

ВЫДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ПРИ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ЦИНКОВОГО СУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А. Г. БЕРНАТОСЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 XI 1987

Показано, что под воздействием цепной газофазной реакции окисления водорода твердофазное неорганическое соединение сфалерит подвергается химическим превращениям. Изучены закономерности накопления H_2S в проточных условиях проведения процесса при $T=853-903$ К для различных фракций.

Установлено, что наибольший выход сероводорода достигается для средней фракции.

Рис. 3, библиограф. ссылки 8.

Показано [1—3], что газофазная реакция, в ходе которой возникают высокие концентрации свободных радикалов и атомов, являясь активной химической средой, может вызвать превращения твердофазных неорганических соединений при контактировании с ними.

Сульфиды металлов в условиях цепных процессов окисления углеводородов и водорода подвергаются превращениям с образованием сероводорода [4—6].

Извлечение серы из сульфидов металлов в виде сероводорода обычно осуществляют путем воздействия молекулярным водородом при температурах 1200 К и выше [7, 8]. Между тем, как было показано в [1, 4, 6], при воздействии цепной реакцией на халькопирит и молибденит процесс десульфуризации с образованием сероводорода начинается при существенно пониженных температурах—800—1000 К. Десульфуризацию сульфида цинка молекулярным водородом осуществляют при $T > 1000$ К [8].

В настоящей работе такой подход применен для установления возможности осуществления десульфуризации сульфида цинка в условиях воздействия цепной реакцией окисления водорода.

Как и в работе [2], процесс проводился в проточных условиях при различных температурах. Принципиальная схема установки дана на рис. 1. Смесь водорода и воздуха в соотношении 3:1 пропусклась через цилиндрический кварцевый реактор (1) ($d=20$ мм, $V=25$ см³), в который была помещена кварцевая лодочка (2) с тонкоизмельченным образцом—цинковым концентратом. Изучались различные фракции в пределах размеров частиц от 0,05 до 0,3 мм. Опыты проводились при атмосферном давлении. Потоки газов регулировались с помощью реометров (3). Газы сперва поступали в смеситель, затем в реактор. Реактор был помещен в терморегулируемую трубчатую печь (4). После выхода из реакционной зоны газовый поток проходил через систему поглотителей, залитых насыщенными водными раствора-

ми $KMnO_4$ и $CuCl_2$ для улавливания сернистых соединений. Непоглощенные газы выбрасывались в атмосферу. По ходу опыта через определенные интервалы времени производился анализ газовой фазы. Для этого каждый раз из центра реактора через капилляр (5) отбиралась часть реагирующих газов объемом $0,5 \text{ см}^3$ и проводился ее хроматографический анализ.

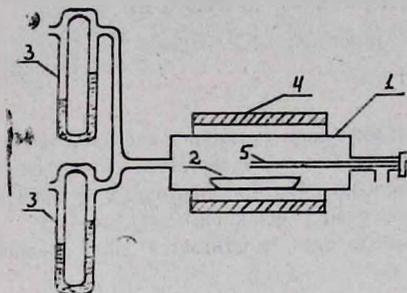


Рис. 1. Схема установки: 1 — реактор, 2 — лодочка, 3 — реометры, 4 — электрическая печь, 5 — капилляр.

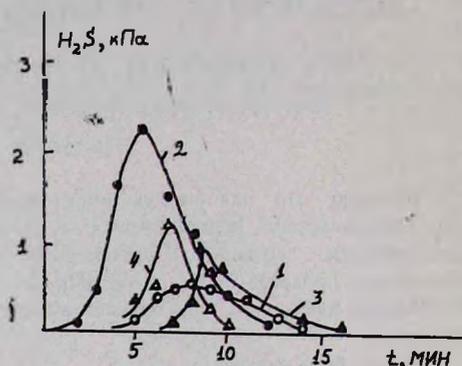


Рис. 2. Выделение H_2S при разных фракциях концентрата, $T = 873 \text{ K}$. 1 — $0,05 < m_x < 0,063$, 2 — $0,08 < m_x < 0,125$, 3 — $0,125 < m_x < 0,2$, 4 — $0,2 < m_x < 0,3$.

Разделение сероводорода проводилось на колонке, заполненной полисорбом. Детектирование осуществлялось с помощью катарометра. Время контакта, т. е. скорость струи газовой смеси, поддерживалось постоянным и составляло 20 с.

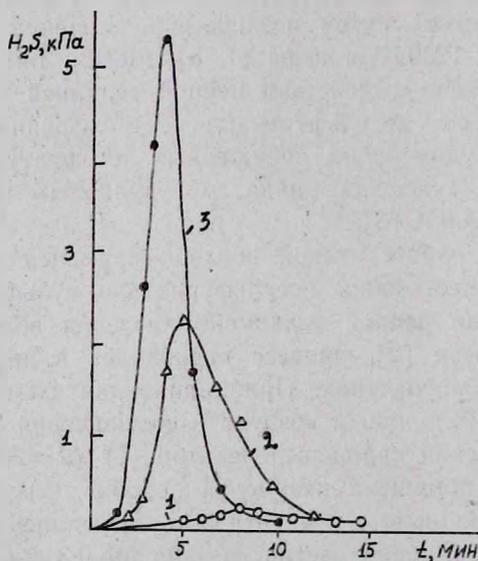


Рис. 3. Выделение H_2S при разных температурах, K: 1 — 853, 2 — 873, 3 — 903.

На рис. 2 представлены кинетические кривые выделения сероводорода при $T = 873 \text{ K}$ для разных фракций концентрата. Из этих данных видно, что наибольший выход сероводорода достигается в случае

фракции $0,08 < \text{фр} < 0,125$ мм. Время выделения сероводорода для всех фракций длится примерно 15 мин. Из кинетических кривых следует, что наибольший выход сероводорода достигается для средней фракции.

Подробно изучалась также зависимость выделения сероводорода от температуры при фракции концентрата $0,08 < \text{фр} < 0,125$ мм навески 0,5 г (рис. 3).

Экспериментальные данные, полученные при различных температурах в реакторе (853, 873, 903 К), показали, что с повышением температуры максимальная концентрация сероводорода увеличивается.

Из температурной зависимости по максимальным концентрациям сероводорода и по общему количеству этого продукта, выделившегося за все время процесса, оценивалось примерное значение эффективной энергии активации. Оно колеблется в пределах 180—200 кДж/моль. Примерно такая же величина $E = 183$ кДж/моль была получена в работе [4] при малых временах контакта ($\tau = 8$ с) в процессе превращения халькопирита под воздействием реакции окисления природного газа.

Таким образом, полученные данные показывают, что под воздействием цепной газовой реакции окисления водорода протекает интенсивный процесс превращения сульфида цинка с образованием сероводорода при более низких температурах по сравнению с известными способами.

ԾԾՄԲԱԶՐԱԾՆԻ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ՅԻՆԿԻ ՍՈՒՎՅԻԴԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ
ԾԾՄԲԱԶՐԿՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԶՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆԵՐՈՒՄ

Ա. Գ. ԲԵՆԱՏՈՍԻԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶԻԱՆ Լ Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՏԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ջրածնի շղթայական գազաֆազ օքսիդացման ռեակցիայի միջավայրում պինդ անօրգանական միացությունն սֆալերիտը ենթարկվում է քիմիական փոխարկման: Ուսումնասիրված է ծծումբ պարունակող գազաֆազ վերջանյութի՝ H_2S կուտակման օրինաչափությունները, որոնք ստացվել են շիթային սարքավորման վրա ($T = 853 - 903$ K) մասնիկների տարբեր չափսերի մեծության դեպքում:

Ցույց է տրված, որ ծծմբաջրածնի ամենամեծ ելքը ստացվում է միջին ֆրակցիայի դեպքում:

EVOLUTION OF HYDROGEN SULFIDE AT DESULFURIZATION
OF ZINC SULFIDE UNDER THE CONDITIONS OF HYDROGEN
OXIDATION REACTION

A. G. BERNATOSSIAN, O. M. NIAZIAN and A. A. MANTASHIAN

It has been shown that under the conditions of chain gas-phase reaction of hydrogen oxidation the solid phase inorganic compound-sphalerite undergoes the chemical transformations. The regularities of H_2S formation in a steady-flow reactor at 853—903 K for various fractions have been studied. It has been shown that the highest output of H_2S is observed for middle size fraction.

1. Мантшиян А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.
2. Багдасарян В. Р., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Кип. и кат., 1986, т. 27, № 1, с. 16.
3. Мартirosян В. А., Мантшиян А. А., Гюльзадян А. А., Арсентьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 76.
4. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 3; 1984, т. 37, № 2, с. 73.
5. Багдасарян В. Р., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 553.
6. Косоян А. Ж., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 208.
7. Чижиков Д. М., Румянцев Ю. В., Гольштейн Т. Б., Павлюченко Н. М., Данильченко В. А. — ДАН СССР, 1974, т. 215, № 2, с. 406.
8. Jovanovic Snezana, Purko Vcattmir, Sinadinovic Dragan — Tehnica (SFERS), 1986, v. 41, № 12, p. 1247.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 84—88 (1990 г.)

УДК 541.035:535.379

КУБОВЫЕ ОСТАТКИ АМИНОСПИРТОВ—СЛАБЫЕ ИНГИБИТОРЫ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

Г. С. СИМОНЯН, Б. М. СОГОМОНЯН, Дж. М. НАЛБАНДЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН
Ереванский государственный университет

Поступило 17 VI 1987

Исследовано ингибирующее действие аминспиртов и их кубовых остатков на реакцию окисления кумола в растворе хлорбензола. Установлено, что они являются хорошими антиоксидантами. Показано, что ингибирующий эффект вышеиспользованных добавок зависит от характера среды.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 8.

В работе [1] отмечается, что полимеризация винилацетата, инициированная системой пероксид бензоила (ПБ)—триэтанолламин (ТЭола), идет с самоторможением, а при полимеризации акрилонитрила (АН) в работе [2] зафиксирован кинетический порядок по инициатору более 0,5.

$$W_{\text{пл}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{0,7} [\text{ТЭола}]^{0,7} [\text{АН}]. \quad (1)$$

Логично предположить, что либо в аминспирте имеются примеси, либо при окислении амина пероксидом образуются вещества, обрывающие полимерные цепи по линейному механизму.

ТЭола—высококипящая вязкая жидкость (при $P = 155 \text{ торр}$, $T = 550 \text{ К}$). Даже неоднократная перегонка под вакуумом не всегда обеспечивает надежную чистоту. Кроме того, при перегонке не исключается возможность окисления ТЭола.

Отсюда возникает необходимость изучения влияния кубового остатка ТЭола (*), т. к. неустановленная примесь в незначительном