

УДК 622.765

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИСУЛЬФИДОВ ИЗ ОТХОДОВ СЕРООЧИСТКИ
НЕФТЕГАЗОВОГО СЫРЬЯ**

Канд.хим.наук	Г.К.Бишимбаева
	Ш.М.Умбетова
Докт.техн.наук	У.Ж.Джусипбеков

Исследован процесс растворения серы - продукта сероочистки нефтяного сырья в зависимости от щелочности растворов, температуры, состава среды. Показано, что присутствие органических соединений и продуцируемого раствора катализируют процесс получения полисульфидов.

Поиски эффективного способа получения полисульфидов являются важной задачей, связанной с получением различных тиосоединений, используемых в кожевенном производстве для обезволаживания шкур, тиоколов - в качестве фунгицидов, инсектицидов, в целлюлозно-бумажной, фармацевтической и других отраслях промышленности, в том числе, в цветной металлургии в процессах гидрометаллургического предела сырья.

Исследования возможности использования полисульфидов в качестве флотационных реагентов показали эффективность их применения при флотации ценных минералов из рудного сырья.

Существующий способ получения полисульфида натрия, основанный на использовании в качестве сырья молотой серы, малоэффективен из-за большой длительности процесса, достигающей 6 часов.

При рассмотрении процесса растворения серы следует учитывать два обстоятельства /1/: а) в щелочных растворах элементарная сера реагирует с водой значительно более активно, чем в кислых; б) это взаимодействие приводит к образованию высоких концентраций таких серо-содержащих форм, как полисульфидные и тиосульфатные ионы. Этому процессу посвящено очень много работ /2/.

Исследованиями /3/ установлено, что механизм растворения серы раствором гидроксида и моносульфида натрия является автокаталитическим, реакцию катализируют ненасыщенные по сере сульфид-ионы.

Для всех кинетических кривых, построенных по экспериментальным данным растворения комовой серы, характерна S-образная форма,

что указывает на наличие трех стадий процесса растворения: стадия индукции активных центров, стадия автокаталитической реакции и стадия израсходования одного из растворителей или серы.

Образование полисульфидов натрия на основании расчета энергии активации состоит из двух механизмов растворения, существующих в интервале температур (25-57 и 57-90°C).

Значения энергии активации для указанных участков составили соответственно 33,17 и 63,89 кДж/моль /4/.

При растворении монодисперсной серы раствором моносульфида натрия лимитирующей стадией является химическая реакция 1-го порядка. Изучение данного процесса проводили в реакторе с мешалкой при 30, 50 и 70°C.

Значения констант скорости химической реакции составили:

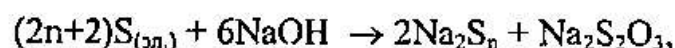
$$k_1 = 1,552 \cdot 10^{-4} \text{ м/с при } 30^\circ \text{C};$$

$$k_2 = 5,327 \cdot 10^{-4} \text{ м/с при } 50^\circ \text{C};$$

$$k_3 = 1,035 \cdot 10^{-3} \text{ м/с при } 70^\circ \text{C}.$$

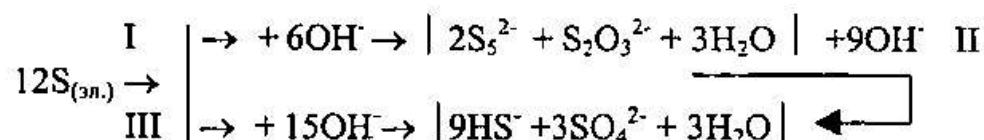
Повышение температуры увеличивает степень растворения серы и, соответственно, скорость реакции.

Стехиометрия процесса растворения серы в щелочном растворе близка к уравнению:



где степень полисульфидности n зависит от отношений серы и гидроксида. В насыщенных по сере растворах n составляет 4,83-4,97, а при избытке щелочи ~ 3 . На количество атомов серы в полисульфидах влияет природа растворителя. Установлено /5/, что в присутствии органических соединений становится возможным образование полисульфидов с большим числом n (S_6^{2-} , S_8^{2-}).

Образование полисульфидов и тиосульфатов при взаимодействии серы с щелочными растворами указывает на метастабильный характер процесса. Термодинамически устойчивыми формами серы в этих условиях должны быть сульфидные и сульфатные ионы, образующиеся по схеме:



Изменение энтальпии и изобарно-изотермического потенциала реакции стабильного диспропорционирования серы по схеме III можно рассчитать с использованием стандартных значений термодинамиче-

ских функций /6/, представляя их как сумму соответствующих величин ΔH° и ΔG° для условно выделенных стадий I и II (кДж/моль):

$$\begin{aligned}\Delta H_1^\circ(-87,28) + \Delta H_{II}^\circ(-206,56) &= \Delta H_{III}^\circ(-293,97); \\ \Delta G_1^\circ(-146,65) + \Delta G_{II}^\circ(-325,23) &= \Delta G_{III}^\circ(-475,52).\end{aligned}$$

Величина ΔG° связана, прежде всего, с изменением энтальпии процессов и в меньшей степени со вкладом энтропийного фактора $T\Delta S^\circ$, причем отрицательное значение ΔH° указывает на экзотермический характер реакций. Большой экзотермический эффект на стадии II по сравнению с ΔH_1° на стадии I является причиной кинетических ограничений конечного образования сульфидной и сульфатной серы.

Таким образом, при температурах до 100°C преобладающими формами серы в щелочных условиях являются полисульфидные и тиосульфатные ионы. Увеличение концентрации активного щелочного компонента NaOH , в отличие от Ca(OH)_2 , является важным фактором, приводящим к уменьшению степени полисульфидности, и в то же время приводит к уменьшению степени растворения серы.

В качестве исследуемого объекта использовали серу – продукт се-роочистки нефтяного сырья, который растворяли при температуре $85-90^\circ\text{C}$ в растворе гидросульфида натрия и 20%-ном растворе гидроксида натрия (в стехиометрическом отношении), образующие при смешивании раствор моносульфида натрия.

Наибольший каталитический эффект наблюдается при предварительном смачивании серы смесью Na_2S . При этом наблюдалось минимальное значение энергии активации реакции, равное 44,80 кДж/моль. Максимальное значение энергии активации соответствует реакции в отсутствие катализаторов и равно 142,35 кДж/моль.

Результаты анализа продуктов взаимодействия серы с гидроксидом натрия методом иодометрического титрования приведены в таблице.

Таблица

Результаты иодометрического анализа продуктов реакции

Твердая фаза	в %	Жидкая фаза	в г/л
1. Сульфид натрия	-	1. Моносульфидная сера	16,32
2. Тиосульфат натрия	-	2. Тиосульфатная сера	64,0
3. Щелочность	28,76	3. Полисульфидная сера	-
4. Полисульфидная сера	49,61	Степень полисульфидности	2

Как видно из таблицы ~50% образовавшегося продукта в твердой фазе представлено полисульфидной серой, при этом степень полисульфидности равна 2. В жидкой фазе отсутствует полисульфид-

ная сера. Получение таких продуктов, как полисульфид и тиосульфат натрия, в разных фазах позволяет разделить их друг от друга.

Таким образом, интенсификация процесса растворения серы раствором гидроксида натрия может быть достигнута введением в начальной стадии растворения добавок производного раствора Na_2S . При этом вносится дополнительное количество серы, часть которой находится в виде ненасыщенных сульфид-ионов, играющих роль активных центров автокаталитического процесса. Вследствие этого общая продолжительность процесса растворения серы уменьшается. Наличие органических соединений в используемой сере также оказывает катализирующее действие, увеличивая скорость реакции в 2-3 раза.

Литература

1. Лаптев Ю.В., Сиркис А.Л., Колонин Г.Р. Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах. Новосибирск. Наука, 1987. -153 с.
2. Mellor Y.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry // Sulfur. 1948.V.10/ 321 p.
3. Семенишин Е.М., Колесников С.А., Чернов В.П. и др. // Сера и серосодержащие продукты - технология, свойства, применение: Научные труды / ВНИПИСера. 1990.
4. Глазунов Л.А., Чернов В.П. Полисульфиды – перспективные реагенты для флотации руд. // Цветные металлы. 1996. -№ 2.
5. Кузнецов-Фетисов Л.И, Ахметов Т.Г. // Тр. Казанского хим.техн.ин-та. Вып. 36 (хим. науки). 1967. -С.21.
6. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. -М. 1971. -239 с.

КазНТУ им.К.Сатпаева
ИХН им.А.Б.Бектурова

МУНАЙ-ГАЗЫ ШИКІЗАТЫН КҮКІРТТЕН ТАЗАЛАУДАҒЫ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН ПОЛИСУЛЬФАДТАРДЫ АЛУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

Хим.ғыл.канд.	Г.Қ.Бишімбаева
	Ш.М.Үмбетова
Техн.ғыл.докт.	Ө.Ж.Жүсіпбеков

Мұнай шикізатынан күкіртті тазалау затының ерітінділердің сілтілігіне, температурасына, олардың құрамына байланысты-күкірттің еріту процестері зерттелген. Құрамында органикалық қосындылардың және продукциялық ерітінділердің болуы поли-сульфадтарды алу процестерін катализацияландыруы көрсетілген.