

REPUBLICA POPULARĂ ROMÂNĂ

C O M I T E T U L G E O L O G I C
D E CERCETARE ȘI EXPLORARE A BOGĂȚIILOR SUBSQLULUI

S T U D I I T E C H N I C E Ș I E C O N O M I C E

SERIA B

Chimie

Nr. 39

E X T R A G E R E A S U L F U L U I
D I N P I R I T E

D E

D R . I N G . M I L T I A D E N . F I L I P E S C U , C H I M . E L E N A M ă N I Ș O R
și
I N G . S O R I N R E P A N O V I C I

B U C U R E Ș T I

1954
322



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

REPUBLICA POPULARĂ ROMÂNĂ

C O M I T E T U L G E O L O G I C
D E C E R C E T A R E ȘI EXPLORARE A BOGĂȚIILOR SUBSOLULUI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 39

EXTRAGEREA SULFULUI DIN PIRITE

DE

DR. ING. MILTIADE N. FILIPESCU, CHIM. ELENA MĂNIȘOR
și
ING. SORIN REPANOVICI

BUCUREȘTI

1954



Institutul Geologic al României

*Această lucrare a fost comunicată la Comitetul Geologic
în ședința din 30 Mai 1952.*



Institutul Geologic al României

INTRODUCERE

Desvoltarea industrială din ultimii ani, a țării noastre, a avut ca urmare și o creștere însemnată a consumului de sulf. Dintre industriile consumatoare de sulf, industria fibrelor sintetice și mai ales aceea a cauciucului ocupă primul loc. Deasemenea, agricultura și industria farmaceutică utilizează cantități însemnante de sulf, în prevenirea și combaterea bolilor, plantelor și animalelor.

Țara noastră nu posedă însă o cantitate de sulf necesară care să satisfacă nevoile curente, de aceea suntem nevoiți ca în fiecare an să importăm cantități mari din acest produs, importuri care de multe ori se fac în condiții destul de grele.

Pe de altă parte, rezervele mondiale de sulf elementar cunoscute sunt în continuă descreștere, după unele evaluări ele putând satisface consumul mondial de sulf cel mult încă 20 ani, dacă alte surse nu vor fi găsite.

Pentru aceste motive este necesar ca și la noi să se caute obținerea sulfului de acolo unde se găsește în cantitate mai mare.

În țară se găsesc cantități însemnante de sulfat, mai ales gips și anhidrită, și cantități relativ mari de sulfuri, în special pirită și calcopirită.

Extragerea sulfului din sulfat, prin reducerea acestora la SO_2 sau sulf elementar, s'a dovedit până acum destul de grea, necesitând instalații costisitoare, care ar ridica mult prețul de cost al sulfului obținut. Extragerea sulfului din sulfuri cere procedee mai simple și instalații mai ieftine.

De aceea ne-am oprit la extracția sulfului din pirite, care pare să fie mai ușor de realizat în condițiile tehnice și economice de astăzi din țara noastră. Prin punerea la punct a unui procedeu de extracție a sulfului din pirită și calco-pirită s'ar putea asigura pe mult timp consumul în sulf al țării; în același timp s'ar ușura foarte mult prepararea acidului sulfuric chimic pur, plecând dela sulf și nu dela pirită, aşa cum se face astăzi. Cu toate că sulful scos din pirită revine mai scump decât sulful extras din zăcămintele de sulf, totuși, în condițiile



actuale, când contează în primul rând siguranța de a avea la timp și în cantitate suficientă materia primă necesară dezvoltării noastre industriale, încercările de extragere a sulfului din pirite sunt de mare actualitate.

I. CONSIDERAȚIUNI GENERALE

Din canza răspândirii lui sub forma elementară, sulful a fost cunoscut din cele mai vechi timpuri. Chinezii, Grecii și Romanii îl întrebuineau curent ca mijloc de înălbire, la afumat și în medicină. În Evul Mediu alchimiștii l-au studiat mult, sulful căpătând mare importanță la începutul secolului al XII-lea, odată cu descoperirea prafului de pușcă. De abia LAVOISIER îl recunoaște ca element.

Importanța sa tehnică începe în mijlocul secolului al XVIII-lea, odată cu dezvoltarea industriei acidului sulfuric.

Sulful se găsește sub formă elementară și în combinații, din care cele mai răspândite sunt sulfurile și sulfații.

In natură, sulful este mult răspândit, contribuind cu 0,64% la alcătuirea scoarței pământului.

Geofizicienii, prin măsurări seismice, au ajuns la convingerea că între stratul de silicati care formează scoarța exterioară a pământului, Sima, și miezul planetei, Nife, se află un strat de sulfuri cu o grosime de 1700 km.

Sulful este deasemenea o componentă indispensabilă a substanței vii; deosebit de bogate în sulf sunt proteinele din păr, pene, coarne și epidermă.

Unele bacterii și unele alge oxidează H_2S , transformându-l în sulf, pe care-l acumulează în celulele lor. Oxidarea H_2S constituie pentru aceste ființe, izvorul de energie vitală, aşa precum celelalte viețuitoare oxidează substanțele organice.

Pentru obținerea sulfului au importanță industrială zăcămintele de sulf nativ, de pirită, blendă și pirită cupriferă. Sulfații, în special gipsul, anhidrita și barita, cu toate că sunt mult răspândite și ușor de obținut, rentează mai puțin pentru a fi prelucrate.

Sulful elementar se găsește în cea mai mare parte între strate de roce sedimentare din era terțiară, mai ales împrejurul vulcanilor, format probabil prin acțiunea SO_x asupra H_2S .

Se găsește sulf nativ în Sicilia, S.U.A., Germania, Islanda, Columbia, Chili, Venezuela, Japonia.

In U.R.S.S., înainte de Marea Revoluție din Octombrie, deși erau cunoscute unele zăcăminte de sulf, totuși nu se putea vorbi de o producție apreciabilă. Abia în cadrul planurilor cincinale au început cercetări sistematice pentru exploatarea intensă a zăcămintelor.

Se pot deosebi următoarele grupe de zăcăminte:



1. In partea de N a peninsulei Cherci,
2. In regiunea de mijloc a fluviului Volga,
3. In regiunea de NE a Caucazului,
4. In Asia de mijloc, în Turchestan.

Țara noastră posedă cantități mici de sulf elementar în regiunea Pucioasa. Pirită și calcopirită se găsesc în următoarele regiuni:

1. In Dobrogea ¹⁾, în zăcăminte de pirită dela Altân-Tepe, sub formă de lentile.
2. In Banat, unde prezintă mai multe zone de mineralizare. Prima, la Vest de Orșova, a doua, în regiunea Liubcova și ultima, care se întinde dela Ocna de Fer până la Moldova Nouă;
3. In Carpații meridionali, regiunea Horbav, Șinca Nouă, Valea Lotariței și Valea lui Stan, precum și pe platoul Mehedințiilor dela Baia de Aramă, unde se găsesc zăcăminte importante de pirită cu un conținut bogat în aur, argint, cupru și arsen. Piritele din Baia de Aramă se caracterizează printr'un procent mare de sulf (47%).
4. In Carpații orientali, regiunea Balen și Bilbor, unde se găsesc filoane de pirită cupriferă sau cu minereu complex de pirită (Pb, Zn, Cu) ca la Bilbor. In zona munților Harghita-Căliman se găsește pirită auriferă.
5. In Munții Apuseni, unde se găsesc zăcăminte bogate în pirită și calco-pirită. In Munții Metaliferi se găsesc aflorimente de calcopirită. Deasemenea, pirită cupriferă se găsește și pe versantul Munților Metaliferi dinspre Valea Mureșului.
6. In regiunea Munților Ineu-Pietrosu, unde se găsesc cantități însemnante de pirită și de pirită cupriferă.

Insumând toate rezervele probabile din regiunile amintite și ținând seama că între timp s-au mai descoperit și alte regiuni de pirită, putem trage concluzia că țara noastră posedă cantități suficiente de pirită din care să se prepare sulful necesar să acopere nevoile curente ale țării.

II. OBȚINEREA INDUSTRIALĂ A SULFULUI

Procedeele pentru obținerea industrială a sulfului se pot împărti în două categorii:

A) Procedee utilizate la extracția sulfului din zăcăminte de sulf elementar,

¹⁾ E. STOICOVICI. Curs de Geochimie. Cluj, 1949.



B) Procedee utilizate la obținerea sulfului din diferite minereuri de sulf.

In cele ce urmează vom trece în revistă, pe scurt, atât procedeele din prima categorie, cât și cele din a doua.

A) PROCEDEE UTILIZATE LA EXTRACTIA SULFULUI DIN ZĂCĂMINTELE DE SULF ELEMENTAR

Acestea sunt cele mai simple, căci constă în scoaterea sulfului din zăcământ, topirea și colectarea lui. Procedeele diferă dela țară la țară și depind de condițiile economice locale.

Astfel, în Italia, din cauza lipsei de combustibil, topirea sulfului se face prin arderea unei părți din sulful brut. Această operație se făcea la început pe niște vetre, numite « calcarelli », apoi « calcaroni »; mai târziu ele au fost înlocuite cu sobe de zid Forneli, în care gazele degajate prin arderea sulfului sunt utilizate la maximum. În aceste instalații se obțin randamente de 75—80%. Procedeul de mai sus a fost mult îmbunătățit în timpul din urmă, înlocuindu-se camerele de zid prin cazane, în care topirea sulfului se face cu aburi la 4 atm.

In Luisiana și Texas, stratul de sulf se găsește la o adâncime de 200 m sub o pătură de nisip. Pentru exploatare s'a recurs la procedeul Frasch. Acesta constă într'un dispozitiv compus dintr'o sondă formată din 3 tuburi de fer concentrice, prin care circulă vaporii de apă, sulf topit și aer cald comprimat. Prin spațiul dintre cele două tuburi exterioare vin vaporii de apă supraîncălziti la 160°C, ce pătrund în zăcământul de sulf. Sulful topit intră prin capătul de jos al sondei, iar de aici este împins de aerul cald comprimat la 26 atmosfere, ce vine prin tubul interior. Sulful astfel obținut conține 99,6% și nu mai are nevoie de rafinare.

In U.R.S.S., straturile de sulf fiind amestecate cu alte roce, de obicei calcare și marne, extractia lui se face fie prin flotație, fie prin topire în cazane, purificându-se prin distilare.

B) PROCEDEE UTILIZATE LA OBȚINEREA SULFULUI DIN DIFERITE MINEREURI DE SULF

Minereurile utilizate la prepararea industrială a sulfului sunt pirita, pirita cupriferă și blenda, mai puțin sulfatii ca gipsul, anhidrita și barita.

După THILLER²⁾, aceste procedee se pot împărți în două mari grupe:

²⁾ E. THILLER. Schwefel. Dresden, 1936.



- 1) Procedee în care sulful se obține direct din minereu,
- 2) Procedee în care sulful se obține din gazele rezultante dela prăjirea minereurilor sulfuroase.

1. PROCEDEE IN CARE SULFUL SE OBȚINE DIRECT DIN MINEREU

Procedeele din această grupă se pot împărți la rândul lor în mai multe grupe:

a) *Incălzirea minereurilor fără aer.* Mineralul de sulf este încălzit în niște sobe speciale, a căror formă și funcționare diferă dela brevet la brevet. Astfel o parte din sulful din pirită este îndepărtat și prins prin răcire într'un alt vas. Prin acest procedeu se obține numai o parte din sulful din minereu, restul este ars, iar căldura obținută se utilizează la prăjirea unei noi cantități de minereu. După acest procedeu s'au scos o serie întreagă de brevete.

b) *Prăjirea minereurilor în prezența unei mici cantități de aer sau a unui gaz reducător.* In aceste procedee se introduce numai o mică cantitate de aer pentru a se oxida numai metalul din minereu. De aceea, pe lângă aer, în unele patente se introduc și gaze reducătoare sau vapori de apă. Mediul reducător trebuie să reducă la sulf, bioxidul de sulf ce ar lua naștere.

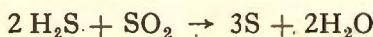
c) *Obținerea prealabilă a H_2S și SO_2 , urmată de trecerea acestora în sulf.* Deosebirea acestui procedeu față de cele anterioare este că trecerea H_2S și SO_2 în sulf urmează să se facă în afara sobei de încălzire.

Amestecul de H_2S și SO_2 poate fi obținut într'o singură sobă sau în sobe separate: de o parte H_2S , de cealaltă SO_2 necesar.

In acest procedeu trebuie rezolvate următoarele probleme: obținerea H_2S și SO_2 , și trecerea acestui amestec în sulf.

In cele mai multe patente se dau relații numai despre formarea amestecului H_2S și SO_2 ; în ceea ce privește trecerea amestecului acesta în sulf, se pare că sunt multe greutăți la realizarea în mare.

Reacția:



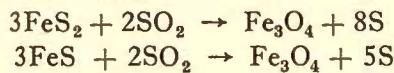
care pare aşa de simplă la prima vedere, nu are loc numai sub această formă, căci pe lângă ea mai au loc și reacții secundare, care dau naștere la o cantitate mai mare sau mai mică de acizi tionici sau politionici. Aceștia din urmă nu mai pot fi transformați în sulf elementar decât foarte greu.



d) *Topirea piritelor în mediu reducător.* În toate procedeele descrise până acum, rezidiul de pirită rămas după încălzire mai conține sulf, de aceea s-au imaginat procedee și pentru recuperarea sulfului rămas din aceste rezidii.

Din categoria de mai sus, singurul care a dat rezultate mai bune a fost procedeul Orkla³⁾, după care sulful se obține din piritele cuprifere. Prita se topește cu cocs, carbonat de calciu și SiO_2 într-o sobă cu mufă. Cea mai mare parte a sulfului este trecut în gazele de reacție sub formă de SO_2 , COS , H_2S și CS_2 . Prin trecerea acestor gaze peste catalizator, în prezența SO_2 în exces, ele sunt transformate în sulf. Gazul ce ieșe din sobă, cu un exces de SO_2 , este din nou introdus în circuit. Sulful din gaze este separat electrostatic, obținându-se un randament de 80% în sulf.

e) *Tratament cu bioxid de sulf.* Sunt procedee care utilizează ca mediu oxidant SO_2 . Aceste oxidează prita la trioxid de fer, punând sulful în libertate. Reacția are loc la temperaturi ridicate:



Reacția a fost încercată de L. VÖHLER, F. MARTINI și E. SCHMIDT⁴⁾ care au găsit-o că merge cu o viteză foarte mică.

f) *Tratament cu clor sau acid clorhidric.* Prin tratare cu clor la temperaturi ridicate prita trece în clorură de fer și sulfoclorură.

La fel, minereurile de zinc și de plumb sunt transformate pe această cale în cloruri corespunzătoare și sulf elementar.

Acidul clorhidric nu atacă prita, dar descompune ușor FeS cu degajare de H_2S . Greutatea cea mai mare în acest procedeu este prelucrarea mai departe a amestecului de cloruri obținute, întrucât clorul atacă ceilalți compuși din pirită.

Până acum s-au arătat procedee în care sulful este obținut direct din minereu. Vom trece acum la semnalarea procedeelor pentru obținerea sulfului pe cale indirectă.

2. PROCEDEE IN CARE SULFUL SE OBȚINE DIN GAZELE REZULTATE DELA PRĂJIREA MINEREURILOR SULFUROASE

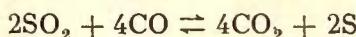
a) *Procedee care utilizează ca materie primă piritele.* În aceste procedee se prepară mai întâi SO_2 prin prăjirea piritelor cu aer și după aceea gazul este redus la sulf. Reducerea poate fi făcută cu cărbune solid (cocs, cărbune

³⁾ ORKLA, E. LENANDER și J. RYEN, A. P. I. 850. 557.

⁴⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 127, 273, 1923.



de lemn) cât și cu diferite gaze reducătoare (gaz de generator, metan, etc.). Operația a fost cercetată amănunțit de către cercetătorii sovietici N. F. FUSCHKEWIRSCH și V. A. KARSHAKIN⁵⁾.



Cercetătorii de mai sus au arătat că la 800°C reacția este împinsă puternic spre dreapta. La această temperatură 99% din bioxidul de sulf este redus la sulf.

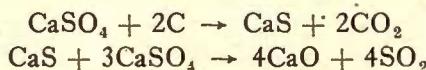
După părerea acestor cercetători viteza de reacție depinde și de felul cărbunelui utilizat. Astfel, la 800°C reducerea cu cărbuni de lemn merge mult mai repede decât cu cocs.

Utilizarea gazelor reducătoare în locul cărbunelui face necesară prezența catalizatorilor (săruri de fer sau aluminiu).

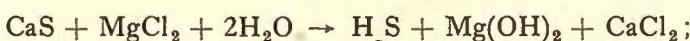
b) *Procedee care utilizează ca materie primă sulfații.* Aceste procedee sunt mai complicate, însă materia primă este ușor de obținut. Ele se practică în U.R.S.S., Germania, Anglia și Polonia. Mineralele utilizate sunt: gipsul, anhidrita, barita, chiserita.

Din gips se scoate prin diferite tratamente chimice, fie SO_2 , care este apoi utilizat la fabricarea acidului sulfuric, fie sulful. Procedeul este următorul:

Sulfatul de calciu este redus la sulfură cu ajutorul cărbunelui, iar sulfură este tratată mai departe fie cu sulfat de calciu și trecută în SO_2 :



fie cu MgCl_2 și trecută în H_2S :



clorura de magneziu este apoi regenerată.

După procedeele de mai sus se prepară astăzi acidul sulfuric în mai multe părți din Europa: Artemovsk (U.R.S.S.), Wolfen (Germania), Miramas (Franța), Bingham (Anglia) și Wizov (Polonia).

Majoritatea acestor fabrici folosesc ca materie primă anhidritul sau gipsul.⁶⁾

Reducerea sulfațiilor la sulf s'a încercat în ultimul timp și cu ajutorul bacteriilor reducătoare⁷⁾.

⁵⁾ *Shurnal Chimitscheskoi Promyschlenostie.* 2, 470, 719 (1926), caiet 11, 14 (1931); caiet 2 (1932); caiet 8 (1933); caiet 2 (1934).

⁶⁾ K. M. MALIN. Tehnologia acidului sulfului. Traducere I. D. T. 151.

K. F. PAVLOV. Obținerea cimentului și a sulfului din gips. *Coshimizdat*. Moscova, 1951.

⁷⁾ *Ind. Eng. Chem.* 445 (1950).



In această scurtă trecere în revistă a procedeelor utilizate la obținerea industrială a sulfului, s'a arătat că metode economice sunt acelea ale extractiei sulfului direct din zăcămintele de sulf nativ; când însă se caută obținerea sulfului dintr'un minereu sulfuros, problema se complică, iar numărul mare de procedee propuse pentru acest scop dovedește preocuparea cercetătorilor de pretutindeni de a găsi o soluție convenabilă din punct de vedere tehnic și economic.

Până acum se pare că nu s'a ajuns la acest rezultat. Toate procedeele păcătesc fie prin randamentele mici obținute, fie prin consumul mare de combustibil, fie prin instalații greoale și costisoare care sunt greu de amortizat din cauza prețului relativ scăzut al sulfului.

Dar în condițiile speciale, în care se poate găsi o țară la un moment dat, când nu se poate face schimburi cu celelalte țări și deci să-și procure sulful de acolo unde se găsește în formă naturală și deci ieftin, obținerea sulfului din minereurile de sulf devine de actualitate.

In țara noastră problema extractiei sulfului din minereurile de sulf n'a fost cercetată decât foarte puțin și fără urmări practice. Putem cita în acest domeniu lucrarea de doctorat a lui VIRGIL PAVLU⁸⁾, care studiază obținerea sulfului prin reducerea piritei cu metan și oxidarea H_2S format cu SO_2 . Autorul disociază metanul la $800-1000^{\circ}C$, iar hidrogenul obținut este utilizat la reducerea sulfului din pirite până la hidrogen sulfurat. Operația are loc între $900-1000^{\circ}C$.

Pe această cale autorul ajunge să extragă cca 41% din sulf ca hidrogen sulfurat, iar 29,6% ca sulf elementar, adică un total de cca 70% din sulful din pirită. Hidrogenul sulfurat este apoi trecut în sulf cu ajutorul bioxidului de sulf.

3. INTREBUINTĂRI

Sulful elementar are diverse întrebuițări. Dintre acestea cea mai importantă este utilizarea lui la prepararea acidului sulfuric pur, a sulfurii de carbon, la fabricarea mătăsii artificiale și a explozibilelor. Pentru o tonă de mătase artificială este nevoie de cca 350 kg sulfură de carbon.

Deasemenea, el este utilizat pe scară mare la vulcanizarea cauciucului, fiind utilizat într'o proporție de 3-4% din greutatea cauciucului.

Sulful, sub formă elementară sau combinată, este utilizat ca insecticid și fungicid. Astfel, cu ajutorul lui se tratează anumite boli ale viei de vie și se apără preventiv culturile, vegetalele și chiar iarba contra maladiilor.

⁸⁾ VIRGIL PAVLU. Obținerea sulfului din pirite prin reducere cu metan și oxidare cu bioxid de sulf. București, 1939.



Compuși cei mai importanți utilizați ca fungicizi sunt sulfura de carbon, sulfatul de cupru, sulfatul de zinc, sulfatul bazic de cupru-zinc, sărurile organice: ditiocarbamatul de zinc, sodiu sau fer, disulfura de tetrametiltiuram (tiram).

Sulful elementar este utilizat la fabricarea unor materii colorante anorgâne de mare importanță, ca ultramarinul și altele.

Importantă, deși din punct de vedere cantitativ mai mică, este utilizarea sulfului în scopuri farmaceutice. El este folosit mai ales la afecțiunile pielei și contra paraziților acesteia.

În ultimii ani s'a utilizat sulful la fabricarea cimentului de sulf și la materiale rezistente la acizi. Dintre acestea, « Lavasul », produs format prin amestecarea de sulf și nisip, are o mare rezistență la acizi.

Un rol important pare să joace sulful topit în turnătoriile moderne, ușurând fabricarea modelelor grele și mai ales turnarea aliajelor de magneziu; deasemenea el este utilizat și în industria hârtiei.

Din cauza ușurinței cu care se aprinde, este utilizat la fabricarea prafului de pușcă, precum și în alte scopuri pirotehnice.

III. PARTEA EXPERIMENTALĂ

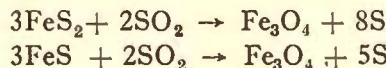
Din numărul mare de procedee descrise mai sus pentru obținerea sulfului din pirite, ne-am propus să alegem pe acela care, pe lângă rezultatele bune pe care le dă, să poată fi realizabil în condițiile economice și tehnice de astăzi. Din aceste motive ne-am îndreptat cercetările asupra următoarelor procedee:

- A) desulfurarea piritei prin încălzire în prezența bioxidului de sulf,
- B) desulfurarea piritei prin încălzire în atmosferă de azot,
- C) desulfurarea piritei cu ajutorul vaporilor de apă.

Toate trei fac parte din grupa procedeelor în care sulful este obținut direct din minereu. Ele au fost cercetate pe rând, insistându-se mai mult asupra acelui care promitea să atingă scopul urmărit de noi.

V) DESULFURAREA PIRITELOR PRIN ÎNCĂLZIRE ÎN PREZENȚA BIOXIDULUI DE SULF

Bioxidul de sulf reacționează cu FeS_2 și FeS la temperaturi ridicate după reacțiile:



Se pune astfel în libertate sulful, rămânând un rezidu de oxizi de fer.

In încercările făcute am utilizat o pirită de Altân-Tepe, cu un conținut în sulf de 41%, determinat după metoda Grote.

Pirita a fost măcinată și apoi cernută printr-o sită D.I.N. Nr. 12, utilizând ceea ce a rămas pe sita D.I.N. Nr. 16. Considerentele care ne-au făcut să ne oprim la această mărime de particule vor fi expuse mai departe.

Modul de lucru este următorul:

10 g pirită au fost introduse într'un tub de cuarț *D*, lung de 500 mm, cu un diametru de 18 mm, introdus la rândul său într'un cuptor electric tubular *E* de 200 mm lungime, cu încălzire reglabilă până la 1000°C (fig. 1). Temperatura înăuntrul cuptorului s'a măsurat cu un pirometru. Bioxideul de sulf necesar acestei operații a fost luat dintr'o butelie de SO_2 *A* și măsurat cu

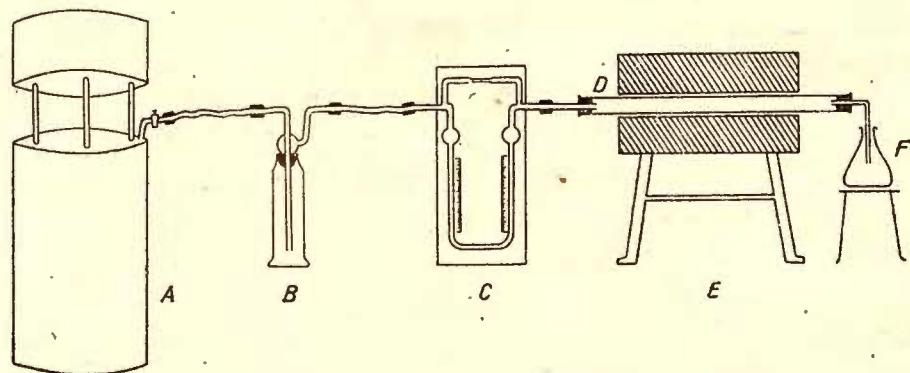


Fig. 1

ajutorul unui flowmetru *C*. La capătul de prindere al produselor, tubul de cuarț a fost legat printr'un dop de plută cu un vas de sticlă colector *F*, prealabil cântărit. Acest vas, la rândul său, era în legătură cu un vas de spălare, umplut cu soluție de NaOH pentru prinderea excesului de SO_2 . Încercările s-au făcut între 700–900°C.

S'a dat drumul la bioxide de sulf să treacă prin aparat pentru a îndepărta aerul. S'a reglat curentul de SO_2 la 1,51 pe oră și s'a început încălzirea sobei. După 2 ore s'a ajuns la 700°C, iar sulful a început să se depună la capătul mai rece al tubului de cuarț și în vasul de prindere. Reacția merge astfel circa 2 ore, după care timp sulful nu se mai depune, ceea ce denotă că reacția a încestat.

S'a încălzit apoi ușor capătul tubului de cuarț, pentru a trece tot sulful în vasul de prindere. S'a întrerupt curentul și s'a lăsat să circule SO_2 până când temperatura din interiorul cuptorului a ajuns la 200°C. S'a oprit SO_2

și s'a cântărit vasul de prindere. Diferența în greutate ne dă cantitatea de sulf degajată în reacție.

După răcirea completă a cuptorului s'a scos tubul de cuarț și apoi rezidiul de pirită din el cu multă grijă. Rezidiul s'a trecut într'un cristalizor tarat. Particulele de pirită care sunt prinse pe peretele tubului de cuarț s-au desprins ușor cu ajutorul unei baghete de sticlă. S'a cântărit cristalizorul și s'a obținut greutatea rezidiului. Acesta s'a uniformizat prin măcinare într'un mojar, iar într'o mică cantitate se determină sulful după metoda Grote ⁹⁾.

Operațiile au fost repetate la 800°C și 900°C. Rezultatele obținute au fost trecute în tabelul 1, din care se vede că în operația de mai sus a avut loc o deplasare de sulf de 39–44,6% din sulful total din pirită. Viteza de deplasare, cât și cantitatea de sulf deplasat, crește cu ridicarea temperaturii. Reacția însă se oprește cu mult înainte de desulfurarea completă, rămânând în rezidu peste 50% din sulful conținut în pirită.

TABELUL 1

Desulfurarea a 10 g pirită de Altan-Tepe cu ajutorul SO₂

Timp de încălzire minute	Temperatura °C	Greutatea rezidiului g	S obținut g	S în rezidu %	S deplasat față de S din pirită %
135	700	8,20	1,55	30,2	39,0
90	800	8,15	1,60	29,3	42,0
40	900	8,10	1,08	28,1	44,6

B) DESULFURAREA PIRITELOR PRIN ÎNCĂLZIRE ÎN ATMOSFERĂ DE AZOT

Încercările au fost făcute în același aparat descris mai înainte, înlocuind însă bioxidul de sulf cu azot. Înainte de a fi introdus în aparat, azotul a fost trecut printr'un tub de absorpție cu bule, umplut cu o soluție alcalină de 25% pirogalol pentru îndepărțarea urmelor de oxigen care se găsesc deobicei în azot.

Condițiile de lucru au fost următoarele:

Cantitatea de pirită, la fel ca și în celelalte încercări (10 g); debitul de azot 2 l/minut; temperatura de lucru 700 — 800°C.

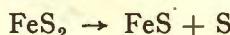
⁹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 933, 1937.



Temperatura de regim a fost menținută până în momentul când sulful nu se mai depunea în vasul de reacție, considerându-se reacția terminată.

S'a căntărit rezidiul de pirită, precum și cantitatea de sulf obținută. S'a determinat procentul de sulf din rezidiu după metoda Grote. Rezultatele s-au trecut în tabelul 2. Din el se vede că prin înlocuirea lui SO_2 cu azot se obțin rezultate mai slabe, deoarece aici se scoate numai 10% din sulful conținut în pirită.

In această încercare au loc probabil numai fenomene de disociație a sulfului, sub influența temperaturii:



azotul jucând rolul de vehicul pentru particolele de sulf disociat.

Deasemenea se remarcă și aici o creștere a sulfului deplasat cu temperatura însă, în cazul procedeului cu SO_2 la aceeași temperatură, cantitatea de sulf deplasată este de patru ori mai mare decât în cazul când se lucrează cu azot.

TABELUL 2

Desulfurarea a 10 g pirită de Altân-Tepe prin încălzire într'o atmosferă de azot

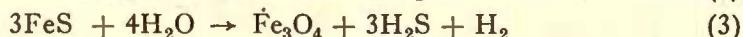
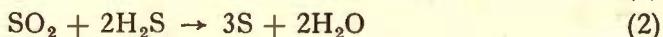
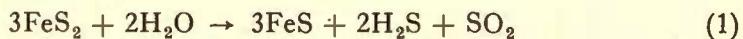
Timp de încălzire minute	Temperatura °C	Greutatea rezidiului g	S obținut g	S în rezidiu %	S deplasat față de S din pirită %
70	700	8,14	1,35	38,5	9,9
50	800	8,18	1,40	37,0	10,8

C) DESULFURAREA PIRITELOR CU AJUTORUL VAPORILOR DE APĂ

Al treilea procedeu încercat de noi a fost acela al desulfurării piritei într'o atmosferă de vapori de apă. Cu acesta s'a obținut o deplasare aproape completă a sulfului din pirită; pentru acest motiv el a fost cercetat amănunțit, căutându-se a se stabili condițiile optime de lucru.

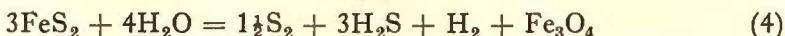
Influența vaporilor de apă asupra piritei la temperaturi ridicate este cunoscută de multă vreme.

Vaporii de apă acționează asupra piritei în felul următor:



In prima fază, pirita este desulfurată până la sulfură de fer, cu formare de bioxid de sulf și hidrogen sulfurat; în a doua fază sulfura de fer este desulfurată până la magnetită cu formarea de hidrogen sulfurat și hidrogen. La rândul lui, hidrogenul sulfurat este oxidat de bioxidul de sulf până la sulf după reacția (2).

Dacă se adună cele trei egalități, membru cu membru, se obține:



egalitate care reprezintă reacția de desulfurare a piritei cu vapozi de apă.

Pentru a ne da seama de posibilitățile de realizare din punct de vedere termodynamic, a desulfurării piritei cu vapozi de apă, s'a calculat cu ajutorul reacției (4), căldura de reacție sub presiune constantă, precum și energia liberă.

Căldura de reacție sub presiune constantă la 289°K a fost calculată din căldura de formare standard a produșilor finali și inițiali.

$$\Delta H^\circ_{298^\circ\text{K}} = + 102 \text{ Kcal}$$

iar energia liberă cu ajutorul formulei:

$$\Delta G^\circ_{298^\circ\text{K}} = \Delta H^\circ_{298^\circ\text{K}} - T\Delta S_{298^\circ\text{K}}$$

unde

$\Delta G^\circ_{298^\circ\text{K}}$ = energia liberă standard a sistemului

$\Delta S_{298^\circ\text{K}}$ = entropia-standard a sistemului

T = temperatura absolută exprimată în grade Kelvin (corespunzătoare la 25°C).

Entropia-standard a sistemului a fost calculată prin scăderea entropiilor substanțelor inițiale din suma entropiilor produselor finale ale reacțiilor.

Valoarea căldurilor de formare cât și a entropiilor necesare calculelor de mai sus a fost luată din tabele și exprimată în Kcal.

Înlocuind valorile găsite pentru ΔH° și ΔS în formula energiei libere obținem:

$$\Delta G^\circ_{298^\circ\text{K}} = + 80,05 \text{ Kcal}$$

Valoarea pozitivă considerabil de mare a căldurii de reacție-standard arată că reacția de desulfurare a piritei cu vapozi de apă este puternic endotermă, fiind necesar pentru realizarea ei un izvor de căldură exterior.

Deasemeni valoarea pozitivă a energiei libere arată că în condițiile standard la 25°C reacția nu este posibilă. Reacția poate să aibă loc numai când ΔG° devine negativ, adică atunci când termenul $T\Delta S$ din formula energiei libere este mai mare decât ΔH° . Acest lucru nu este posibil decât în cazul când T are valori mari.



Valorile obținute atât pentru căldura de reacție, cât și pentru energia liberă, ne arată că procesul de desulfurare a piritei cu vaporii de apă poate fi realizat prin introducerea în sistem a unei cantități mari de căldură la o temperatură ridicată.

În cele ce urmează vom descrie procedeul încercat în laborator pentru desulfurarea completă a piritei cu vaporii de apă și vom examina îndeaproape factorii care influențează mersul reacției.

Cercetările făcute de noi pot fi împărțite în patru părți, după natura obiectului urmărit:

1. stabilirea condițiilor optime de desulfurare a piritei în cuptor,
2. separarea produselor obținute la desulfurare,
3. transformarea hidrogenului sulfurat în sulf,
4. purificarea sulfului obținut.

1. STABILIREA CONDIȚIILOR OPTIME DE DESULFURARE A PIRITEI IN CUPTOR

In această parte a lucrării s'a urmărit *a)* determinarea cantitativă a produselor de desulfurare și *b)* cercetarea factorilor care influențează viteza de desulfurare.

Încercările au fost făcute într'un aparat pus la punct de noi în laborator, cu care s'a putut lucra comod în prezența vaporilor de apă, la diferite temperaturi.

In acest aparat, variațiile de presiune datorite schimbărilor de volum care au loc în timpul desulfurării prin condensarea vaporilor de apă pot fi reglate automat. In felul acesta s'au putut executa operații complete de desulfurare a piritei fără accidente. Aparatul se compune dintr'un tub de cuarț legat la un capăt printr'un dop de plută cu un supraîncălzitor *B*, în legătură cu un generator de vaporii *A* (fig. 2). La capătul celălalt al cupotorului, tubul este în legătură cu vasul de sticlă și de formă specială *E*, pentru separarea apei și a sulfului din gaze, având în același timp rolul de regulator al presiunii.

Din acest vas apa condensată și sulful coloidal trec printr'un tub de sticlă *P*, într'un vas de prindere *H*. Vasul *E* are la partea opusă tubului de intrare, un alt tub prin care ies gazele care se degajă în timpul operațiilor. Acestea trec mai departe prin trei vase de spălare, unul cu 10 bule (*F*) și două tuburi Peligot (*G*), umplute cu soluție de n/10 iod.

Acstea vase au rolul de a reține H_2S și SO_2 din gazele de reacție, oxidându-le la sulf, respectiv la acid sulfuric. Ultimul vas *I* este în legătură cu trompa de vid.



Cu ajutorul acestui aparat s-au putut determina cantitativ toate produsele reacției, adică sulful, H_2S și SO_2 .

Încercările dela punctul *a* s-au făcut în tub de cuarț, iar cele dela punctul *b* atât în tub de cuarț, cât și în tub de fer. Deasemenea, în încercările

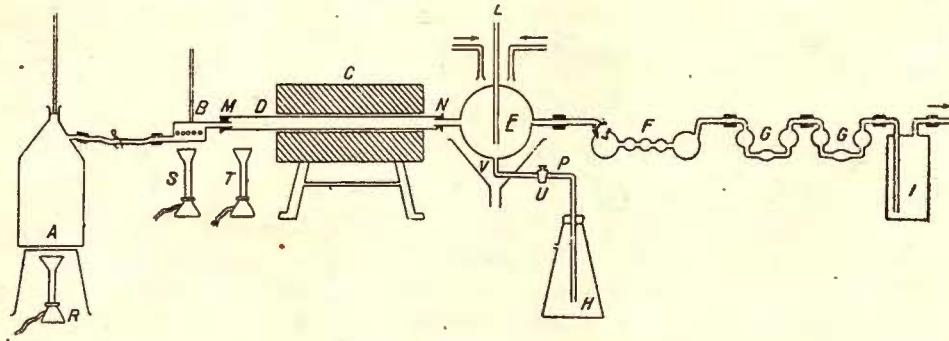


Fig. 2

dela punctul *a* pirita a fost introdusă în tub într'o nacelă de porțelan, iar în celelalte încercări s'a introdus direct.

Mersul operațiilor pentru determinarea cantitativă a produselor reacției a fost următorul:

Cca 1 g pirită cîntărită într'o nacelă de porțelan s'a introdus în tubul de cuarț, introdus la rândul lui, într'un cuptor electric. Tubul s'a legat la un capăt printr'un dop de plută cu supraîncălzitorul *B* (fig. 2) iar la capătul celălalt cu vasul *E*. Ambele dopuri s'a gipsuit și s'a lăsat 24 ore pentru uscare. Legăturile vasului *E* cu vasul *F*, cât și cu vasul *H* s'a făcut cu ajutorul dopurilor de cauciuc; la fel legăturile între vasele *F,G,I*.

După ce s'a verificat etanșeitatea aparatului, s'a dat drumul curentului prin cuptorul electric și s'a aprins becurile *S, T*. În momentul când temperatura cuptorului a ajuns la $300^{\circ}C$, (temperatura cuptorului s'a măsurat în permanență cu un pirometru), s'a dat drumul la vaporii de apă din generatorul *A* și s'a răcit cu apă vasul *E*. Acest vas este umplut dela început cu apă până la un anumit nivel, astfel ca tubul *L* să fie în permanență în lichid. Vaporii de apă trec prin supraîncălzitorul *B*, prin tubul de cuarț *D* reacționează cu pirita și apoi intră în vasul *E*, unde se condensează. În același timp s'a dat drumul și la trompa de apă, reglându-se astfel debitul ei, încât să nu avem presiune în aparat. Aceasta se constată prin ridicarea lichidului în tubul *L* și chiar prin svârlirea lui afară prin acest tub, atunci când presiunea este prea mare. Pe de altă parte trompa nu trebuie să aibă nici acțiune prea energetică, deoarece în acest caz gazele sunt trase prea repede prin vasele de absorbție, lucru care se constată prin intrarea aerului prin tubul *L*.

Când temperatura cuptorului a ajuns la 500°C, pe peretii vasului *E* a început să se depună sulf, iar apa din acest vas s'a albit din cauza sulfului coloidal. S'a reglat intensitatea curentului electric până s'a ajuns la temperatura dorită, menținând această temperatură tot timpul lucrului prin mici variații ale rezistenței electrice.

Pentru a menține nivelul constant al lichidului din vasul *E* s'a deschis ușor clema *U*, astfel ca soluția de sulf coloidal să treacă în vasul *H*, pe măsură ce se formează. În felul acesta sulful ieșit din reacție se depune pe peretii vasului *E*, sau trece în vasul *H*. Gazele ce se degajă sunt prinse mai departe în vasele de absorbție *F*, *G*, *G*; trebuie reglat debitul trompei de apă astfel, încât aproape tot H₂S să fie absorbit în vasul *F* și numai urme să treacă în *G*. În acest mod suntem siguri că tot H₂S a fost reținut în vasele de absorbție.

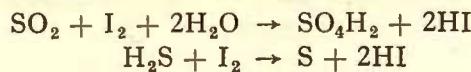
După un timp oarecare lichidul din vasul *E* începe să se limpezească, dovedă că reacția este aproape de sfârșit, H₂S continuă însă să se degaje. Reacția este terminată când încetează și degajarea de H₂S. Prezența H₂S în vasul *E* s'a constatat în felul următor:

Se introduce prin țeava *L* în vasul *E* câteva picături de soluție n/10 iod. În prezența H₂S, aceasta se decolorizează imediat. Dacă proba este pozitivă, încercarea se repetă din nou după un timp oarecare, până nu se mai constată prezența H₂S. Când iodul nu s'a mai decolorat, s'a oprit curentul electric lăsând să circule mai departe vaporii de apă prin aparat, micșorându-se însă flacările becurilor *S*, *T*. Când temperatura cuptorului a ajuns la 150—200°C s'a oprit vaporii de apă, precum și trompa de vid.

S'a lăsat să se răcească cuptorul la temperatura camerei, s'a desfăcut legăturile *M* și *N* și s'a scos nacela, cântărindu-se. Prin diferență s'a obținut greutatea rezidiului, care s'a mojarat, făcându-se apoi o determinare de sulf după metoda Grote. În felul acesta s'a obținut procentul de sulf din rezidu, care s'a raportat la pirită inițială, calculându-se cantitatea de sulf rămasă în pirită. S'a făcut diferență între sulful inițial și cel rămas și s'a raportat la sută de g pirită și apoi la sută de g sulf; s'a obținut astfel cantitatea de sulf deplasată.

a) DETERMINAREA CANTITATIVĂ A PRODUSELOR DE DESULFURARE

Determinarea hidrogenului sulfurat și a bioxidului de sulf. S'a făcut mai întâi o dozare a H₂S și SO₂ reținute în vasele de absorbție *F*, *G*, *G*, cu ajutorul soluției de iod n/10:



Se colectează soluțiile de iod din aceste trei vase și se face o retritare cu tiosulfat în prezență de amidon. Se obține astfel cantitatea de iod consumată de amestecul de gaze $H_2S + SO_2$:

Pentru determinarea bioxidului de sulf se face fie o dozare de acid sulfuric cu clorură de bariu, fie o de'erminare de aciditate totală cu o soluție de NaOH n/10 în prezență de metilorange; se obține astfel raportul dintre cantitatea NaOH consumată, față de cantitatea de iod. Odată calculată, cantitatea de SO_2 se scade din cantitatea totală de $SO_2 + H_2S$ pentru a se cunoaște cantitatea de H_2S .

Pentru determinarea de H_2S și SO_2 disolvate în vasul H , s'a procedat în felul următor: vasul H cu soluția de sulf coloidal s'a desfăcut dela instalatie, s'a închis perfect și s'a lăsat până a doua zi. In acest timp, sulful coloidal se precipită sub formă de sulf amorf. In acest timp soluția a devenit perfect limpide, sulful depunându-se la fund. S'a scos cu o pipetă 100 cc de soluție, și s'a introdus într'un volum cunoscut de soluție n/10 iod.

S'a procedat apoi ca mai sus, adică s'a retritrat excesul de iod, calculându-se cantitatea de $SO_2 + H_2S$ disolvată în soluția din vasul H . Prin determinarea SO_4H_2 s'a obținut cantitatea de SO_2 respectiv de H_2S . Toate valorile găsite la determinarea H_2S și SO_2 s'au exprimat sub forma de sulf și s'au raportat la sută de g pirită.

In vasele F și G s'a găsit H_2S fără SO_2 . In vasul H s'a găsit numai SO_2 cu urme de H_2S .

Determinarea sulfului. După ce s'a determinat cantitatea de gaze dizolvate, soluția din vasul H s'a filtrat printr'un creuzet Gooch de sticlă. Peste Gooch s'a trecut și apele de spălare ale vasului E pentru a scoate și miciile cantități de sulf ce rămân deobicei pe pereții vasului. S'a măsurat volumul de lichid care împreună cu lichidul scos din vasul H , reprezintă cantitatea de vaporii în grame trecută prin aparat în timpul desulfurării.

Creuzetul s'a uscat la temperatura camerei în vid, până la greutate constantă.

Prin cântărire s'a obținut cantitatea de sulf degajată din reacție; ea s'a raportat la sută de grame de pirită, precum și la cantitatea de sulf din pirită.

Sulful obținut în aceste reacții, este o substanță insolubilă în alcool, tetraclorură de carbon și foarte puțin solubilă în sulfură de carbon.

El pare a fi un amestec de sulf obișnuit cu molecula S_8 , solubil în sulfură de carbon, numit și sulf λ , și un sulf amorf insolubil macromolecular numit sulf μ . După câtva timp însă, solubilitatea acestuia din urmă în sulfura de carbon crește, datorită transformării sulfului macromolecular în forma lui stabilă de sulf λ .

Cercetarea purității sulfului obținut în aceste încercări s'a făcut în aparatul Grote, găsindu-se un conținut de 97,8—97,9% sulf.

Rezultatele medii ale analizelor făcute asupra produșilor reacției, după metoda de mai sus, sunt consemnate în tabelul 3.

ACESTE DATE AU FOST OBȚINUTE LUCRÂND CU O PROBĂ DE PIRITĂ DE ALTÂN-TEPE, CU UN CONȚINUT DE 41% SULF. INCERCĂRILE S'AU FĂCUT LA 700°C CU O DURATĂ DE 4 ORE, UTILIZÂND O CANTITATE DE 800 G VAPORI PENTRU 5 G PIRITĂ.

TABELUL 3

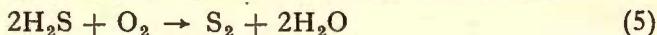
Component	Cantitatea în g raportată la sută de g pirită %	Cantitatea raportată la cantitatea de S din pirită %
S	27,5	67,0
H ₂ S	10,4	25,3
SO ₂	2,5	6,3
Total	40,4	98,6

Din aceste date rezultă că produsul principal al desulfurării piritei cu vaporii de apă la 700°C este sulful (2/3), restul fiind format în cea mai mare parte din H₂S.

Bioxid de sulf n'a fost găsit în vasele de absorbție, ci numai în soluția apoasă de sulf coloidal, care a fost prinsă în vasul H.

După reacția (4) ar trebui ca 50% din sulful deplasat din pirită să-l găsim sub formă de sulf elementar, iar restul sub formă de hidrogen sulfurat. Noi am găsit însă un surplus de sulf elementar și o cantitate mai mică de hidrogen sulfurat.

Aceste deosebiri între rezultatele găsite și cele calculate credem că s'ar datora unor reacții secundare, care au loc în afara tubului de reacție și anume în vasul de prindere E. În acest vas o parte din H₂S degajat din reacție, s'ar oxida de către aer în prezența apei până la sulf și bioxid de sulf:



Încercările făcute de noi ulterior în altă instalație au confirmat presupunerile de mai sus.

b) CERCETAREA FACTORILOR CARE INFLUENȚEAZĂ VITEZA DE DESULFURARE

In cercetările care urmează s'a determinat cantitatea de sulf deplasată în timpul operației de desulfurare în funcție de temperatură, timp de lucru, presiune în aparat, precum și de mărimea particulei de pirită.



Aceste determinări au importanță specială pentru proiectarea unei instalații-pilot. Ele au fost făcute în aceeași aparată de care ne-am servit la determinarea cantitativă a produselor reacției, îndepărându-se însă vasele de absorbtie *F*, *G*, *I*, păstrându-se doar vasele *E* și *H* pentru prinderea sulfului coloidal (fig. 2).

Influența factorilor amintiți asupra mersului desulfurării s'a stabilit prin efectuarea mai multor operații de desulfurare în care s'a variat factorul cercetat, păstrându-se celelalte condiții de lucru neschimbate. La sfârșitul fiecarei operații s'a determinat procentul de sulf din rezidiu, din care s'a calculat apoi procentul de sulf deplasat din pirită.

Valorile obținute au condus la stabilirea influenței diferenților factori asupra mersului reacției; deasemenea din aceste date s'a putut determina ordinul și constanta de viteză a reacției.

Temperatura de lucru. Influența temperaturii asupra mersului desulfurării piritei a fost determinată în felul următor:

S'a variat temperatura de lucru, păstrându-se neschimbate presiunea în aparat, timpul, mărimea particolelor de pirită și cantitatea de vapori de apă.

S'a lucrat cu o pirită care rămâne pe sita D.I.N. Nr. 16, cu 526 de ochiuri pe cm^2 , timpul de lucru 2 ore, la presiunea atmosferică, introducând 200 g vapori pe oră pentru 1 g de pirită.

Încercările s-au făcut între 500—900°C, variind temperatua din sută în sută de grade. După fiecare operație s'a cântărit rezidiul, s'a mojarat și s'a determinat procentul în sulf.

Valorile găsite au fost raportate la sută de g de pirită, scăzând cifra obținută din 41 (procentul inițial de sulf din pirită), și s'a calculat procentul de sulf deplasat din sută de g de pirită, care la rândul lui a fost raportat la cantitatea de sulf din pirită. Rezultatele obținute au fost trecute în tabelul 4.

TABELUL 4
Procentul de sulf deplasat în funcție de temperatură

Temperatura °C	Timpul de încălzire h	S în rezidiu %	S în pirită %	S în g deplasat la 100 g pirită %	S deplasat față de S din pirită %
500	2	33,41	30,7	10,3	25,1
600	2	24,20	20,3	20,7	50,5
700	2	16,40	12,9	28,1	68,5
800	2	10,00	7,4	33,6	80,5
900	2	6,51	4,7	36,3	88,5



Cu ajutorul datelor din acest tabel s'a trasat graficul din fig. 3, în care se vede că deplasarea sulfului între 500—900°C crește cu temperatura. Această creștere nu este uniformă; cu cât temperatura se ridică, cu atât creșterea este mai mică.

Dacă se consideră cantitatea de sulf deplasată la 500°C egală cu unitatea la 600°C, ea se dublează, la 700°C crește numai cu 3/4 față de 600°C, la 800°C numai cu 2/4 față de 700°C, iar la 900°C crește numai cu cca 3/8 față de 800°C.

Se vede că până la 700°C avem o creștere aproape proporțională a sulfului deplasat cu temperatură; peste această temperatură creșterea devine din ce în ce mai mică.

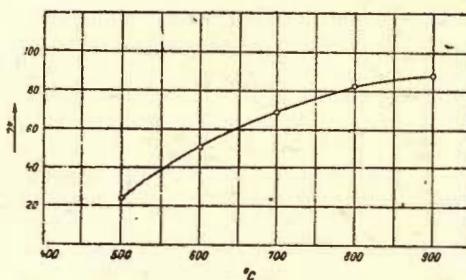


Fig. 3

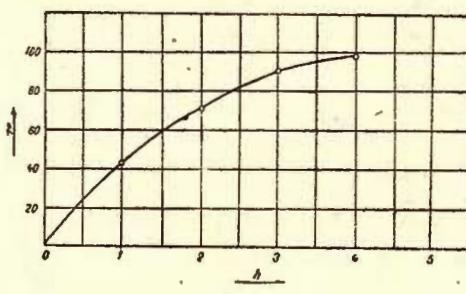


Fig. 4

Timpul de încălzire S'a lucrat în condiții similare cu cele precedente, păstrându-se însă temperatură constantă: 700°C; s'a variat în schimb timpul de încălzire dela 1 la 4 ore. După fiecare încercare s'a determinat sulful în rezidiu, calculându-se în modul cunoscut procentul de sulf deplasat.

Rezultatele obținute au fost semnate în tabelul 5, după care s'a

trasat graficul din fig. 4, în care s'a trecut în ordonată sulful deplasat în procente, iar în abscisă timpul în ore.

TABELUL 5

Procentul de sulf deplasat în funcție de timpul de încălzire

Timpul de încălzire minute	Temperatura °C	S în rezidu %	S în pirită %	S în g deplasat la 100 g pirită %	S deplasat față de S din pirită %
60	700	25,20	23,6	17,4	42,4
120	700	16,00	12,3	28,7	70,0
180	700	5,20	4,1	36,9	90,0
240	700	0,83	0,6	40,4	98,5



Curba ne arată cantitatea de sulf deplasată, în funcție de timp. În prima oră de încălzire ieșe din pirită peste 40% din sulf, în a doua oră 27,6%, iar în a treia oră 20%. În total, după trei ore se deplasează 90% din sulf, restul până la 98,5% în ultima oră. De aici se poate trage concluzia că în operația de desulfurare a piritei cu vaporii de apă la 700°C, primele trei ore au importanță, în acest timp deplasându-se cantitatea cea mai mare de sulf.

Presiunea de lucru. Pentru a vedea influența presiunii scăzute (vidului) asupra procesului de desulfurare a piritei, s-au făcut câteva încercări și la presiune redusă. În acest scop s-au făcut unele modificări ale instalației; astfel, generatorul de vaporii A din fig. 2 a fost înlocuit printr'un capilar de sticlă, introdus într'un cilindru gradat, umplut cu apă. Capilarul a fost legat de supraîncălzitorul B printr'un tub de cauciuc de vid, prevăzut cu o clemă. Vasul E s'a legat cu un manometru și cu trompa de apă.

S'a lucrat în felul următor:

Pirita a fost introdusă în cuptor, în nacelă. Când temperatura a ajuns la 120°C s'a aprins lămpile S și T, dând apoi drumul la trompa de apă. Vidul s'a reglat cu ajutorul unei cleme atașată la capătul unui capilar al manometrului. Prin funcționarea trompei de apă, o cantitate de apă se urcă prin capilarul din cilindrul gradat, trece prin supraîncălzitor, unde se transformă în vaporii, trece apoi prin tubul de quart, vine în contact cu pirita din nacelă și trece mai departe în vasul E, unde se condensează. Cantitatea de apă introdusă în aparat s'a măsurat prin citirea nivelului apei din cilindru și s'a reglat cu ajutorul clemei dintre capilar și supraîncălzitor.

S'au păstrat condițiile de lucru din experiențele precedente, adică temperatură 700°C, timp de lucru 4 ore, aceeași mărime de pirită, iar cantitatea de vaporii 800 g pentru 5 g pirită.

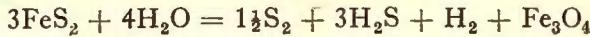
S'a variat numai presiunea, lucrându-se cu un vid începând dela 20 mm Hg până la presiunea ordinată.

După răcire, s'a determinat procentul de sulf din rezidiu și s'a calculat sulful deplasat, prin raportare la sută de g pirită și sută de g sulf.

Datele obținute au fost trecute în tabelul 6.

De aici se vede că vidul sub 20 mm mercur micșorează sulful deplasat aproape la jumătate față de cantitatea obținută la presiunea obișnuită; pe măsură însă ce presiunea crește, se mărește și cantitatea de sulf deplasată.

Stabilirea ordinului reacției și determinarea constantei de viteză. Dacă cercetăm egalitatea prin care am reprezentat reacția de desulfurare a piritei cu vaporii de apă:



TABELUL 6

Cantitatea de sulf deplasat în funcție de mărimea vidului

Vidul mm Hg	Timpul minute	Tempe- ratura °C	S în rezidiu %	S în pirită %	S în g deplasat la 100 g pirită %	S deplasat față de S din pirită %
20	240	700	19,0	15,70	25,30	61,7
140	240	700	13,0	10,20	30,80	75,0
200	240	700	10,1	8,30	32,70	80,0
300	240	700	7,7	6,10	34,90	85,0
400	240	700	6,2	4,50	36,50	89,0
500	240	700	3,1	2,50	38,50	93,9
760	240	700	1,2	0,95	40,05	97,5

se vede că 3 molecule de pirită reacționează cu 4 molecule de apă pentru a da produsele din membrul II. După această egalitate, reacția de desulfurare a piritei ar fi de ordinul 7. Înțând seama însă că vaporii de apă sunt în concentrație mult mai mare decât cere egalitatea aceasta, iar concentrația lor rămânând practic neschimbată în timpul reacției, ordinul reacției este dat numai de numărul moleculelor de pirită. După acest criteriu reacția de desulfurare ar fi numai de ordinul 3.

Verificarea s'a făcut prin stabilirea modului cum deurge reacția, adică posibilitatea de a exprima mersul reacției de desulfurare a piritei prin una din ecuațiile reacțiilor de ordinul I, II, III.

Aceste ecuații sunt:

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad \text{pentru ordinul I}$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad \text{pentru ordinul II}$$

$$K_3 = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x^2)} \quad \text{pentru ordinul III}$$

unde:

a = concentrația inițială a substanței

x = cantitatea de substanță transformată până în momentul t

$a - x$ = concentrația substanței în momentul t

K_1, K_2, K_3 = constantele de viteză.

Cu ajutorul tabelului 5 s'au calculat valorile lui K_1, K_2 și K_3 pentru întregul interval al desulfurării, adică dela $t = 60$ minute, până la $t = 240$ minute la 700°C .



In aceste calcule a a fost înlocuit prin cantitatea inițială de sulf din pirită, egală cu 41; x prin cantitatea de sulf deplasată după timpul t ; $a - x$ prin cantitatea de sulf rămasă în pirită după timpul t . Toate valorile au fost exprimate în grame la sută de grame de pirită. Rezultatele obținute sunt trecute în tabelul 7.

TABELUL 7

Calcularea constantei de viteză după ecuațiile reacțiilor de ord. I, II și III

Timpul minute	Temperatura °C	K ₁	K ₂	K ₃
60	700	0,00911	0,00030	0,000100
120	700	0,00993	0,00047	0,000025
180	700	0,01280	0,00120	0,000160
240	700	0,01790	0,00680	0,005800

Temperatura rămânând neschimbată în timpul desulfurării, ar trebui ca și constanta de viteză să rămână neschimbată.

Insă constanta de viteză K₃, calculată după ecuația reacțiilor de ordinul III, suferă o creștere de 232 ori față de valoarea cea mai mică a lui K₃; K₂ suferă o creștere de 22 ori față de valoarea inițială; K₁, care a fost calculat după ecuația reacțiilor de ordinul I, doar se dublează.

Astfel am dedus că reacția de desulfurare a piritei cu vaporii de apă este de ordinul I, deoarece mersul ei poate fi cel mai bine exprimat prin ecuația reacțiilor de ordinul I; ca urmare, ne-am servit de ea la calcularea constantei de viteză la diferite temperaturi.

Prin înlocuirea datelor din tabela 5 în expresia:

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

s'au obținut valorile constantei de viteză a reacției de desulfurare între 500—900°C. Ele au fost trecute în tabelul 8.

Cu ajutorul acestui tabel s'a construit graficul din fig. 5, ce reprezintă variația constantei de viteză cu temperatura. Constanta crește aproape liniar cu temperatura. Dacă se prelungește curba trăsată, sub 500°C, ea întâlnește

TABELUL 8
Varierea constantei de viteză cu temperatura

Timpul minute	Temperatura °C	K ₁
120	500	0,00238
120	600	0,00580
120	700	0,00955
120	800	0,01410
120	900	0,0179



abscisă la 430°C , indicându-ne că reacția de desulfurare a piritei cu vaporii de apă începe la sub 500°C .

Mărimea particulelor de pirită. În încercările făcute s'a lucrat cu pirită de diferite dimensiuni, pentru a se putea stabili mărimea cea mai favorabilă operațiilor noastre. Ar fi fost ideal să se poată lucra cu particule cât mai fine,

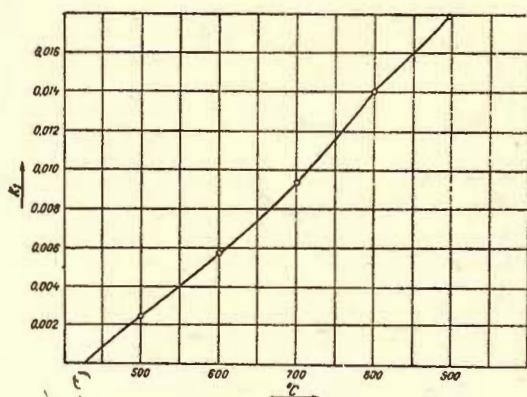


Fig. 5

deoarece probabilitatea ca moleculele vaporilor de apă să fie în contact cu moleculele de pirită este cu atât mai mare cu cât particulele de pirită sunt mai mici. Sunt însă unele inconveniente care ne-au oprit de a lucra cu particule sub o anumită limită. Când s'a lucrat în nacelă, cu particule ce trec prin sita D. I. N. Nr. 40 cu 1600 ochiuri pe cm^2 , particulele de pirită de deasupra au acoperit ca o pătură impermeabilă pe cele

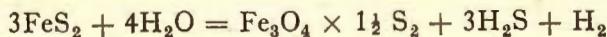
din interior, nelăsându-le să vină în contact cu vaporii de apă și astfel desulfurarea a fost incompletă. Dacă însă se introduc particule de mărimea celor amintite, direct în tubul de cuarț, ele formează un dop prin care vaporii de apă nu pot străbate sau străbat foarte greu, creindu-se astfel suprapresiuni în aparat, încât la un moment dat materialul este aruncat afară.

Utilizarea unor particule mai mari, de pildă cele care trec prin sita D.I.N. Nr. 8, are inconvenientul că moleculele de pirită din mijlocul particulei vin în contact cu vaporii de apă mult mai greu și astfel viteza de desulfurare este micșorată.

De aceea ne-am oprit la particulele de pirită care trec prin sita D.I.N. Nr. 12 și rămân pe sita D.I.N. Nr. 16.

Desigur că aceste observații făcute de noi în legătură cu mărimea particulelor au importanță mai mică atunci când se lucrează într'o instalație continuă, în care materialul supus desulfurării este în mișcare.

Cantitatea de vaporii de apă. Rolul pe care-l joacă vaporii de apă în desulfurarea piritei este multiplu. Un prim rol este acela de agent de desulfurare. Cantitatea de vaporii de apă necesară se calculează din reacția (4):



Pentru desulfurarea a 120 g pirită teoretic sunt necesari 36 g vaporii de apă, iar pentru 1 g pirită 0,33 g vaporii de apă.

Al doilea rol pe care îl au vaporii de apă este acela de a antrena moleculele de sulf și substanțele gazoase dela locul reacției până la vasul de condensare (vehiculare) și de a promova reacția conform legii maselor. Cantitatea de vaporii necesară acestei operații depinde de volumul tubului de reacție, precum și de volumul vasului de condensare; cu cât acestea vor fi mai mari, cu atât va fi nevoie de o cantitate mai mare de vaporii de apă, independent de cantitatea de pirită supusă desulfurării.

Un al treilea rol pe care-l joacă vaporii de apă este acela de a îndepărta aerul din aparatură la începutul operației, deoarece începând de pe la 400°C acesta ar oxida pirita, denaturând rezultatele. Introducerea vaporilor de apă în aparat s'a făcut în momentul când temperatura tubului de reacție a ajuns la 150°C. Pentru aceleași motive, după terminarea reacției se lasă ca vaporii să circule mai departe prin aparat, pentru a se menține rezidiul de pirită în această atmosferă, până la răcirea completă.

Cantitatea de vaporii necesară acestei operații depinde numai de volumul aparaturii.

In încercările noastre s'a lucrat, după cum am arătat, cu 800 g vaporii de apă pentru 5 g pirită, adică 160 g vaporii pentru 1 g pirită, la un raport între volumul aparaturii și volumul piritei de 3600: 1.

Am căutat să reducem cantitatea de vaporii de apă prin reducerea volumului aparaturii, înlocuind generatorul de vaporii de apă printr'un tub de sticlă capilar, iar vasul de recepție prin altul mai mic. Am reușit astfel să micșorăm acest raport la 1/3 din cel inițial, ajungând la o valoare de 1000: 1.

In aceste condiții a fost nevoie numai de 125 g apă pentru a desulfura 5 g pirită, sau 25 g vaporii de apă pentru 1 g pirită.

Condițiile de laborator nu ne-au permis să mergem mai departe cu reducerea volumului aparaturii, deoarece cuptorul, tubul de cuart și balonul de recepție n'au putut fi modificate sau înlocuite prin altele de dimensiuni mai mici.

Suntem siguri însă, că într'o instalație în care acest raport va fi mult micșorat, se va putea lucrea cu cantități de vaporii mult mai mici.

Tubul de reacție. Încercările de până acum au fost făcute în tub de cuart; s'a făcut însă și câteva încercări în tub de fer. In acest caz pirita a fost introdusă direct în tubul de fer și supusă desulfurării în următoarele condiții: temperatură 700°C, timpul de lucru 4 sau 5 ore; mărimea particulelor de pirită ca și în încercările de până acum; cantitatea de vaporii de apă 800 g pentru 5 g pirită.

Rezultatele obținute au fost trecute în tabelul 9.



TABELUL 9
Desulfurarea piritei în tub de fer la 700°C

Temperatură încălzire h	Material supus încălzirii	S în rezidiu %	S rămas în pirită %	S deplasat la 100 g pirită %	S deplasat față de S din pirită %
4	pirită	5,9	4,10	36,9	90,0
5	pirită	1,1	0,80	40,2	98,0
4	pirită + cuarț	0,8	0,60	40,4	98,5

Cantitatea de sulf deplasat este mai mică în tub de fer decât în tub de cuarț, căci după 4 ore de încălzire în tub de fer se obține numai 90% din sulful din pirită, în timp ce în aceleași condiții, în tub de cuarț se obținea 98,5% (tabelul 5).

Dacă însă se prelungește timpul de încălzire cu încă o oră, se obține și aici o desulfurare de 98%.

Căutând să vedem cărui factor se datorează această diferență în viteza de reacție într'un caz și într'altul, am făcut câteva încercări de desulfurare în tub de fer cu un amestec de pirită și bucăți mici de cuarț. Lucrând cu acest amestec, se obțin aceleași rezultate în tub de fer ca și în cazul tubului de cuarț (tabelul 9).

Din aceste rezultate se vede acțiunea catalitică favorabilă a cuarțului asupra reacției de desulfurare a piritei în prezența vaporilor de apă.

După 6 operații de desulfurare, tubul de fer nu prezinta nicio schimbare vizibilă care să ne ducă la concluzia că a avut de suferit în urma acestor operații.

2. SEPARAREA PRODUSELOR OBȚINUTE LA DESULFURARE

In încercările de până acum, sulful s'a separat de H_2S prin răcirea cu apă a vasului E . Vaporii de sulf se condensează în acest caz împreună cu vaporii de apă și trec din acest vas, sub formă de soluție coloidală, în vasul H , iar H_2S și urme de SO_2 trec mai departe. Prin tratarea cu 2—5 g clorură de sodiu, sulful din vasul H se precipită, se filtrează și se usucă în vid. Se obține astfel un sulf amorf cu un conținut de 98% sulf, după metoda Grote.

Pentru obținerea sulfului topit s'a procedat în felul următor: s'a introdus între vasul de condensare E și tubul de cuarț un vas intermedian de aceeași formă cu vasul E , însă fără să fie prevăzut cu tub de nivel. Acest vas a fost umplut cu bucăți de porțelan de 3—5 mm și răcit între 130—160°C. Vaporii de



sulf care vin din cuptor se condensează în acest vas, scurgându-se pe încetul printre bucătile de porțelan spre baza vasului. Se obține în acest mod sulf topit.

Vaporii de apă trec din acest vas, împreună cu produsele gazoase, mai departe în vasul *E*, răcit la temperatura camerei. Aici vaporii de apă condensează, solubilizând în același timp și cea mai mare parte din SO_2 , astfel că trece mai departe numai H_2S .

In soluția apoasă din vasul *E* și *H* s'a determinat SO_2 , H_2S și sulful coloidal. Pentru determinarea SO_2 și H_2S s'a procedat ca și până acum, utilizându-se o soluție de n/10 iod, iar sulful s'a determinat prin precipitare, filtrare, uscare și cântărire. Rezultatele sunt cele de mai jos:

Component	Concentrație %
SO_2	5,10
H_2S	0,20
S	1,42

Acste rezultate sunt exprimate în sulf și raportate la 100 g de sulf din pirită. Ele confirmă cele afirmate mai sus, că diferența între sulful calculat după reacția (4) (50%) și sulful găsit prin analiză (67%) s'ar datora oxidării H_2S în vasul *E* (fig. 2).

Intr'adevăr, în aparatul modificat pentru obținerea sulfului topit, tot sulful format în reacție se condensează în vasul intermedian; în vasul *E* nu trec decât gazele și vaporii de apă. Normal ar fi ca în acest vas și în vasul *H* în legătură cu el să nu se mai găsească sulf.

Totuși, la analiză am mai găsit încă 14,2% sulf, calculat față de sulful deplasat din pirită. Aceasta dovedește că sulful găsit în vasul *E* și *H* s'a format chiar în vasul *E* prin oxidarea H_2S după reacția (5), mărindu-se astfel cantitatea de sulf în dauna H_2S . Bioxidul de sulf din vasele *E* și *H* s'a format probabil prin oxidarea mai departe a sulfului în prezența aerului și a apei, conform reacției (6).

Bioxidul de sulf se separă de H_2S odată cu condensarea vaporilor de apă, trecând în soluție; doar H_2S trece mai departe. Acest H_2S poate fi utilizat fie la prepararea directă a CS_2 prin amestecare cu metan în prezență de catalizatori, fie la prepararea sulfului prin oxidare.

Această posibilitate a fost studiată mai departe.

3. TRANSFORMAREA HIDROGENULUI SULFURAT IN SULF

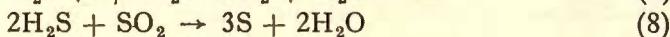
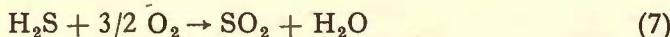
Am arătat că în încercările făcute de noi, 25% din sulf ieșe din tubul de reacție sub formă de H_2S . Transformarea H_2S din nou în sulf prin oxidare a format obiectul încercărilor ce urmează.



Operațiile acestea de transformare prezintă o importanță economică deosebită, deoarece cu ajutorul lor s'a putut ajunge la recuperarea sulfului aproape în întregime (92,3%) din pirita cercetată.

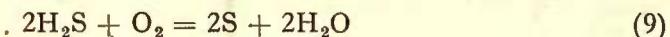
Transformarea H_2S în sulf se face deobicei prin oxidare, fie cu ajutorul SO_2 , fie cu ajutorul aerului.

După primul procedeu, o treime din cantitatea inițială de H_2S este arsă la SO_2 , care la rândul său reacționează cu cele două treimi de H_2S rămase, pentru a forma sulf elementar:



Metoda are unele neajunsuri, deoarece dă loc la reacții secundare; pe lângă sulf se obțin și acizi tionici care impurifică produsul, micșorându-i valoarea comercială.

Din acest motiv, aproape toate procedeele utilizate astăzi pentru recuperarea sulfului din H_2S , se bazează pe vechiul procedeu al lui CLAUS, devenind mai târziu Claus-Chance¹⁰⁾, care oxidează H_2S cu ajutorul aerului:



Reacția se făcea la început în sobe de fer, umplute cu oxizi de fer și mai târziu cu bauxită. Sobele aveau o suprafață mare pentru a radia căldura degajată în reacție și a preveni oxidarea sulfului la SO_2 ; alimentarea sobelor se făcea cu multă prudență.

Pe baza procedeului Claus-Chance, funcționează în unele țări instalații moderne care recuperează sulful din gazele naturale ce conțin H_2S .

Noi am ales procedeul în care H_2S este oxidat cu ajutorul aerului, deoarece credem că poate fi mai ușor realizat, necesitând o aparatură mai simplă.

În încercările care urmează ne-am ocupat de condițiile de oxidare a hidrogenului sulfurat cu aer. Dacă din reacția (9) calculăm, căldura-standard de reacție, precum și energia liberă a sistemului, obținem:

$$\Delta H^{\circ}_{298K} = - 76,4 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298K} = - 75,1 \text{ Kcal}$$

Ceea ce arată că reacția este puternic exotermă, transformarea dela stânga la dreapta fiind posibilă din punct de vedere termodynamic cantitativ.

Instalația de desulfurare a piritei neputând furniza un curent constant de H_2S , am recurs la aparatul descrisă mai jos.

Un gazometru de sticlă A (fig. 1), în care s'a preparat amestecul de aer și H_2S în proporții calculate, un vas de spălare B, un flowmetru C legat de

¹⁰⁾ CHANCE A. M. Brit. Pat. 8666, 1887.



tubul de reacție din sticlă *D*, cu un diametru de 18 mm și lungime de 1000 mm. Între flowmetru și tubul de reacție s'a introdus un tub de clorură de calciu, pentru uscarea amestecului de gaze. S'a umplut tubul cu 110 g bauxită și s'a introdus într'un cuptor *E* cu încălzire electrică, legându-se la un capăt cu un vas de prindere *F* pentru gaze, umplut cu sulfat de cupru. S'a lucrat cu bauxită de Bihor, Lunca Sprie, cu un conținut de 70% oxid de aluminiu. Bauxita a fost măcinată la un bob cu diametrul de 4–5 mm. După introducerea ei în tub, a fost activată prin trecerea unui curent de aer la 500°C timp de 4 ore. După această operație catalizatorul ocupa în tub un volum de 152 cmc. Măsurarea temperaturii în tub s'a făcut cu ajutorul unui termometru.

Pentru oxidarea H₂S am procedat astfel:

In gazometrul *A* s'a preparat un amestec din H₂S și aer în proporția calculată din reacția:



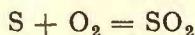
din care reiese că pentru oxidarea a 44,8 litri H₂S sunt necesari 22,4 litri oxigen sau 107 litri aer, adică

$$\frac{\text{V aer}}{\text{V H}_2\text{S}} = 2,4$$

Acest amestec a fost trecut prin tubul de bauxită cu un debit de 3–6 litri pe oră, corespunzând la un timp de contact între 4,6 și 2,3 sec. In gazele de ieșire s'a cercetat în permanență prezența H₂S cu ajutorul soluției de sulfat de cupru și al hârtiei de acetat de plumb.

Încercările de oxidare s-au făcut în intervalul de temperatură 20–250°C, ridicându-se temperatura treptat, din 10° în 10°C.

In toate încercările până la 200°C, nu s'a semnalat în gazele de ieșire prezența H₂S, ceea ce dovedește că oxidarea acestuia a fost completă. Dar prin încălzirea tubului peste 200°C s'a constatat prezența SO₂ format prin oxidarea sulfului de către aer:



In operațiile de oxidare executate s'a trecut prin tubul de bauxită peste 200 l amestec de aer și H₂S, fără ca bauxita să-și piardă din activitate.

S'a lucrat și cu un amestec de H₂S + aer, în care cantitatea de aer a fost aproape dublată:

$$\frac{\text{V aer}}{\text{B H}_2\text{S}} = 4$$



Rezultatele au fost tot aşa de bune ca și în cazul precedent, ceea ce denotă că un mic exces de aer nu stânjenescă mersul reacției, aceasta având loc chiar și fără o dozare exactă a proporțiilor de H_2S și aer.

4. PURIFICAREA SULFULUI OBȚINUT

Sulful obținut din reacția de desulfurare, atât cel coloidal, cât și cel topit, are o puritate destul de mare, în medie 97,9%; cel topit are o puritate mai mare decât cel coloidal. Puritatea a fost controlată prin determinarea conținutului de sulf după metoda Grôte.

Acest sulf poate fi utilizat pentru scopuri industriale chiar sub forma aceasta. Pentru obținerea unei purități mai mari, necesară scopurilor farmaceutice, s'a încercat purificarea sulfului prin sublimare. Sulful obținut prin oxidarea H_2S cu aer este mai pur (99,6%) și deci nu mai are nevoie de o purificare ulterioară.

IV. CONCLUZII

1. În lucrarea de față s'au făcut încercări de laborator în vederea punerii la punct a unui procedeu industrial pentru extragerea sulfului din piritele românești.

In acest scop s'au încercat mai multe procedee: desulfurarea piritei prin încălzire într-o atmosferă de azot; desulfurarea cu ajutorul bioxidului de sulf; desulfurarea prin încălzirea piritei într'un curent de vaporii de apă suprăîncălziți.

2. Rezultatele cele mai bune s'au obținut cu acest din urmă procedeu, care a condus la o deplasare a sulfului din pirită de 98,2%.

3. Sulful deplasat s'a obținut: 64% sub formă de sulf elementar, 25,3% sub formă de H_2S și 6,3% sub aceea de bioxid de sulf. Bioxidul de sulf și o parte din sulf pare că au luat naștere datorită unei reacții secundare de oxidare a H_2S .

4. Factorii care influențează deplasarea sulfului în procedeul cu vaporii de apă studiat de noi sunt următorii: temperatura, timpul de încălzire, presiunea, mărimea particulelor de pirită, tubul de reacție, cantitatea de vaporii de apă.

In intervalul de temperatură cercetat dela 500—900°C, sulful deplasat crește cu temperatura. Această creștere nu este însă uniformă. Până la 700°C ea este proporțională cu temperatura, de aici încolo ea devine din ce în ce mai mică (tabela 4, graficul 1). Pe același interval de temperatură, constanta de viteza crește aproape liniar (tabelul 8, graficul 3).



Pentru o temperatură dată, cantitatea de sulf deplasat scade cu timpul de încălzire (tabelul 5, graficul 2). Astfel la 700°C , în prima oră s'a deplasat 42% din sulf, în a doua oră 27,6%, în a treia oră 20% și în a patra oră 8,5%. În primele trei ore la 700°C se deplasează 90% din sulful din pirită.

In vid, viteza de deplasare a sulfului scade cu micșorarea presiunii (Tabelul 6).

S'a lucrat cu diferite mărimi de pirită, obținându-se rezultatele cele mai bune cu un bob de pirită trecut prin sita D.I.N. Nr. 12 și rămas pe sita D.I.N. Nr. 16. Încercările cu particule mai mici împiedică trecerea vaporilor prin stratul de pirită.

S'a lucrat atât în tub de cuarț, cât și în tub de fer, constatăndu-se influența favorabilă a cuarțului asupra desulfurării piritei în prezența vaporilor de apă. În tub de cuarț s'a obținut o desulfurare mai rapidă decât în tub de fer. Când însă s'a lucrat în tub de fer și s'a amestecat pira supusă desulfurării cu bucătele de cuarț, s'a obținut aceleași rezultate ca și în tub de cuarț.

Pentru desulfurarea unui grafon de pirită este necesară o cantitate de vaporii de apă care variază cu valoarea raportului dintre volumul aparatului în care se face desulfurarea și materialul supus desulfurării.

La un raport de 3600:1, noi am utilizat 160 g vaporii de apă pentru 1 g pirită, iar la un raport de 1000:1 am utilizat 25 g.

Prin dimensionarea unei aparaturi în care acest raport să aibă o valoare mult mai mică, se va putea reduce în aceeași măsură și consumul de vaporii de apă.

5. Prin răcirea cu apă la temperatura camerei, s'a separat sulful coloidal și vaporii de apă împreună cu bioxidul de sulf, de hidrogenul sulfurat.

Pentru obținerea sulfului topit se răcește vasul de prindere la $130-160^{\circ}\text{C}$, iar separarea vaporilor de apă și a bioxidului de sulf de hidrogenul sulfurat se face în vasul următor.

6. Hidrogenul sulfurat care ieșe din aceste operații, reprezentând 25% din sulful deplasat din pirită, a fost trecut în sulf prin oxidare cu aer. Oxidarea s'a făcut prin trecerea amestecului de aer și H_2S peste bauxita activată și între $20-200^{\circ}\text{C}$. Peste 200°C hidrogenul sulfurat se oxidează mai departe până la bioxidul de sulf.

7. Sulful obținut atât în aparatura de desulfurare, cât și prin oxidarea H_2S , a fost supus analizei, controlându-i-se puritatea. Produsul obținut la desulfurare conține 97,9% sulf, care prin sublimare conduce la un produs de 99,8% sulf. Produsul brut obținut prin oxidarea H_2S are o puritate mult mai mare, conținând 99,6% sulf.





Institutul Geologic al României

CUPRINSUL

	<u>Pag</u>
I. Introducere	3
I. Considerații generale	4
II. Obținerea industrială a sulfului	5
A) Procedee utilizate la extracția sulfului din zăcămintele de sulf elementar	6
B) Procedee utilizate la obținerea sulfului din diferite minereuri de sulf	6
1. Procedee în care sulful se obține direct din minereu	7
a) Încălzirea minereurilor fără aer	7
b) Präjirea minereurilor în prezența unei mici cantități de aer sau a unui gaz reducător	7
c) Obținerea prealabilă a H_2S și SO_2 urmată de trecerea acestora în sulf	7
d) Topirea piritelor în mediu reducător	8
e) Tratament cu bioxid de sulf	8
f) Tratament cu clor sau acid clorhidric	8
2. Procedee în care sulful se obține din gazele rezultante dela prăjirea minereurilor sulfuroase	8
a) Procedee care utilizează ca materie primă piritele	8
b) Procedee care utilizează ca materie primă sulfatii	9
3. Intrebuințări	10
III. Partea experimentală	11
A) Desulfurarea piritelor prin încălzire în prezența bioxidului de sulf	11
B) Desulfurarea piritelor prin încălzire în atmosferă de azot	13
C) Desulfurarea piritelor cu ajutorul vaporilor de apă	14
1. Stabilirea condițiilor optime de desulfurare a piritei în cuptor	16
a) Determinarea cantitativă a produselor de desulfurare	18
b) Cercetarea factorilor care influențează viteza de desulfurare	20
2. Separarea produselor obținute la desulfurare	28
3. Transformarea hidrogenului sulfurat în sulf	29
4. Purificarea sulfului obținut	32
IV. Concluzii	32



Tehnoredactor: C. Olteanu
Corectori: Anca Petrescu și Gabriela Cazaban

Dat la cules: 12 Ian. 1954. Bun de tipar: 29.V.954 Hartie Cărți
școlare $70 \times 100 \times 45,5$ gr/m.p. Coli editoriale: 1,75 Coli de tipar:
2,2 Comanda 47/1954. Pentru biblioteci indicele de clasificare
661,214.

Tiparul executat la Intreprinderea Poligrafică Nr. 4
Calea Șerban-Vodă Nr. 133–135, București – R. P. R.



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României