної температури, рівній 50°C . Після закінчення процесу аналізували газову фазу на вміст H_2S і SO_2 і рідку на вміст іонів SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} .

Отриманий в результаті кислотного розкладу натрію тіосульфату маточний розчин вистоювався при температурі 35°C 1 добу (в роботах [2,4], показано доцільність вистоювання маточного розчину і встановлено оптимальні температури вистоювання). Потім фільтруванням за допомогою фільтра Шотта при вакуумуванні відділяли цільовий продукт від маточника, промивали дистильованою водою до досягнення нейтральної реакції промивних вод і підсушували. Остаточна сірка висушувалась у сушильній шафі при температурі 35°C (в роботах [2, 4], досліджені оптимальні температурні інтервали висушування цільового продукту). Отриманий продукт аналізували на вміст полімерної сірки за стандартними методиками.

Досліджено вплив гідродинамічних умов на вихід продукту і вміст полімерної модифікації в ньому, кількісний і якісний склад газової і рідкої фаз. Розклад натрію тіосульфату хлоридною кислотою описується наступною суммарною реакцією:



Встановлено, що гідродинамічні умови впливають на процес неодноразовно (рис. 1, 2). За значень $\text{Re} \leq 6000$ спостерігаються малий вихід продукту і вміст полімерної модифікації в ньому. В інтервалі значень $\text{Re}=6000-14000$, вміст полімерної модифікації істотно не міняється і коливається в межах 55-57,5 %. Максимальний вміст полімерної модифікації сірки досягається за $\text{Re}=11000-12000$. За $\text{Re} \geq 14000$ спостерігається зменшення вмісту полімерної модифікації сірки. Максимальний вихід продукту (вище 95 %) спостерігається за $\text{Re}=7000-11000$.

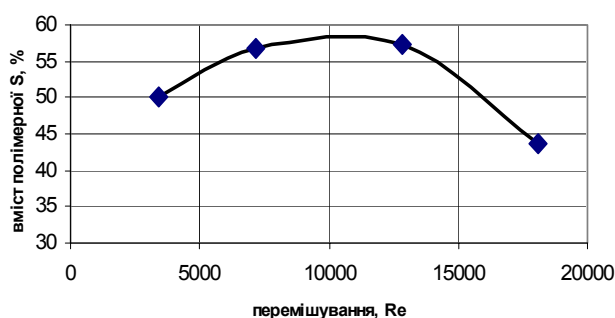


Рис. 1. Вплив гідродинамічних умов на вміст полімерної модифікації сірки

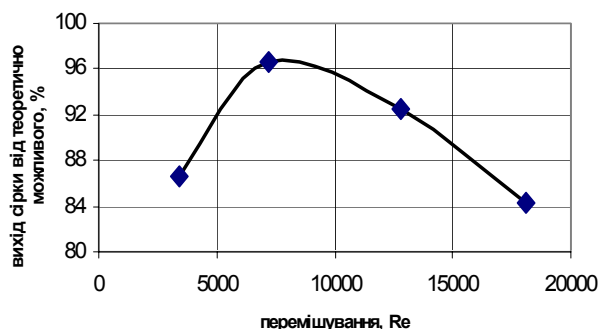


Рис. 2. Вплив гідродинамічних умов на вихід сірки від теоретично можливого

Малий вміст полімерної модифікації сірки за $Re \leq 6000$, пояснюється високим дифузійним опором середовища, який перешкоджає розвиватись макромолекулам сірки. Лінійна макромолекула утвореної сірки не встигає підійти до вже існуючого полімерного ланцюжка сірки і вклинитися всередину чи приєднатися до кінців іншого ланцюжка. Крім того, швидкість дифузії лімітує взаємодію кінцевих атомів "відкритих" макромолекул сірки чи її фрагментів з атомами чи групами атомів (в даному випадку аніони політіонових кислот), які можуть відігравати роль стабілізаторів. Тому виникають сприятливі умови, за яких восьмиатомні лінійні фрагменти сірки утворюють термодинамічно стійку кільцеву структуру – утворюється ромбічна сірка. Збільшення вмісту полімерної модифікації сірки в інтервалі $Re = 6000-14000$ можна пояснити зняттям дифузійного опору середовища, інтенсивнішим розкладанням політіонатів, які утворюються в процесі кислотного розкладу натрію тіосульфату і є проміжною сполукою в процесі утворення полімерної модифікації сірки (сідають на кінці полімерного ланцюга і перешкоджають його змикання), утворенням великої кількості центрів полімеризації, збільшення ступеня полімеризації. За $Re \geq 14000$, внаслідок зростання відцентрової сили, яка відкидає продукт до стінок реактора, на його внутрішній поверхні утворюється щільна плівка з цільового продукту, зменшується дифузія продуктів реакції всередину плівки, в результаті чого різко зменшується кількість центрів полімеризації; утворені мікромолекули сірки не досягають полімерного ланцюжка в утвореній плівці, перетворюючись у просту ромбічну модифікацію сірки, а утворений ланцюжок зникає свої кінці в утвореній плівці, оскільки до його кінців дуже погано дифундують політіонати, які можуть провзаємодіяти з кінцевими атомами сірки в ланцюзі стабілізуючи його. Все вцілому призводить до зменшення виходу продукту і вмісту полімерної модифікації сірки в ньому.

У газовій фазі концентрація SO_2 і H_2S зменшується із збільшенням Re (рис. 3). На проміжку, коли $Re=7000-13000$ спадання незначне, і коливається для SO_2 від 980 до 975 мг/л, для H_2S – від 1,9 до 1,7 мг/л. А оскільки із збільшенням швидкості перемішування концентрація SO_2 і H_2S у газовій фазі мала би збільшуватися, можна стверджувати про участь газоподібних реагентів в утворенні полімерної модифікації сірки.

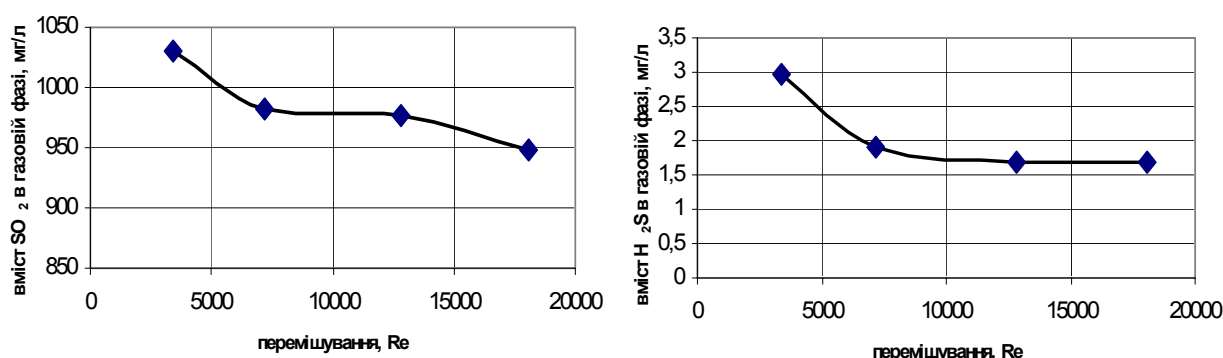


Рис. 3. Вплив гідродинамічних умов на вміст SO_2 і H_2S у газовій фазі

Із збільшенням числа Рейнольдса відбувається зростання концентрації іонів SO_4^{2-} у розчині (рис. 4). Від 1752 мг/л при $Re=3400$ до 3120 мг/л при $Re=18100$, що характеризує інтенсивнішу взаємодію реагуючих компонентів реакції. Оскільки концентрація іонів SO_4^{2-} у розчині пропорційна кількості розкладеного натрію тіосульфату.

Концентрація іонів SO_3^{2-} із зростанням швидкості перемішування реакційного середовища зменшується (рис. 4) від 2785 мг/л за $Re=3400$ до 2733 мг/л за $Re=18100$. Як вище вказувалось, із збільшенням швидкості перемішування концентрація SO_2 у газовій фазі зменшується, відповідно повинна була б зростати концентрація SO_3^{2-} у рідкій фазі. Оскільки концентрації обох продуктів зменшуються, то найвірогідніше газові продукти, зокрема SO_2 , беруть участь в утворенні полімерної модифікації сірки.

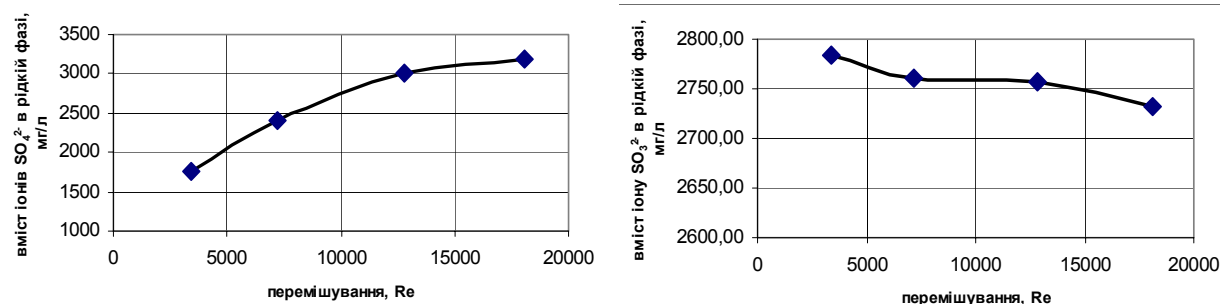


Рис. 4. Вплив гідродинамічних умов на концентрацію іонів SO_4^{2-} і SO_3^{2-}

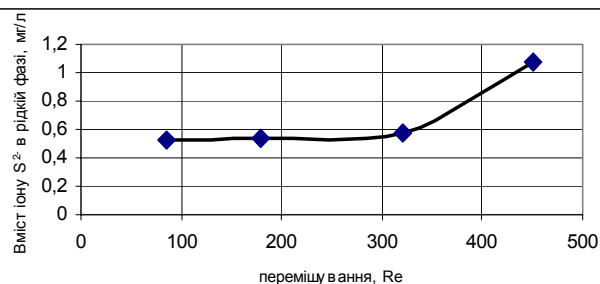


Рис. 5. Вплив гідродинамічних умов на вміст іонів S^{2-} у рідкій фазі

Концентрація S^{2-} у рідкій фазі із збільшенням числа Рейнольдса практично не змінюється (рис. 5), що підтверджує твердження про те, що газоподібні продукти беруть участь в утворенні полімерної модифікації сірки і повертаються назад у систему.

Висновок

Отже, проведеними дослідженнями встановлено, що у закритій системі має місце зміна механізму кислотного розкладу натрію тіосульфату, і газоподібні продукти беруть участь в утворенні полімерної модифікації сірки.

Крім того, встановлені оптимальні гідродинамічні умови, які становлять $Re=9000-12000$.

Література

1. **Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б.** Отримання стабілізованої полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату// Вісник ДУ "Львівська політехніка": Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів: вид-во ДУ "ЛП" – 1999, № 361. – С. 11-15.
2. **Зеновій Знак, Андрій Гелеш, Сергій Гуглич.** Отримання полімерної сірки кислотним розкладом тіосульфату натрію// Шоста наукова конференція "Львівські хімічні читання – 97". – Львів: вид-во НУ "ЛП". – 1997. – С. 190.
3. **Гелеш А.Б., Яворський В.Т., Знак З.О.** Залежність деяких показників отримання полімерної сірки з $Na_2S_2O_3$ від концентрації кислоти// Вісник НУ "Львівська політехніка": Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів: вид-во НУ "ЛП". – 2001, № 426. – С. 183-186.
4. **Гелеш А.Б., Яворський В.Т., Знак З.О.** Кристалізаційні явища при отриманні полімерної сірки з відхідних тіосульфатних розчинів// Вісник РДТУ: Зб. наук. праць. – Рівне: вид-во РДТУ. – 2001, № 1(8). – С. 137-143.

УДК 330.83

Доц. О.С. Вербова, канд. економ. наук – Львівська КА

НАЦІОНАЛЬНИЙ ГОСПОДАРСЬКИЙ РУХ У ЗАХІДНІЙ УКРАЇНІ ДРУГОЇ ПОЛОВИНИ ХІХ – ПЕРШОЇ ПОЛОВИНИ ХХ СТОЛІТЬ: СПРОБА ДЕФІНІЦІЇ

Вперше в сучасній українській історико-економічній науці запроваджено термін національний господарський рух у Західній Україні другої половини ХІХ – першої половини ХХ століть для позначення формування економічних підвалин українства як явища інституційного, яке є наслідком формування усього спектру громадських інституцій (від політичних партій аж до академічних установ).

Doc. O.S. Verbova – Commercial Academy of L'viv

The national economical movement in the west Ukraine at the second half of 19 – first half 20 centuries: the attempt of the definition

In the article the author at first in modern Ukrainian history –economical movement in the West Ukraine at the second half – first half of 20 centuries for denoting of forming the economical foundation of Ukrainian nation as the institutional phenomena which is consequence of forming all variety civical institutiones (from political parties to academi-cal organization).

Складний процес пошуку ідентичної концепції формування ринкової системи економіки у сучасній Українській державі актуалізував проблему історичного досвіду становлення національного господарського руху у Західній Україні другої половини ХІХ – першої половини ХХ століть. Філософія модерних ринкових перетворень передбачає інституційну взаємопов'язаність національного, соціального та економічного чинників у феномені національної господарської самоідентифікації. Недооцінка та ігнорування хоча б одного із цих факторів, як показує більш як десятилітній досвід нашої незалежності, призводить до гальмування реформ та деформації їхньої суті.

У сучасній українській історико-економічній науці спостерігається зростання інтересу до вивчення історичних витоків національного госпо-