

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (3)

Izdan 1 januara 1935.

PATENTNI SPIS BR. 11314

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Postupak za dobivanje sumpora ili sumporovodonika ili mešavina sumpor vodonika, sumpornog dioksida i sumpora, od materijala, koji sadrže sumpor.

Prijava od 27 septembra 1933.

Voži od 1 juna 1934.

Traženo pravo prvenstva od 3 oktobra 1932 (Nemačka).

Problem dobivanja elementarnog sumpora iz sulfidnih ruda, predmet je mnogobrojnih pronalazaka, koji svi ciljaju na to, da putem pečenja stvore mešavine gasova sumporovodonika i sumpornog dioksida, koji već pri niskim temperaturama reaguju jedan na drugi tako, da se stvara elementarni sumpor u vidu pare, pored vodene pare. Ako se sprovodi vodena para preko sulfida, onda nastaju sumporovodonik i odgovarajući metalni oksidi. Ta se reakcija može voditi na taj način, da se vodenoj pari dodaje toliko vazduha ili kiseonika, da se ne stvara čist sumporovodonik, nego mešavina od n. pr. 2 vol. sumporovodonika i 1 vol. sumpornog dioksida. Ta reakcija sa vodenom parom je skoro u svima slučajevima endotermna, pa i pri izgaranju jednog dela sumpora u sumporni dioksid nije dovoljna reakciona toplota, da bi se sproveo proces bez daljnog dodavanja toplote. Kod više poznatih postupaka, predlaže se stoga, da se potrebna toplota, za tehničko izvođenje procesa, dodaje u obliku uglja ili u obliku vrelih gasova, pa ipak nije do sada uspelo, da se ma jedan od do sada poznatih postupaka tehničkih i ekonomski izvede. Razlog za ovo leži u tome, što tehnički uređaji za izvođenje tih reakcija, nisu skoro ništa ili su u nedovoljnoj meri pravljani uzimajući u obzir neobično spor tok tih reakcija. Verovatno da treba razlog nedostataka tehničke aparature

tražiti u tome, što uslovi za povoljan tok reakcije nisu do sada bili poznati. Reakcija, koja ide neobično sporo, vrši se između sulfidne rude, gasovite vodene pare i gasovitog vazduha. Intezitet reakcije je stoga najveći u uređaju, koji u najkraćem vremenu ima najveće dejstvo površine. U sled toga je, osim tucanja rude u prah, preporučeno da se sloj rude, preko koga prelaze reakcioni gasovi, pokreće kao što je to n. pr. moguće u mehaničkim obrtnim cevnim pećima. U oba slučaja je samo ona površina sloja rude ta, koja stupa u reakciju sa donjim delom gasnog sloja, koji prelazi preko rude, t. j. mase rude, koje leže ispod površine i mase gasa, koje se nalaze iznad dodirne površine, ne uzimaju udela u reakciji. Da bi se postigla izvesna brzina reakcije, bilo bi potrebno, da se sprovode vrlo velike količine gasa preko rude. Ali one bi sa sobom odvele velike količine toplote, da ne bi reakcija mogla da ide sama od sebe i da bi reakcija i onda prestala, kada bi se dodavale i velike količine toplote n. pr. dodatkom uglja.

Taj nedostatak može se prema pronalasku otkloniti na taj način, što se za izvođenje postupka upotrebljuje jedna obrtna cevna peć, koja je u unutrašnjosti snabdevena obrtačima, koji na već poznati način, pri okrećanju peći dižu rudu u vis i puštaju je da polako u vidu vela pada

kroz gasni sloj. Obično poređenije između glatko ozidane i snabdevene sa obrtačima peći, dozvoljava uverenje o povećanju dejstva površine. Pretpostavljeno je, da se u jednoj obrtnoj peći sa glatkim zidom nalazi, raspodeljeno na celokupnu dužinu peći, 10 tona pirita količine zrna 0—6 mm. Prema analizi kroz sito, imaju tih 10 tona zrnaca celokupnu površinu od okruglo 40.000 m². Da bi se u jednoj obrtnoj cevnoj peći sa glatkim zidovima celokupna ta površina dovela jedanput u dodir sa prolazećim gasom, potrebno je pri jednom određenom broju obrtaja vreme od 4 sata. Kod obrtne cevne peći, snabdevene obrtačima, inače iste veličine kao glatka peć, i koja se obrće istom brzinom, dovodi se celokupna sadržina peći u toku od jednog minuta do padanja kroz gasni prostor. Količina toplote, koja se tako može osloboditi u jedinici vremena, neobično mnogo je veća.

Pošto je reakcija između vodene pare i sulfida endotermna, to se toplota i sredstvo za reakciju dodaju raspodeljeni u ta-koj meri, kako se reakcija ustali usled povećanja površine prouzrokovane obrtačima, pri čemu treba obratiti pažnju na to, da ta reakcija pri određenim temperaturama najbolje teče n. pr. kod pirita, kod oko 700°. Dakle prena pronalasku, treba sva reakciona sretstva naime, vodenu paru, vazduh i gorivo odgovarajući odmeriti. To se najbolje može izvesti u obrtnoj peći, koja je snabdevena po celoj svojoj dužini raspodeljenim, prolazećim kroz sloj materijala uvidima (dizama ili plamenicama) i usled toga je omogućeno dovodenje na celoj dužini i obimu peći podjednako raspodeljivih vrelih gasova, vodene pare i vazduha u istu koja je na oba kraja zaptivena da ne izlaze gasovi.

Iz ekonomskih razloga izbegava se kod ove reakcije upotreba vodene pare, koja potiče od veštačkog isparavanja vode, samo onda ne, ako je ta para jeftina ili besplatna. Uopšte upotrebljuje se samo vodena para koja se sama stvara u reakcionom prostoru izgaranjem gasova bogatih vodonikom n. pr. svetlećeg gasa, ili kokerajskog gasa, ili tečnih goriva poznate vrste. Potpuno je razumljivo, da prema datim prikama upotreba nekog drugog n. pr. električnog grejanja ili indirektnog grejanja jedne unutra ozidane obrtne cevne peći, takođe dozvoljava izvođenje postupka. Isto tako može se takvo grejanje upotrebiti za potpomaganje direktnog glavnog grejanja.

Prema pronalasku izvodi se postupak tako n. pr. primenjen na pirit, da se ruda sa ili bez dodatka materijala, koji sadrži čvrst ugljenik, sipa na gornjem čeonom kraju peći, dok se grejanje vrši u drugoj zoni n.

pr. najviše u srednjem većem delu sredine peći, a glavni deo kiseonika potrebnog za tok reakcije ulazi na donjem kraju peći, najviše u obliku vazduha, ili drugih gasova, koji sadrže kiseonik, i osim toga ulazi tu u datom slučaju i vodena para. Postupak se vrši na sledeći način:

Vrući gasovi slobodni od kiseonika, koji potiču iz srednje zone peći i izlaze u protivstruji rudi na gornjem kraju za sipanje, zagrevaju tako pirit, da jedan atom sumpora usled običnog zagrevanja sublimiše u prvoj zoni i ostavlja peć u gasovitom stanju zajedno sa otpadnim gasovima. Zaostali predgrejani gvozdeni sulfid stupa zatim u drugu (srednju) zonu peći, u kojoj vlada jedna atmosfera sastojeća se pretežno od vodene pare, gasova izgaranja i azota. Gvozdeno reducirajuća atmosfera. Gvozdeni sulfid stvara sa vodenom parom gvozdeni oksid i sumporvodoničnik, pri čemu se toplota nastala izgaranjem goriva delimično upotrebljuje za reakciju. U trećoj zoni, dakle u donjem delu peći, dolazi ruda, u kojoj još ima sumpora u živahan dodir sa predgrejanom vazduhom. Ovde se dakle vrši poznati proces oksidirajućeg pečenja. Predgrevanje vazduha vrši se na taj način, što se na donjem delu peći ruda ponovo zagrejana usled izgaranja sumpora, kratko pre izlaza iz peći, sipa pomoću obrtača preko ulazećeg svežeg vazduha. Tako se dobivaju na donjem delu peći šljaka slobodna od sumpora, a na gornjem delu peći gasovi, koji se sastoje od sumporog dioksida, potičućeg iz najdonje zone, sumporvodonika potičućeg iz srednje zone, sumpora potičućeg iz gornje zone, zatim azota iz izgarajućih gasova, jednog izvesnog suviška vodene pare i suviška neupotrebljenog vodonika, jer se pri reakciji za oksidaciju oslobođenog gvožđa upotrebljuje više kiseonika nego vodonika za stvaranje sumpora. Taj vodonik može se, po odvajanju sumpornih gasova i ugljenog dioksida iz otpadnih gasova peći, iskoristiti opet u procesu, ako se otpadni gasovi ponovo vraćaju u proces.

Kod metalnih sulfida, kod kojih sumpor pri običnom zagrevanju ne sublimiše, otpada sublimaciona zona. U svima slučajevima, može se proces voditi i tako, da se naposletku nameravano pretvaranje sumporvodonika i sumpornog dioksida u sumpornu paru i vodenu paru izvrši već u gornjem kraju peći, tako da se celokupni sumpor sulfida, ili bar veći deo istog, već na izlazu iz peći nalazi u obliku elementarnog sumpora. Stvaranje sumpora u samoj peći može se postignuti ugrađivanjem jedne kontaktne komore sa kontaktnim materijama poznatim

za tu reakciju. Da bi se u tom slučaju ruda mogla sipati u peć, upotrebljuju se poznati uređaji, koji rudu unose u plašt peći kroz otvore.

Postupak se može upotrebiti kako za dobivanje sumpora iz sulfidnih ruda, tako i za dobivanje istog iz sulfata, kao barijevog, kalcijevog, magnezijevog sulfata. Pri tome je probitačno da se dodaje jedna sadržini sulfata odgovarajuća količina redukcionih sredstava.

Naročito preimućstvo je, u slučaju da se dodaje materijal, koji sadrži ugljenik u čvrstom obliku, upotreba t.zv. grudekoks, polukoks ili drugih takvih goriva, koja već pri relativno niskoj temperaturi daju sa vodenom parom vodeni gas.

Iako je bez daljnjeg moguće, da se količine vodene pare, gasa za loženje i vazduha tako regulišu, da se stvara samo sumporvodoniak, ipak se preporučuje u većini slučajeva, da se upotrebi već unapred toliki suvišak vazduha ili kiseonika, da bi se po mogućstvu dobila jedna mešavina sumporvodonika i sumporaste kiseline, koja bez daljnjeg daje sumpor, t.zv. mešavina gasa od 2 vol. sumporvodonika i 1 vol. sumpornog dioksida.

Ukoliko se pretvaranje sadržine sumporvodonika i sumpornog dioksida u gasovima nije izvršilo u samoj peći, vrši se isto u jednom naročitom uređaju, poznate vrste, izvan peći. Gasovi oslobođeni od sumpora prečišćavaju se zatim od ugljene kiseline i mogu se, kao što je već napomenuto da bi se iskoristila njihova sadržina vodonika, vraćati natrag u peć. Mesto toga, mogu se upotrebiti drugi gasovi n. pr. vodeni gas za snabdevanje ukupno potrebnim vodonikom, ili jednim delom istog.

U nacrtu je predstavljen jedan primer peći, koji se preimućstveno upotrebljuje za izvođenje postupka.

Kod E unosi se materijal u obrtnu cevnu peć A, a kod K na drugom kraju peći iznosi se materijal, oslobođen od sumpora. Za loženje se ili gorivo u čvrstom stanju u početku meša sa materijalom, ili se dovodi u tečnom ili gasnom obliku kroz cevne vod R¹ i dize D. V predstavlja glavu za raspodeljeni po celoj peći. Potrebni vazduh za igaranje ulazi iz cevnog sprovoda R³ kroz dize L¹, a vodena para kroz sprovod R¹ i dize D. V predstavlja glavu za raspodelu pri dovodu gasova za izgaranje, vazduha i vodene pare. Stvarni vazduh za pečenje uvodi se tek na poslednjem kraju peći kroz dize L². Gasovi se odvođe kod G. V su obrtači, koji se upotrebljuju za raspodelu materijala u peći u obliku vrela, a S su prsteni za nagomilavanje, pomoću kojih se regulišu kretanje materijala.

Primer 1:

U jednu iznutra loženu, sa dizama snabdevenu obrtnu cevnu peć dodavano je neprekidno za vreme od 24 sata 6 tona mlevenog pirita sa 48% S i 50% Fe. U prvoj trećini peći, računajući od kraja za punjenje, izašlo je 1100 kg. sumpora u gasovitom elementarnom stanju, pomešano sa odlazećim reakcionim gasovima. Materijal delimično oslobođen od sumpora sa 36–37% S grejan je u t.zv. zoni za grejanje peći na temperaturama između 700^o i 900^o. U toj zoni je ruda dalje oslobođena od sumpora, dejstvom vodonika potičućeg iz izgorelih ogrevnih gasova i protivstrujeće vodene pare, dolazeće sa kraja peći, a stvaranjem sumpornog vodonika. Uređenje diža tako je izvršeno, da je samo jedan deo diza služio za loženje. Kroz drugi deo diza propušan je gas bez dodatka vazduha u svrhu održavanja reducirajuće atmosfere u zoni ogrevanja. Kao izvor gasa služio je vodeni gas sa 45–50% vodonika i samo 5% azota. U poslednjem delu obrtne cevi uvedena je u protivstruji rudi oslobođenoj od sumpora jedna mešavina vazduha i vodene pare u takvom iznosu najmanje 1/5 atmosfere. U tom poslednjem delu obrtne cevi vršeno je dakle isterivanje poslednje količine sumpora iz rude izgaranjem u SO₂ pomoću kiseonika iz vazduha. Dodavanje količine vazduha je tako odmereno, da se u krajnjem gasu izlazećem iz obrtne cevi posle kondenzacije elementarnog sumpora i suviše vodene pare nalazila mešavina sumporvodonika i sumpornog dioksida u odnosu 2:1. Ta gasna mešavina, pretvorena je na poznati način u sumpor. Težina celokupnog sumpora dobivenog u elementarnom obliku iznosila je 2.44 tone, t.j. 85% od unesenog sumpora u obliku pirita. Sljaka je sadržala još 0.3% S, a gvožđe se nalazilo uglavnom u obliku ferioksida.

Primer 2:

Postupak je na analogni način primenjen za oslobađanje anhidrita od sumpora. Bio je prerađivan najfinije mleveni anhidrit sa 23% S, kome je dodato oko 20% uglja. U stvarnoj ogrevnoj zoni obrtne cevi bilo je dodavanje gasa pomoću diza tako regulisano, da su odlazni gasovi pri najmanjoj temperaturi u ogrevnoj zoni 900^o imali u sebi pored sumporvodonika i ugljene kiseline veće količine ugljenog oksida i vodonika. Gas, koji je služio za loženje iredukciju, bio je vodeni gas sa 45–50% vodonika i 5% azota. Gas, koji je sadržavao sumporvodoniak prerađen je prema poznatim metodama u sumpor. Anhidrit je oslobođen od sumpora do sadržine od 0.5% S.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za neprekidno dobivanje sumpora odn. i sumporvodonika ili mešavina

sumporvodonika, sumpornog dioksida i sumpora iz materijala, koji sadrži sumpor, kao n. pr. sulfida ili sulfata, sa ili bez dodavanja materijala, koji sadrži ugljenik, u čvrstom, tečnom ili gasovitom obliku, obrađivanjem pomoću vodene pare, u datom slučaju pomoću vodene pare i vazduha, u unutrašnjosti zagrevane obrtne cevne peći, naznačen time, što se vodena para i za dobivanje toplote potreban materijal za loženje, kao i vazduh za sagorevanje unose u peć u onom mestu, koje leži kod kraja peći za unošenje materijala i koje deluje kao zona za predgrevanje, a u datom slučaju i kao zona za destilaciju sumpora, i što se vazduh za pečenje unosi u peć kod izlaznog kraja, pri čemu su gasovi u unutrašnjosti peći vođeni u protivpravcu prema materijalu za razlaganje.

2.) Način izvođenja postupka prema zahtevu 1, naznačen time, što se materijal za vreme prolaza kroz peć sprovodi raspodeljen pomoću ugrađenih obrtača kroz gasni prostor peći.

3.) Način izvođenja postupka prema zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se pokretanje materijala unapred kroz peć reguliše pomoću prstenova za nagomilavanje.

4.) Postupak prema zahtevu 1-3, naznačen time, što se toplota, koja se dodaje proizvodi izgaranjem gasova, što je moguće bogatijem vodonikom i što usled toga nastala vodena para služi za stvaranje sumporvodonika.

5.) Postupak prema zahtevu 1-3, naznačen time, što se dodatna toplota proizvodi potpuno ili delimično pomoću električnog unutarnjeg grejanja.

6.) Postupak prema zahtevu 1-5, naznačen time, što će se izraditi mešavina

sumporvodonika i sumpornog dioksida u međusobnom odnosu volumena od 2:1.

7.) Postupak prema zahtevu 1-6, naznačen time, što će se preimućstveno izraditi samo sumporvodonik.

8.) Postupak prema zahtevu 1-7, naznačen time, što se upotrebljava suvišna količina redukujućih gasova, da bi se u izlaznim gasovima nalazile još alikvotne količine reduciraćujih gasova, naročito vodonika.

9.) Postupak prema zahtevu 1-8, naznačen time, što se vodonik potreban za stvaranje sumporvodonika potpuno ili delimično dobavlja vraćanjem otpadnih gasova, koji sadrže vodonik, pošto su ti gasovi izvan peći oslobođeni od sumpornih gasova, ili uvođenjem drugih gasova, koji sadrže vodonik.

10.) Postupak prema zahtevu 1-9, naznačen time, što se u svrhu nagomilavanja vodonika u krajnim gasovima odstranjuje ugljena kiselina iz gasova.

11.) Postupak prema zahtevu 1-10, naznačen time, što se pretvaranje sumporvodonika i sumpornog dioksida u sumpor i vodenu paru vrši u unutrašnjosti obrtne cevne peći.

12.) Postupak prema zahtevu 1-11, naznačen time, što je u obrtnoj cevnoj peći, na kraju gde izlazi gas, uzidana jedna kontakt-komora, koja povoljno utiče na reakciju između sumporvodonika i sumpornog dioksida.

13.) Postupak prema zahtevu 1-12, naznačen time, što se punjenje rude iza kontaktne komore vrši sa pogodnim dovodnim napravama, kroz jedan ili više otvora na plaštu peći.



