

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (3).

Izdan 1 jula 1934.

## PATENTNI SPIS BR. 11036

Leese Louis Frederik William, London, Engleska.

Postupak za ponovno dobijanje sumpora.

Prijava od 30 novembra 1932.

Važi od 1 januara 1934.

Traženo pravo prvenstva od 1 decembra 1931 (Engleska).

Ovaj se pronalazak odnosi na ponovno dobijanje sumpora iz metalnih sulfida, sumpornih ruda, iskorišćenih oksida i tome slično.

Po pronalasku metalni sulfidi ili tome slično podvrgavaju se dejstvu vodene pare u reakcionoj komori, na primer u retorti ili generatoru, na temperaturama između  $440^{\circ}$  i oko  $1000^{\circ}$ , pri čemu se vodena para i sulfidi uzajamno razlažu uz obrazovanje oksida metala, sumporvodonika i slobodnog vodonika. Pomenuta temperatura reakcije održava se jedino podešavanjem temperature pare i/ili količine ili brzine pare, koja se uvodi pri reakcionoj temperaturi. Sumpor-vodonik se onda razlaže toplotom u sumpor i slobodan vodonik. Izvesna količina sumpor-dioksida može se obrazovati na višim temperaturama, ali ovaj pak čini reakciju sa sumpor-vodonikom i obrazuje sumpor i vodenu paru. Deo sumpora iz metalnih sulfida može se, isto tako, sublimisati, bez ulaska u gornje reakcije. Čist rezultat gornjih operacija u tome je što se sumpor, prvobitno u jedinjenju kao metalni sulfidi ili drugojače, ponovo dobija i kao elementarni sumpor, pri čemu se vodonik oslobada i ostavlja metalni oksid. Bolje je da se punjenje od sulfida ili rude, za obradu u reakcionoj kameri, dovede do potrebne reakcione temperature jedino pomoću pregrejane pare. Reakciona komora može pak biti dovedena do reakci-

one temperature njenim spoljnim zagrevanjem ili unutarnjim, posle čega se uvodi potrebna količina pregrejane pare za izvođenje i održavanje reakcije u punjenju (masi).

Sulfidi ili tome slično mogu se, i to je bolje, uprašiti ili samleti u brašno i u tom stanju uduvati u reakcionu komoru i provoditi kroz istu pomoću pregrejane pare. Usled bliskog mešanja pare i finog praha i srazmerno produženog izlaganja sitnih sulfidnih čestica dejstvu pare, reakcije nastaju za vreme prolaza materijala kroz komoru.

Pare i gasovi izlaze iz reakcione komore noseći sumpor u finom usitnjenom stanju ili kao paru i zajedno ulaze u kondenzator ili kroz taložnik ili kroz oba. Ako se služimo taložnikom onda se gasovi i pare najpre hlade. Sumpor u parnoj fazi ili u čvrstoj fazi može se dovesti u dodir sa kakvim alkalijem ili zemnoalkalijem na primer sa kalcijumom ili natrijumom ili njihovim sulfidima ili sa kakvim drugim agensom i to u cilju uklanjanja nečistih primesa na primer arsenika.

Sumpor-vodonik, koji ide iz kondenzatora vraća se u reakciono odeljenje u cilju razlaganja u sumpor i vodonik.

Dejstvom vodonika i sumpora stvaraju se razne srazmere sumpor-vodonika i ovaj može izaći iz reakcione komore sa drugim proizvodima (ili se pak isti može

obrazovati posle izlaska gasova i para iz komore i pre kondenzovanja sumpora), pri čemu relativna količina sumpor-vodonika zavisi od temperaturskih uslova.

Bio ma koji način obrazovanja sumpor-vodonika, važno je da se ovaj gas čuva, jer se pod izvesnim uslovima reakcije (bilo u reakcionoj komori ili u taložniku ili tome slično) jedna trećina celokupnog sumpora može nalaziti u razvijenim gasovima kao sumpor-vodonik. Ovaj sumpor-vodonik se zato vraća u reakcionu komoru. Ako se voda kondenzuje, kao što je gore rečeno, onda se sumpor-vodonik uklanja na dalje opisani način. Ako se pak upotrebi elektrostatički taložnik za uklanjanje sumpora, onda se para ne mora taložiti već se može sabirati i ponovo zagrevati i vraćati u reakciono odeljenje sa sumpor-vodonikom. Na ovaj način moguće je sačuvati latentnu toplotu pare i praviti uštede.

Na temperaturama višim od oko 900° u reakcionoj komori obrazuje se izvesna količina sumpor-dioksida. Ovaj sumpor-dioksid reagira sa sumpor-vodonikom i obrazuje sumpor i vodenu paru. Mogu se obrazovati isto tako i politionske kiseline, ali ove se neposredno vraćaju u reakcionu komoru ili se apsorbuju vodom u kondenzatoru i postepeno se razlažu daljim sumpor-vodonikom uz obrazovanje sumpora i vode, tako da količina ovih kiselina u rastvoru u kondenzovanoj vodi ne čini više od jednog malog procenta niske koncentracije.

Vodonik može pod izvesnim uslovima temperature redukovati metalni oksid u metal. Ovo se verovatnije može desiti ako se para i razvijeni gasovi vraćaju nekondezovani u reakcionu komoru, pošto će se vodonik isto tako vratiti.

Reakcija je endotermička i da bi se održala reakciona temperatura para se mora dovoditi reakcionoj komori u znatnom višku izvan onog, koji ulazi u reakciju i/ili se nalazi na višoj temperaturi od one, na kojoj treba da se izvede reakcija. Možda bi bilo moguće izvesti manje određenu endotermisku ili čak egzotermisku reakciju uvođenjem vazduha u reakcionu komoru, jer je utvrđeno da kiseonik iz vazduha teži da oksidira sumporna jedinjenja radije od metalnih sulfida ili oksida metala. Iz toga razloga se isključuje vazduh iz reakcione komore. Takve male količine vazduha kakve se uvode u vodu za napajanje kotla nisu štetne i prema tome nije potrebno uklanjati vazduh iz pomenute vode.

Priroda i dimenzije reakcione komore određene su prirodom punjenja metalnih sulfida ili tome slično. Na primer ako je temperatura reakcije 900° onda se zna da piriti usitnjeni za prolaz kroz 9,5 mm sito a ostaju na sitnijem situ, odaju sav svoj sumpor za vreme od oko 12 časova, dok se jako usitnjeni piriti, koji mogu biti u suspenziji u vazduhu ili pari, potpuno preobraćaju za nekoliko sekundi. Priroda i dimenzije reakcione komore i brzine prolaza reakcija moraju se podesiti tako da daju dovoljno vremena za reakciju, koje odgovara fizičkom stanju metalnih sulfida. Uz to reakcija će duže trajati, u koliko je niža temperatura reakcije, pa se prema tome podesna podešavanja reakcionih uslova mora načiniti prema temperaturi, na kojoj se reakcija izvodi.

Kod jednog oblika izvođenja pronalaska sa gvozdanim piritima, piriti, usitnjeni tako da mogu prolaziti kroz 9,5 mm sito, sipaju se u gornji deo reakcione komore (koja može biti retorta ili generator) i uvodi se pregrejana para na primer na oko 900° i to odozdo. Para se uduvava pod dovoljnim pritiskom da bi prošla kroz punjenje. Na ovoj temperaturi para i sulfidi se razlažu i sumpor-vodonik (koji se u velikoj meri odmah razlaže u komori i obrazuje sumpor i vodonik) kao i slobodan vodonik obrazuju se zajedno sa oksidima metala, koji izlaze na dnu komore. Na taj način proces može raditi neprekidno. Svaka količina sumpor-dioksida, obrazovanog od pare na visokoj temperaturi pri prolazu kroz retortu reagiraće na poznati način sa sumpor-vodonikom, tj. biće istisnuta da bi obrazovala sumpor.

Smeša gasova i fino usitnjenog ili isparenog sumpora vodi se onda kroz kondenzator. Kondenzator se održava na tako visokoj temperaturi, da se vodena para kondenzuje, pri čemu vodonik i sumpor-vodonik idu kroz kondenzator. Ovi se gasovi potom dovode u dodir sa vodom ili drugom podesnom tečnošću u prečištaču (skruberu), usled čega sumpor-vodonik biva apsorbovan, i vodonik odlazi za dalju upotrebu ili obradu. Tečnost za prečišćavanje, koja sadrži sumpor-vodonik ide onda kroz komoru, u kojoj se održava delimičan vakuum, na primer pomoću vakuum-pumpe. Sumpor-vodonik se oslobađa iz tečnosti za prečišćavanje umanjenim pritiskom i onda se odvodi i tera pomoću duvaljke natrag u reakcionu komoru i kroz zagrejano punjenje, gde se razlaže usled toplote, verovatno potpomognut katalitičkim dejstvom crveno usijanog

gvođenog oksida, koji nastaje usled razlaganja sumporne rude uz obrazovanje vodonika i sumpora.

Tečnost za prečišćavanje iz koje se sumpor-vodonik izvlači umanjnim pritiskom, može se, ako treba, ponovo vratiti u skruber, gde će apsorbovati nove količine sumpor-vodonika.

Vodonik oslobođen iz sumpor-vodonika, na gore opisani način upotrebljuje se kao gorivo za pregrevanje pare, ili se vodonik pak može kao takav sam koristiti za druge svrhe.

Bolje je proces izvoditi sa uprašenim sulfidima. U takvom slučaju upotrebljuje se kao reakciona komora dobro izolovana peć (retorta) dovoljne visine radi izvođenja gore pomenutih reakcija, pri čemu su čestice u suspenziji. Pre obrade sulfida reakciona komora se zagreva toplim vrelinim gasovima do oko 900°. Ako je pirit upotrebljen u vidu praha takve finoće, da ga para može nositi, onda se on uvodi u peć u blizini dna zajedno sa parom. Prvenstveno se jedan deo pare, potrebne za izvođenje reakcije upotrebljuje za ubacivanje pirita, pošto je na ovaj način moguće postići bolje podešavanje količina i brzina pirita oduosno pare. Ako se obrađuju nešto grublji predmeti, onda se materijal uvodi u vidu bacanja prašine sa gornjeg dela retorte, a para uvodi odozdo. Ako se pirit uzima u vidu praha onda veći deo gvođenog oksida odlazi sa parom, sumporom i drugim proizvodima reakcije i sa njima ulazi u veću komoru u kojoj brzina opada i gvođeni oksid ispada. Takav taložnik može se korisno upotrebiti ako se obrađuju nešto grublji delići. U tom slučaju gasovi i pare idu i obrađuju se na gore opisani način. Čestice gvođenog oksida mogu se, što je bolje, ukloniti iz vrelim gasova i para elektrostatičkim taloženjem na temperaturi višoj od one, na kojoj se sumpor može taložiti, tj. iznad tačke topljenja sumpora, na šta se u takvom istom drugom uređaju sumpor opet taloži na podesnoj temperaturi ili aglomerisanjem u kondenzatoru, kao što je već opisano.

Reakcije, koje nastaju u reakcionoj komori i između ove komore i kondenzatora, delom su povratne i verovatno su komplikovanije nego opisane reakcije, na kraju proizvod je onakav kakav je opisan, tj. proizvodi, koji izlaze iz retorte u glavnom su sumpor, vodonik, sumpor-vodonik i vodena para, pri čemu se sumpor-vodonik vraća u reakcionu komoru i preobraća dalje u sumpor i vodonik.

## Patentni zahtevi:

1. Postupak za ponovno dobivanje sumpora iz metalnih sulfida, iskorišćenih oksida ili tome slično, naznačen time, što se metalni sulfidi ili tome slično podvrgavaju dejstvu pregrejne pare (vodene) u reakcionoj komori na temperaturama između 440° i 1000°, pri čemu se ova temperatura jedino održava podešavanjem temperature pare i/ili relativne količine na reakcionoj temperaturi pare.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se iz reakcije dobiveni vodonik koristi za proizvodnju ili pregrevanje pare.

3. Postupak po zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se razvijeni sumpor uklanja u kondenzatoru.

4. Postupak po zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se sumpor unaša elektrostatički iz razvijenih gasova ili para.

5. Postupak po zahtevu 1 do 2, naznačen time, što se metalni ostaci ili ostaci metalnih oksida odvajaju elektrostatički iz razvijenih gasova ili para i potom se sumpor uklanja elektrostatički ili kondenzovanjem.

6. Postupak po zahtevu 1 do 5, naznačen time, što se sumpor vodonik, koji je zaostao u ohlađenim gasovima — posle uklanjanja sumpora — vraća u reakciono odeljenje.

7. Postupak po zahtevu 6, naznačen time, što se sumpor uklanja iz razvijenih gasova prečišćavanjem i potom uklanja iz tečnosti za prečišćavanje pod smanjenim pritiskom i tera pod povišenim pritiskom u reakcionu komoru.

8. Postupak po zahtevu 4 ili 5, naznačen time, što se para ili gasovi, koji sadrže sumpor-vodonik, zaostao u razvijenim gasovima po uklanjanju sumpora, ponovo zagrevaju i vraćaju u reakcionu komoru bez kondenzovanja.

9. Postupak po zahtevu 1 do 8, naznačen time, što se metalni sulfidi ili t. sl. u uprašenom stanju ubacuju u reakcionu komoru celokupnom parom ili jednim delom iste.

10. Postupak za dobijanje sumpora iz metalnih sulfida, iskorišćenog oksida ili tome slično, naznačen time, što se metalni sulfidi ili tome slično ubrizgavaju u reakcionu komoru pomoću pare, pri čemu se reakciona temperatura od 900° C od prilike održava jedino pomoću pare, uklanjajući talog metalnih sulfida ili me-

talnog oksida pomoću elektrostatičkog taložnika, uklanjajući sumpor u čvrstom ili tečnom stanju iz razvijenih gasova ili para pomoću elektrostatičkog taložnika

ili pak kondenzatora, vraćajući vodonični sulfid, koji je u razvijenim gasovima ili parama pošle odstranjenja sumpora zaostalog u reakcionu komoru.