

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1 oktobra 1933.

PATENTNI SPIS BR. 10378

Raymond Foss Bacon, Bronxville, U. S. A.

Postupak za dobijanje elementarnog sumpora.

Prijava od 12 novembra 1932.

Važi od 1 aprila 1933.

Traženo pravo prvenstva od 7 decembra 1931 (U. S. A.).

Pronalazak se odnosi na dobijanje sumpora i tiče se postupka za dobijanje istog iz fino usitnjenih sulfidnih ruda olovnih koncentrata i tome slično. Pronalazak se naročito odnosi na takvo dobijanje sumpora, gde se izvodi proces prženja i upotrebljuje redukciono sredstvo, pomoću koga se obrazovani sumpor dioksid redukuje u elementarni sumpor.

Već je predlagano, da se sulfidne rude prže u mehaničkim pećima, na pr. Wedge, Mac-Dougal ili Herreshoff-ovoj peći i upotrebljuje ugljenično redukciono sredstvo za redukovanje obrazovanog sumpor dioksida u elementarni sumpor. Ako se radni proces celishodno izvodi, destilacijom oslobođeni sumpor ili redukcijom iz sumpor-dioksida postali sumpor posle se ne sme više izlagati izrazito oksidišućoj atmosferi, jer bi se inače dejstvo reakcije više ili manje poništilo, koje bi dalo elementarni sumpor. Količina vazduha i ugljenična redukciona sredstva, koja se primenjuju kod ovog postupka, moraju tačno biti takva, da se regulišući ugljenično-kiseonični proizvod sastoji poglavito iz ugljen-monoksida. Ako postaju znatne količine ugljene kiseline, onda ovo pokazuje da je temperatura za redukciju sumpor-dioksida ugljenikom suviše niska ili da se kiseonik nalazi u takvoj količini, da u velikoj meri rasti opasnost neželjene oksidacije obrazovanog elementarnog sumpora.

Ako se oksidacija ugljenika ograniči na obrazovanje ugljen-monoksida, onda toplota, koja postaje pri toj oksidaciji zajedno

sa toplotom, koja se oslobađa pri oksidaciji sumpora iz rude kao i gvožđa kod peći navedene vrste obično je nedovoljna, da se rad načini automatskim i stanim i zato se redukcionoj zoni mora dovoditi naknadna toplota sa strane. Kod mnogih predlaganih načina rada ta toplota se dovodi iz upotrebe redukujućih plamena.

Po postupku iz ovog pronalaska potpuno otpada potreba za dodavanjem naknadne toplote i omogućen je efikasn i ekonomičan rad. Za tu svrhu upotrebljava se suspenziono prženje usitnjene rude i tom prilikom upotrebljuje se podesna količina ugljeničnog sretstva, pomoću koga se obrazovani sumpor-dioksid redukuje u elementarni sumpor. Kod suspenzionog prženja usitnjene rude, na primer gde se usitnjeni materijal, dok je suspendovan u gasnoj atmosferi, prži, javijaju se veće količine toplote, nego što se mogu dobiti u mehaničkim pećima pomenute vrste, i to poglavito zbog veće brzine oksidisanja koja je mogućna zbog srazmerno malih površina zračenja. Kod postupka, po ovom pronalasku, se ova veća količina toplote upotrebljuje za redukciju umesto spoljnog toplotnog izvora, koji je inače potreban.

Na nacrtu je pokazan, kao primer, uređaj, za izvođenje postupka po pronalasku.

Sa 1 je obeležena peć za prženje načinjena od refraktornog, nekoroziivnog materijala, opeka ili tome slično, i sa odgovarajućom debljinom zidova. U tu peć se uvodi sitnež rude ili plovni koncentrat u količinama, koje se mogu regulisati. Kod pokazane naprave ruda se iz levka 2 preko pre-

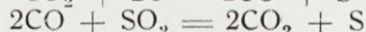
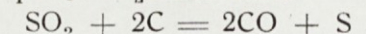
nosnog spuža 3 vodi u upusni kanal 4. Isti uređaj za prženje služi i za uvođenje ugljeničnog redukcionog sredstva, koje se meša sa rudom.

U donjem delu peći uvodi se kroz kanale 5 vazduh ili koji drugi oksidišući gas. Kanali 5 stoje u vezi sa cevi 6, koja je vezana uz jednu duvaju, koja nije pokazana. U gornjem delu peći izlaze gasovi kroz izlaz 7. Čvrsti proizvod izađe kroz okno 8 i rešetku 11 sa spuža 9 na ispustu 10. Uobičajeni otvori 12 za osmatranje i za upust u unutrašnjost peći predviđeni su na željenim mestima.

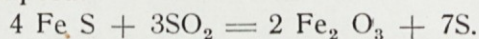
Izvođenje, na primer, postupka po prolasku, jeste sledeće: Unutrašnjost peći 1 zagreva se prvo do jedne temperature, na kojoj se pirit pali, na primer do 850° C i više, i to se može učiniti na primer uvođenjem brenera za ulje ili tome slično kroz otvore 12 ili na koji drugi način. Ako je zagrevanje završeno, onda se počinje sa dovodom piritne sitneži i ugljeničnog redukcionog sredstva kroz kanal 4 pomoću spuža 3 i istovremeno se počinje sa uvdodom vazduha ili gasa kroz kanale 5. Brzina ulaznog vazduha, koji ide u suprotnom toku prema materijalu, podešava se prema potrebi. Količina redukcionog sredstva mora biti takva, koja je teorijski potrebna za redukciju celokupnog oksidacijom vezanog sumpornog atoma iz pirita proizvedenog sumpor-dioksida. U prvom redu se upotrebljuje ugljenično redukciono sredstvo slobodno od ugljovodonika, pošto postoji opasnost zagađivanja proizvoda od prisustva ugljovodonika. Kod pirita sa oko 45% sumpora usitnjeni koks u količini od 15 do 18% daje nešto bolje rezultate. Vazduh ili koji drugi oksidišući gas dovodi se u dovoljnoj količini, da se vezani sumpor rude oksidira u sumpordioksid a gvožđe u gvozdenu oksid. Količina dovedenog vazduha treba da se reguliše tako, da pri radu ne postoji suvišni kiseonik. Prisustvo takvog viška kiseonika vidi se po izlasku znatnih količina sumpor-dioksida u izlaznim gasovima. Vazduh, kao i pirit može se, po želji, zagrevati, vazduh se može mešati sa kiseonikom, da bi njegovo dejstvo oksidacije bilo veće. Zagrevanje oksidišućih gasova može se, na primer, izvesti lako zagrevanjem pomoću toplote čvrstih proizvoda, koji izlaze iz peći, ali se, naravno, može svaka druga vrsta zagrevanja iskoristiti.

Reakcije se izvode u peći 1 približno u sedećim trima zonama: U gornjem delu peći su pirit i koks izloženi dejstvu toplote, koja ide odozdo na više i tom prilikom isparava slabo vezani atom sumpora iz pirita. Temperatura u ovoj zoni je obično 600—700° C, i kako u toj zoni atmosfera

nije oksidišuća, to odvojeni sumpor odlazi kao elementarni sumpor. Pri daljem padanju kroz peć smeša koksa i delimično desulfurisanog pirita, koji predstavlja približno gvožđa-monosulfid, dolazi u redukcionu zonu, u kojoj koks redukuje sumpor-dioksid, koji odozdo dolazi. Redukcija poglavito teče po ovim jednačinama:



Usled dejstva gvožđa monosulfida na sumporni dioksid može se po ovoj jednačini obrazovati mala količina elementarnog sumpora:



Sobzirom na obrazovanu ugljenu kiselinu izlazi, da znatne količine prisutnog ugljenično redukcionog sredstva kao i visoke temperature tom prilikom omogućavaju redukciju znatne količine ugljen-dioksida u ugljen-monoksid.

U pomenutoj zoni postojeća atmosfera jako je redukujuća i potrebno je da temperatura u toj zoni bude što viša, t. j. da se drži blizu do temperature sinterovanja sulfida, da bi redukcija tekla skoro potpuno. U opšte preporučuje se, da se održava temperatura od 800—850° C, koja se kako u destilacionoj tako i u oksidacionoj zoni održava na taj način, što se reguliše punjenje peći sa smešom pirita i koksa i vazduha, vreme dodira čvrstih delića sa gasnim redukcionim sredstvom (koje se može regulisati visinom peći) i brzina vazduha pri dnu peći ili se pak vodi računa na koji drugi način o održavanju temperature.

Po izlasku iz redukcionog zone može se gvozdenu sulfid smatrati kao gvozdenu monosulfid a koks kao stvarno sagoreo. Ako se pak u oksidacionoj zoni sagorevanjem ugljenika treba stvoriti dopunska toplota, onda se koks može dodati u takvoj količini, da željena količina dode u oksidacionu zonu nesagorela. U svakom pak slučaju želi se, da nešto koksa dode do oksidacione zone, da bi se pružio faktor sigurnosti da se ne bi u gornjim delovima peći, gde se nalazi elementarni sumpor, održavala oksidišuća atmosfera.

Pri prelazu u oksidacionu zonu gvožđa monosulfid dolazi kao fina rosa u dodir sa vazduhom i nastupa intenzivna oksidacija, kod koje postaju gvozdenu oksid i sumpor-dioksid. U prvom delu oksidacione zone ne treba da se postigne jedna suviše visoka temperatura, jer ako ova ipak prelazi 950° C, onda gvozdenu monosulfid teži da sinteruje. Ako se pak obrazuje izvesna količina gvozdenog oksida, onda se gubi tendencija za sinterovanje i prema tome mogu se temperature u donjem delu oksi-

dacione zone znatno povisiti, na primer na 1200—1400° C. Tako visoke temperature na dnu peći olakšavaju dalje oksidaciju sitnih u rudj zaostalih količina neoksidiranog sumpora, koje se teško odvajaju. Kao što je ranije pomenuto, može se upotrebiti zagrejeni vazduh odnosno kiseonikom obogaćeni vazduh, da bi bio lakše oksidisan.

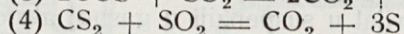
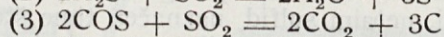
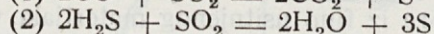
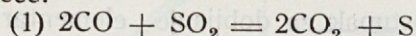
Posle potpunog desulfurisanja vreli gvozdjeni oksid, koji je prema radnim prilikama Fe_2O_3 ili Fe_3O_4 , dolazi u deo 8 peći i odatle odiazi pomoću spuža 9 ka izlazu 10. Dobiveni gvozdjeni oksid nalazi se u vrlo sitnom obliku i vrlo je podesan za docnije razduvavanje. Osim toga, kao što je primеćeno, on je vrlo vreo i može se upotrebiti za zagrevanje vazduha, čega radi se vazduh neposredno šalje kroz izneti proizvod ili se dovodi u dodir za izmenu toplote sa time.

Sumpor iz piritu odlazi kroz gasni kanal 7 većim delom u obliku elementarnog sumpora u vezi sa drugim gasnim proizvodima procesa. Ovaj sumpor sastoji se iz sumpora, koji se oslobada u destilacionoj zoni i iz sumpora, koji postaje u redukcionoj zoni iz sumpor-dioksida. Usled održane neoksidujuće atmosfere jedini dobiveni elementarni sumpor na svom putu kroz gasni kanal ne podleži nikakvim gubitcima izazvanim docnijom oksidacijom. Drugi gasni proizvodi, koji se nalaze u gasovima peći, sastoje se iz azota, vazduha, ugljen-monoksida, ugljendioksida, sumpordioksida, sumporvodonika i, eventualno, iz malih količina ugljeničnog-oksidsulfida i ugljeničnog-bisulfida. Da li su takvi gasovi prisutni i u kojim količinama, zavisi od radnih gasova. Izlazna temperatura gasova peći održava se dovoljno visoka do 350—450° i više, da ne bi nastupila prerana oksidacija sumpordioksida u gasovima pri njihovom kasnijem preradivanju.

Ako se usitnjeni materijal prži, onda izlazni gasovi povlače sobom još i izvesnu količnu prašine, koja se treba pre obrade izdvojiti. Ovo izdvajanje može se izvesti na svaki podesan način, na primer upotrebom komora sa odbojnim zidovima, elektrostatičkih naprava za taloženje ili, oba uređaja. Posle ovog izdvajanja gasovi bez prašine imaju pravilan sastav za dalju obradu.

Ako gasovi treba da dobiju sumporna jedinjenja u količinama, koja opravdavaju dobijanje sumpora iz istih, onda se ti gasovi mogu podvrći odgovarajućoj obradi. Za takvu obradu gasova ovi se prvenstveno vode iz komore za odvajanje prašine u katalizatorsku komoru sa katalizatorom, koja ubrzava reakciju za dobijanje sumpora, na primer bauksit. Tipične reakcije, ko-

je se vrše u katalizatorskoj komori, jesu siedeće:



Ako gasovi ne treba da sadrže tako mnogo sumpor-dioksida, da ne bi došlo do reakcije sa raznim drugim napred pomenutim jedinjenjima, onda se mogu dopunjene količine sumpordioksida, koje dolaze u prženje ili od drugde, nekuda odvoditi kao i naknadni ugljenmonoksid, vodeni gas ili generatorski gas.

Temperatura u katalizatorskoj komori održava se u prvom redu oko 300—450° C, na kojoj gore pomenute reakcije teku lako. Održavanje ove temperature olakšava se visokom temperaturom sa kojom gasovi izlaze iz peći i koja iznosi približno 350—450° C. Ako i pri prolazu gasova kroz napravu za izdvajanje prašine postaju toplotni gubitci, ipak neće potrebna dopuna u toploti biti velika za obradu gasova u katalizatorskoj komori.

Iz katalizatorske komore izlazeći i sumporoviti gasovi obrađuju se u cilju kondenzacije i dobijanja sumpora, eventualno na taj način, što se šalju kroz kakav kotao i taj se proces daljom obradom dopunjuje u nekoj elektrostatičkoj napravi za taloženje. Tom prilikom se elementarni sumpor praktično potpuno izdvaja iz gasova.

Procesom na osnovu izloženog principa stvoren je efikasan postupak za dobijanje elementarnog sumpora iz sulfidnih ruda. Zbog primene suspenzije pri prženju može se dobijanje sumpora ostvariti bez naknadne toplote. Zbog kontinualnog bliskog kontakta između fino razdeljenih punjenja i gasnih reakcionih sredstava od ulaza do izlaza peći i pošto se čvrstom materijalu ne pruža prilika da se speče u toj meri, to reakcije teku brzo i praktično potpuno. Usled toga, što se za obrazovani elementarni sumpor održava potpuno neoksidujuća ili redukujuća atmosfera i isti odvodi na vrh peći, gde ne vlada oksidujuća atmosfera, otklanja se svako moguće uništenje reakcija, koje su ranije vodile dobijanju i proizvodnji sumpora.

I ako je kao primer opisano izvođenje postupka, naročito u odnosu na piritnu sitnež, jasno je da se ovaj postupak može sa istim dejstvom upotrebiti i za obradu drugih usitnjenih sulfidnih ruda, kao piritita, cinkblende i ostalih ruda, kao i za obradu veštački izrađenih sulfidnih materija.

Gde pak obrađivani materijal nasuprot piritima ne sadrži isparljivi sumpor, destilaciona zona opisanog postupka se izostavlja.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje elementarnog sumpora iz fino usitnjenog materijala, koji sadrži metalni sulfid, naznačen time što se taj materijal u suspenziji u gasnoj atmosferi i u prisustvu dovoljnih količina ugljeničnog redukcionog sredstva prži, tako, da nastupa redukcija postalog sumpor-dioksida u elementarni sumpor.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što redukciono sredstvo imamo u takvoj količini, da poglavito ugljen-monoksid postaje kao ugljenično-kiseonično jedinjenje.

3. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se materijal sa ugljeničnim redukcionim sredstvom vodi u jednom a oksidišući gas — u cilju oksidisanja materijala — vodi u suprotnom smislu kroz peć za prženje, tako da obrazovani sumpordioksid biva redukovan redukcionim dejstvom i gasni reakcioni proizvodi odlaze iz komore onde gde ne postoji oksidišuća atmosfera.

4. Postupak po zahtevu 1 i 3. naznačen time, što se materijal sa metalnim sulfidom uvodi na najgornjem delu peći i odatle vodi na dole zajedno sa ugljeničnim redukcionim sredstvom dok se u donjem delu peći uvodi oksidišući gas u suprotnom toku prema gore, a odvođenje gasnih reakcionih proizvoda vrši između materijala,

oksidisućeg materijala i redukcionog sredstva u gornjem delu peći za prženje.

5. Postupak po zahtevu 4, naznačen time, što padanju materijala i redukcionog sredstva u peći za prženje ne stoji nikakva druga prepreka na putu sem struje oksidisućeg gasa.

6. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1—5, naznačen time, što materijal oksidira u jednoj zoni peći, a gasni proizvodi oksidacije — u cilju redukcije sumpordioksida iz tih gasova u elementarni sumpor — dovode se u dodir sa suspenzijom materijala i redukcionog sredstva i gasni proizvodi ove redukcije u drugoj zoni peći dovode se u dodir sa materijalom (u cilju destilisanja isparijivog sumpora iz gasova) i gasni proizvodi iz destilacione zone odvođe na jednom mestu peći gde vlada neoksidisuća atmosfera.

7. Postupak po zahtevu 6, naznačen time, što materijal oksidiše u donjem delu peći i dok se naizadi u suspenziji gasa, našta se pri tome postali gasni proizvodi šalju na više i pri tom dovode u dodir sa suspendiranim smešom iz materijala i redukcionog sredstva, pri čemu se sumpordioksid u tim gasovima redukuje u elementarni sumpor i što se pri ovoj redukciji postali proizvod uzima iz peći na mestu gde ima dovoljno mnogo redukcionih sredstava, da se ne bi stvorila oksidišuća atmosfera.

Ad patent broj 10378.

