



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

1181993

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий
выдал настоящее свидетельство на изобретение:

"Способ получения сероводорода"

Заявитель: НОРИЛЬСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ ИМ.
А.П.ЗАВЕНЯГИНА И ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ ИМ.
Г.В.ПЛЕХАНОВА

Автор (авторы): Туров Андрей Николаевич, Сиркис Александр
Львович, Воронов Альберт Борисович, Зайцева Ирина
Георгиевна, Андреев Юрий Владимирович и Филиппов
Геннадий Филиппович

Заявка № 3671283 Приоритет изобретения 6 декабря 1983г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Союза ССР

1 июня 1985г.

Председатель Комитета

Начальник отдела



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1181993 A

(51) 4 C 01 B 17/16

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 3671283/23-26
(22) 06.12.83
(46) 30.09.85. Бюл. № 36
(72) А.Н. Гурон, А.Л. Сиркис,
А.Б. Воронов, И.Г. Зайцева,
Ю.В. Андреев и Г.Ф. Филиппов
(71) Норильский ордена Ленина и орде-
на Трудового Красного Знамени горно-
металлургический комбинат им. А.П. За-
вениягина и Ленинградский горный ин-
ститут им. Г.В. Плеханова
(53) 661.249.1(088.8)
(56) РЖ "Металлургия". 1975, 6Г398.
(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРОВО-
ДОРОДА, включающий кислотное выщела-
чивание ферросульфидных продуктов
при нагревании в присутствии метал-

лической добавки, отличающийся
с я тем, что, с целью повышения вы-
хода целевого продукта и сокращения
расхода металлической добавки, в ка-
честве нее используют алюминий в ко-
личестве 0,007-0,1 г на 1 г железа
в ферросульфидном продукте при поддер-
жании в растворе пульпы отношения
двухвалентного железа к трехвалентно-
му не ниже 52-60.

2. Способ по п. 1, отлича-
ющийся с я тем, что, с целью полу-
чения сероводорода с пониженным со-
держанием влаги, при выщелачивании
поддерживают избыточное давление серо-
водорода 4-8 атм и температуру 30-
60°C.

(19) SU (11) 1181993 A

Изобретение относится к гидрометаллургии, в частности к способам получения сероводорода из серы.

Цель изобретения - повышение выхода целевого продукта и сокращение расхода металлической добавки, а также получение сероводорода с пониженным содержанием влаги.

Способ осуществляют следующим образом.

Водную пульпу (Ж:Т $\approx$ 8,0) исходного ферросульфидного продукта с добавкой к нему алюминия в количестве 0,007-0,1 г на 1 г железа в ферросульфидном продукте помещают в титановый автоклав, куда также подают концентрированную серную кислоту в количестве, необходимом для обеспечения концентрации H_2SO_4 в смеси 2,5-5,0.

Автоклав оборудован перемешивающим устройством, системами измерения и регулирования температуры и давления, а также системой отвода газовой фазы.

Смесь выдерживают при перемешивании и температуре 30-60°C, под избыточным давлением 4-8 атм выделяющегося от взаимодействия сероводорода в течение необходимого для обеспечения полноты реакций времени. При этом образующийся сероводород непрерывно выводят из автоклава и собирают в отдельной емкости.

По окончании процесса и прекращении выделения сероводорода конечную пульпу дегазируют и выгружают из автоклава. Химическим анализом продуктов по объемным и весовым измерениям рассчитывают материальный баланс процесса.

Пример 1. В качестве исходного ферросульфидного продукта используют водную пульпу пирротинового концентрата следующего состава в твердом, %: никель 1,6; медь 0,6; железо 48,8; сера общая 33,6; в т.ч. сера элементарная 1,5; Fe_3O_4 1,6; пирротин 75,4; породообразующие 13,7; Ж:Т = 8,0. Эту пульпу в количестве около 0,8 л (100 г по твердому) загружают в титановый автоклав емкостью 1,5 л, куда также подают алюминиевый порошок марки ПА-4.

Автоклав закрывают, включают перемешивание и систему автоматического регулирования температуры 50 $\pm$ 2,5°C. Затем из специального герметичного дозирующего устройства ("мопжюса"),

сообщающегося с реакционным объемом автоклава через игольчатый вентиль, к исходной пульпе добавляют 0,064 л концентрированной серной кислоты, что соответствует расходу последней 1,164 г на 1 г твердого ферросульфидного продукта или начальной концентрации H_2SO_4 в пульпе 2,75 N.

С момента смешения всех реагентов начинают отсчет времени опыта. При достижении в автоклаве избыточного давления 4,0 атм образующегося сероводорода открывают вентиль абгаза и сероводород при указанном давлении выводят из автоклава в емкости с раствором уксуснокислого кадмия для поглощения. Продолжительность опыта составила 3 ч.

Когда процесс закончился, выделение сероводорода прекратилось, и давление в автоклаве снизилось до атмосферного, автоклав продувают инертным газом (гелий), вытеснив остатки сероводорода из системы в поглотители. Пульпу от взаимодействия выгружают из автоклава и проводят разделение фаз для количественного определения и анализа.

Результаты опыта представлены в таблице.

Использование в качестве металлической добавки алюминия при получении сероводорода кислотным выщелачиванием ферросульфидного продукта по предлагаемому способу удешевляет процесс, т.е. позволяет в 5-40 раз сократить расход металлической добавки по сравнению с известным способом, где используют металлические медь, свинец, железо. При этом добавка алюминия активизирует процесс выделения сероводорода, повышая извлечение серы из ферросульфида в сероводород до 95,0%, что на 7-28% больше, чем в известном способе.

Корректировка в указанных пределах количества добавляемого алюминия поддержанием в растворе пульпы при выщелачивании соотношения содержания двухвалентного железа к трехвалентному не менее 52-60 или значения окислительно-восстановительного потенциала среды 175-260 мВ позволяет экономно расходовать алюминий с учетом состава исходного ферросульфидного продукта.

С целью исключения операции по осушению получаемого сероводорода

кислородно при и образ 8,0 а содер предл рода можно в раз

Оп что к сульф миния ферро получ Fe^{2+} / окисл тенди относ что д из фе 1-29, ным с

Ме феррос алюми на дл серов того

при н на вы печие больш 260 м при р ные п 51,6 извле 28% м бу.

Бо на вы где р сообщ повыш дорог нение

Из для п извес серов нии ф ного вание чести зань дует

кислотное выщелачивание ферросульфидного продукта следует проводить при избыточном давлении в реакторе образующегося сероводорода 4,0–8,0 атм и температуре 30–60°C. Тогда содержание влаги в полученном по предлагаемому способу газе сероводорода не превышает 1,5 вес.% и его можно непосредственно использовать в различных химических процессах.

Опыты 3–7 (см. табл.) показывают, что кислотное выщелачивание ферросульфидного продукта с добавкой алюминия 0,007–0,1 г на 1 г железа в ферросульфидном продукте позволяет получить в растворе соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} не ниже 52–60 или значение окислительно-восстановительного потенциала хлорсеребряного электрода относительного водородного 175–260 мВ, что дает повышение извлечения серы из ферросульфида в сероводород на 1–29,1 абс.% по сравнению с известным способом.

Меньшая 0,007 г на 1 г железа в ферросульфидном продукте добавка алюминия на выщелачивание недостаточна для получения извлечения серы в сероводород больше 66,38%, достигнутого в известном способе, так как при недостаточной добавке алюминия на выщелачивание в растворе не обеспечивается соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} больше 52–60, а значение ОВП 175–260 мВ. Это показано опытом 2, где при расходе алюминия 0,005 г/г указанные величины получены соответственно 51,6 и 270 мВ и достигнутое при этом извлечение серы в сероводород 63,28% меньше, чем по известному способу.

Больше 0,1 г/г добавлять алюминия на выщелачивание, как в примере 8, где расход алюминия 0,12 г/г, нецелесообразно, так как дополнительного повышения извлечения серы в сероводород избыток алюминия не дает (сравнение опытов 7 и 8).

Из опытов 4, 5, 10 и 11 видно, что для поддержания более высокого, чем в известном способе, извлечения серы в сероводород при кислотном выщелачивании ферросульфидных материалов различного состава с добавкой на выщелачивание металлического алюминия количество добавляемого алюминия в указанных пределах (0,007–0,1 г/г) следует увеличивать при возрастании со-

держания трехвалентного железа (например, магнетита) в твердом исходного ферросульфидного продукта (сравнение опытов 4 и 10, 5 и 11).

Опыты 13–15, 19–22 показывают, что процесс получения сероводорода кислотным выщелачиванием ферросульфидного продукта по предлагаемому способу следует осуществлять при 30–60°C и избыточном давлении образующегося при взаимодействии сероводорода 4,0–8,0 атм. Указанные условия позволяют уменьшить испарение воды из пульпы и получать сероводород с содержанием влаги менее 1,0–1,5 вес.% при 93,0–94,8%-ном извлечении серы в сероводород.

Если температура процесса ниже 30°C как в опыте 12, где температура составляет 20°C, то хотя содержание влаги в полученном сероводороде незначительно и составляет 0,57 вес.%, но из-за снижения скорости процесса извлечение серы в сероводород уменьшается до 88,5%, что на 5,6 абс.% меньше, чем в опыте 11, где температура 50°C.

Если температура процесса выше 60°C, как в опытах 16–18, где температура 70–90°C, то достигаемое при этом небольшое повышение извлечения серы в сероводород по сравнению с опытами 13–15 в оптимальных условиях, однако сопровождается большим увеличением влаги в сероводороде до 7,21–15,11 вес.%, что вызывает необходимость в дополнительном обезвоживании сероводорода и, следовательно, удорожает процесс.

Давление в автоклаве для получения сероводорода не следует держать ниже 4,0 атм, как в опыте 19, где давление 3,0 атм, так как это тоже приводит к увеличению содержания влаги в газе сероводорода до 2,32 вес.%, повышать же давление в автоклаве выше 8,0 атм, как в примерах 23 и 24, не имеет смысла, так как достигаемое незначительное, всего на 0,08–0,12 абс.%, снижение влаги в сероводороде сопровождается при этом существенным (на 1,7–2,6 абс.%) уменьшением извлечения серы в сероводород из-за повышения растворимости сероводорода в пульпе и развития обратных процессов.

Условия выщелачивания										Результаты выщелачивания					Соотноше- ние $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в раство- ре, ед.	ОВП, мВ
Сыт. №	Расход H_2SO_4 , г/г,		Состав ферросульфидного про- дукта, %		Добавка металла		Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$	Давле- ние в ав- токла- пе, атм	Извлече- ние серы ферро- сульфи- да в H_2S , %	Количество по- лученного се- родорода		Содержа- ние вла- ги в серо- дороде, вес. %				
	Fe	Fe_2O_3	Ферро- суль- фид- (пир- ротин)	Сера ферро- суль- фида	Вид	Расход г/г, же- леза в ферро- сульфид- ном про- дукте				абс. г	г/г же- леза в раство- ре					
1	1,164	48,8	1,6	75,4	29,8	Fe	0,5	50	4,0	66,38	21,02 0,551	не опред.	52,3	265		
2	"	"	"	"	"	Al	0,005	"	"	63,28	20,03 0,549	"	51,6	270		
3	"	"	"	"	"	"	0,007	"	"	67,4	21,34 0,583	"	60,1	260		
4	"	"	"	"	"	"	0,025	"	"	88,1	27,89 0,623	"	117	205		
5	"	"	"	"	"	"	0,05	"	"	94,2	29,82 0,664	"	282	185		
6	"	"	"	"	"	"	0,08	"	"	95,3	30,17 0,677	"	10 ⁴	175		
7	"	"	"	"	"	"	0,10	"	"	95,5	30,24 0,673	"	10 ⁴	175		
8	"	"	"	"	"	"	0,12	"	"	95,5	30,24 0,675	"	10 ⁴	175		
9	"	51,0	6,2	70,2	27,05	"	0,025	"	"	77,9	22,39 0,605	"	79,7	225		
10	"	"	"	"	"	"	0,05	"	"	87,2	25,06 0,638	"	112	205		
11	"	50,2	11,4	67,2	26,6	"	0,08	"	"	94,2	26,59 0,668	"	264	185		
12	"	"	"	"	"	"	"	20	"	88,5	25,01 0,644	0,57	122	200		
13	"	"	"	"	"	"	"	30	"	93,0	26,28 0,659	1,23	232	190		
14	"	"	"	"	"	"	"	40	"	94,0	26,56 0,670	1,84	274	185		
15	"	"	"	"	"	"	"	60	"	94,3	26,64 0,674	5,1	278	180		

14	"	"	"	"	"	"	40	"	94,0	26,56	0,670	1,84	274	185
15	"	"	"	"	"	"	60	"	94,3	26,64	0,674	5,1	278	180

Продолжение таблицы

Условия выщелачивания						Результаты выщелачивания					Соотноше- ние $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в раство- ре, ед.	ОВП, мВ		
Опыт, №	Расход H_2SO_4 , г/г.		Состав ферросульфидного про- дукта, дукта, %		Добавка металла	Темпера- тура, °C	Давле- ние в ав- токла- ве, же- лезе в атм	Извлече- ние серы ферро- сульфи- да в H_2S , %	Количество по- лученного се- роводорода					
	Fe общ.	Fe_3O_4	Ферро- суль- фид- (пир- ротин)	Сера ферро- суль- фида)					Вид	расход г/г, же- леза в ферро- сульфид- ном про- дукте			абс. г	г/г же- леза в раство- ре
16	-	-	-	-	-	70	-	94,5	26,71	0,677	7,21	326	180	
17	-	-	-	-	-	80	-	94,4	26,68	0,670	10,7	298	180	
18	-	-	-	-	-	90	-	95,0	27,91	0,662	15,11	394	180	
19	-	-	-	-	-	50	3,0	90,2	25,49	0,646	2,32	153	200	
20	-	-	-	-	-	-	5,0	94,8	26,78	0,693	1,46	342	180	
21	-	-	-	-	-	-	6,0	94,6	26,73	0,689	1,34	311	180	
22	-	-	-	-	-	-	8,0	94,0	26,56	0,682	1,11	281	180	
23	-	-	-	-	-	-	8,5	93,1	26,31	0,663	1,07	224	190	
24	-	-	-	-	-	-	9,0	92,2	26,06	0,654	0,99	191	195	

1181993

20.12.85
Апрелев

180-00

новаторство

Редактор Н. Киштулинец	Составитель Л. Темирова Техред М. Пароцай	Корректор А. Обручар
Заказ 6059/22	Тираж 461	Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5		
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4		