

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningssskrift nr. 121036

Int. Cl. C 01 b 17/06 Kl. 12i-17/06

Patentsøknad nr. 637/68 Inngitt 20.II 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 23.VIII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 11.I 1971

Prioritet begjært fra: 22.II-67 Finland,
nr. 530/67

OUTOKUMPU Oy,
Töölönkatu 4, Helsinki 10, Finland.

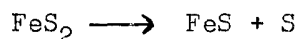
Oppfinnere: Petri Baldur Bryk, Puistokatu 9 B, Helsinki 14,
Jorma Bruno Honkasalo, Mansikkatie 2, Westend,
Rolf Einar Malmström, Pohjoispuisto 3 C 39, Pori,
Simo Antero Iivari Mäkipirtti, Nakkila,
Olavi August Aaltonen, Pohjoiskauppatori 1 A, Pori,
Esko Olavi Nermes, Pikiruukintie 2, Kokkola og
Heikki Tanner, Kansakoulukatu 20, Kokkola, Finland.

Fullmektig: A/S Bryns Patentkontor Harald Bryn.

Fremgangsmåte for fremstilling av elementært
svovel fra pyritt eller pyrittkonsentrater.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av elementært svovel ved en høy temperatur-reaksjon mellom findelt pyritt eller pyrittkonsentrater, brennstoff og oksygenholdig gass hvori slike materialer er dispersert eller suspendert.

Det er kjent en rekke fremgangsmåter for fremstilling av elementært svovel fra pyritt ved termisk dekomponering etter reaksjonen:



Når temperaturen blir tilstrekkelig høy, vil gassformet pyrittisk svovel bli frigjort og kan bli oppsamlet separat fra jern-

sulfidet, som teoretisk inneholder ca. halvparten av det pyrittiske svovel.

Ifølge en tidligere kjent fremgangsmåte, blir pyritt (FeS_2) oppvarmet i en digel, men pyrittens dårlige varmeledningsevne gir dårlige resultater samtidig som brennstoff-forbruket er høyt.

I en annen tidligere kjent fremgangsmåte blir et fast pyritt-sjikt oppvarmet i en sylinderformet ovn ved hjelp av varm oksygenfri gass som presses igjennom pyrittsjiktet, hvorefter det frigjorte svovel innvinnes fra gassene. De varme gassene fremstilles ved å brenne et egnet brennstoff i et forbrenningskammer utenfor ovnen.

I disse fremgangsmåter er det nødvendig å unngå temperaturer som skaper smeltede faser, ettersom dette forårsaker sintring som gjør hele driften vanskelig.

Finsk patent nr. 32 465 angår en fremgangsmåte ved hvilken finmalt pyritt-konsentrat blir behandlet med ikke-oksygerende gasser ved høye temperaturer i et sylinderformet kammer, slik at det fremstilte jernsulfid smelter. En slik fremgangsmåte er også beskrevet i US patent nr. 3 306 708. Det vesentlige trekk ved slike tidligere kjente fremgangsmåter er at den oksygenfrie oppvarmningsgass fremstilles ved å brenne et egnet brennstoff utenfor det kammer i hvilket pyritten blir behandlet.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av elementært svovel fra pyritt eller pyrittkonsentrater med termisk dekomponering, hvorved nevnte materialer tilføres i findelt form til den øvre del av et sjaktformet reaksjonskammer, brensel og oksygenholdig gass tilføres til øvre del av nevnte kammer for derved å danne en suspensjon av nevnte materiale i brensel-gassblandingen, temperaturen i reaksjonskammeret holdes på mellom 1100° og 1600°C , suspensjonens strømningsretning forandres slik at partikler i smeltet tilstand treffer et smeltebad av slike partikler på bunnen av reaksjonskammeret, og de gassformige produkter fjernes for etterfølgende svovelutskillelse, kjennetegnet ved at brenselets oksydasjon og den termiske dekomponering av nevnte materiale til smeltet FeS og svovelholdig gass, foretas samtidig i samme reaksjonskammer.

Ved fremgangsmåten forblir ca. halvparten av det pyrittiske svovel i det smeltede jernsulfid mens resten forlater sjaktovnen i form av svoveldamper. Mengden elementært svovel kan økes ved å an-

vende visse kjemiske reaksjoner som under de anvendte betingelser gjør det mulig å oppnå en del av svovelet i det smeltede jernsulfid i form av elementært svovel uten at dette påvirker egenskapene for det smeltede jernsulfid.

Tidligere måtte brennstoffet brennes sammen med luft i et separat forbrenningskammer utenfor reaksjonskammeret for derved å få fremstilt den nødvendige oksygenfrie gass. Dette er ikke nødvendig i foreliggende fremgangsmåte, hvor det anvendte brennstoff, som kan være findelt kull eller koks, flytende eller gassformet brennstoff, reagerer med oksygen inne i reaksjonskammeret. Til tross for dette har man ikke kunnet observere at det skjer en forurensning av svovelet med sot på grunn av en dekomponering av hydrokarbonene i brennstoffet.

I tidligere fremgangsmåter måtte de oksygenfrie oppvarmingsgasser tennes i et nøytralt miljø under nøyaktig regulerte betingelser for å sikre at forbrenningen ikke fant sted på den reduserende side eller i det sotfrembringende område. Hvis dette skulle opptre, ville soten forbli ureagert og gjøre at karboninnholdet i det elementære svovel steg over de tillatte grenser.

Det er også anbefalelsesverdig å øke oksygeninnholdet i brennstoffet, idet man da oppnår den fordel at noe av svovelet i jernsulfidet vil bli oksygert til svoveldioksyd. Dette vil sammen med svovel og svovelholdige gasser bli skilt fra den gjenværende smeltede blanding av jernsulfid og jernoksyd. Den ovennevnte gassblanding kan så tilføres ytterligere brennstoff som reduserer svoveldioksydet, hvorved man får fremstilt en større mengde elementært svovel.

Den vedlagte tegning viser skjematisk en sjaktovn I for utførelse av fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse. Övre del av ovnen består av et reaksjonskammer II som i övre ende tilføres (gjennom egnet tilførselsanordning vist skjematisk ved III) oksygenholdig gass som luft, findelt pyritt eller pyrittkonsentrater samt brennstoff. Partiklene av pyritt eller pyrittkonsentrater disperseres i gassene og blir i alt vesentlig jevnt fordelt utover ovnens horisontale tverrsnittsareal og kan selvfølgelig tilføres ovnen med den ønskede hastighet.

Forbrenningskammeret i ovn I holdes på en temperatur varierende fra 1100° til 1600°C ved at det skjer en forbrenning av brennstoffet inne i ovnen. Gassene sammen med findelt pyritt eller pyrittkonsentrat føres så nedover i ovnen, som må være tilstrekkelig høy til at pyritten eller pyrittkonsentratet dekomponerer og de gjenværende

FeS-partikler smelter. Ved punkt 5 i den nedre del av sjakt II, presses gassene inn i den horisontale del VI, mens smeltede eller faste partikler vil synke til bunns i den horisontale del av ovnen hvor de vil danne et smeltebad med et nedre lag VIII og et øvre lag VII.

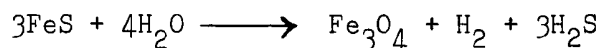
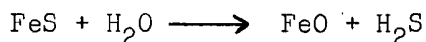
Ved den bortre ende av del VI stiger gassene opp gjennom en vertikal sjakt IV. Ved den øvre ende av denne sjakt blir så gassene igjen ført horisontalt ut til vanlige avkjølings- og svovelinnvinningsapparater (ikke vist).

Smeltebadet på bunnen av ovnen dannes av smeltet jernsulfid (FeS) (lavere lag VIII) og av og til et slag (øvre lag VII). Den smeltede jernsulfidmatte fjernes fra ovnen og omdannes til granulater med passende størrelse for videre behandling.

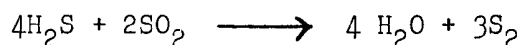
En spesiell fordel ved foreliggende oppfinnelse er at man i samme sjaktformede reaksjonskammer både kan dispersere pyritten samtidig som man utvikler den varme som er nødvendig, f.eks. ved å brenne kull i en oksygenholdig gass. I tidligere kjente fremgangsmåter var dette ikke mulig.

Som et resultat av dette kan brennstoffmengden reguleres meget nøyaktig alt etter varmebehovet, og mengden av oksygenholdige gasser kan reguleres for å sikre at når gassene forlater kammeret, så er alt oksygen bundet til brennstoffet, pyritten er blitt termalt dekomponert, blandingen av jernsulfid og jernoksyd er i smeltet tilstand, og det frigjorte svovel følger de gasser som forlater reaksjonskammeret.

Hvis man anvender hydrogenholdig drivstoff, eller hvis vanndamp er tilstede i de anvendte gasser, så vil vanndampen reagere med FeS ifølge et av de to følgende reaksjonsskjemaer:



Ved de temperaturer som foreligger under de anvendte betingelser, så er det mest sannsynlig at førstnevnte reaksjon skjer. Reaksjonsgassene vil i dette tilfelle innbefatte hydrogensulfid, som så kan omdannes til elementært svovel ved hjelp av SO_2 ved dette reaksjonsskjema:



På denne måten kan man få fremstilt mer elementært svovel

enn det som er vanlig ved termisk dekomponering av pyritt.

Reaksjonen mellom vanddamp og smeltet jernsulfid gir FeO , som under de anvendte betingelser blir oppløst i FeS til en smelte med et lavere smeltepunkt enn ren FeS .

Svoveldioksyd i den gassblanding som kommer inn i utblåsningskammer IX, kan så reduseres ved at kammer IX tilføres brennstoff ved punkt X, eller dette kan tilføres i den lavere del av reaksjonskammer II.

Eksempel 1

Kull som brensel

Forsøket ble utført i en flammesmeltningsovn bestående av et reaksjonskammer med en indre diameter på 1.2 meter og en høyde på 5.2 meter, samt en settimentasjonsdel 5.2 meter lang, 1.2 meter bred og 1 meter høy.

Forsøksmaterialet var et pyrittkonsentrat bestående av 45% jern, 51% svovel og 2% silisiumdioksyd. Som brensel anvendt vanlig kullpulver inneholdende ca. 13% aske og fra 1 - 2% fuktighet. Pyrittkonsentratet og kullpulveret ble fra separate føretraktere ved hjelp av føreskruer ført inn i en vanlig blandeskrue, fra hvilken blandingen ble ført gjennom forbrenningskammeret og inn i øvre del av reaksjonssjakten. For å forbrenne kullet, ble luft forvarmet til ca. 500°C ført inn i forbrenningskammeret i en mengde tilsvarende ca. 4% over den teoretiske mengde, dvs. ca. 7.5 Nm^3 luft/1 kg kull. Pyrittkonsentratet ble tilført i en mengde tilsvarende 500 kg per time i hele forsøket, som varte i flere dager. For å oppnå den gass-sammensetning som tilsvarer storskaladrift i dette forsøksanlegget, hvor varmetapene er høye i forhold til de mengder som tilføres, ble fast, elementært svovel i en mengde tilsvarende 200 kg per time tilført den øvre del av reaksjonskammeret. Kullstøvforbruket var 225 kg per time mens luftforbruket var $1710 \text{ Nm}^3/\text{time}$.

De videre mengder som ble fremstilt hver time var 310 kg FeS matte, 32 kg slagg samt 58 kg støv som ble ført ut av ovnen. Matten inneholdt 64.8% jern, 29.5% svovel og 0.4% silisiumdioksyd, slagget 15% jern, 0.2% svovel og 33.4% silisiumdioksyd mens støvet inneholdt 38% jern, 25% svovel og 13% silisiumdioksyd. Ovnsgassene som hadde en temperatur på ca. 1250°C , ble ført gjennom en varmeveksler, et elektrostatiske utfellingskammer samt en svovel kondensasjonskoker, slik dette er beskrevet i det ovennevnte US patent nr. 3306 708. Det fremstilte svovel hadde en ren, klar gulfarge, og dens askeinnhold var bare 0.07%. I ovnsgassen som forlot ovnen ved en temperatur på

1250°C, var volumet av reduserende komponenter som H_2 , H_2S , CO , COS og CS_2 , det dobbelte av volumet for svoveldioksyd. En kromatografisk analyse på tørrgassen ga som resultat $H_2 = 0.9$, $H_2S = 0.6$, $COS = 0.2$, $CS_2 = 0.05$, $CO = 4.9$ og $SO_2 = 3.3$, alt angitt i volumprosent. Ca. 100 Nm³/time av gassene fra det elektrostatiske utfellingskammer ble ført inn i et tidligere beskrevet to-trinns katalysatorsystem, og gassene fra dette system inneholdt totalt fra 1 - 1.5% svovel i forskjellige svovelforbindelser.

Eksempel 2

Butangass som brensel.

Forsøksbetingelsene var de samme som angitt i eksempel 1, bortsett fra at man anvendte butangass som brensel. 500 kg per time pyrittkonsentrat og 220 kg per time elementært svovel ble ført inn i en vanlig spredder, som også ble tilført 250 Nm³ dispersjonsluft per time. To butanbrennere ble plassert i den øvre del av reaksjons-sjakten, symmetrisk i forhold til spredderen. I middel ble det anvendt 186 kg butan per time, mens luftmengden var 2300 Nm³ per time, som er ca. 4% over den teoretiske forbrenningsmengde. Luften var kald og ble delt slik at 1025 Nm³ per time gikk til hver brenner mens 250 Nm³ per time gikk til spredderen.

Pyrittkonsentratet inneholdt 45.3% jern, 50.6% svovel og 1.2% silisiumdioksyd. Per time fikk man fremstilt ca. 320 kg FeS matte, 11 kg slag og 25 kg støv. Matten inneholdt 64.5% jern, 29.9% svovel og 0.2% silisiumdioksyd, mens slagget inneholdt 17% jern, 0.2% svovel og 36% silisiumdioksyd. En mildere analyse av støvet ga 41% jern, 30% svovel og 6.7% silisiumdioksyd. Gassene hadde en temperatur på ca. 1250°C idet de forlot ovnen. De ble så ført gjennom en varmeveksler, et elektrostatisk utfellingskammer og en svovelskondensasjonskoker slik det er angitt i eksempel 1. Ovns-gassene hadde en sammensetning tilsvarende $H_2 = 1.9$, $H_2S = 0.8$, $COS = 0.1$, $CS_2 = 0.0$, $CO = 3.4$ og $SO_2 = 3.1$, alle tall angitt som volumprosent. Det fremstilte svovel var rent.

Eksempel 3

Forsøkene ble utført i en flammesmeltningsovn av samme type som angitt i de tidligere eksempler.

De angitte tall er tatt direkte fra et materialbalanse-forsøk som ble utført med anlegget. Som brensel for smeltingen og reduksjonen ble det anvendt butangass. Reduksjonen av gassene ble utført i den nedre del av reaksjonskammeret.

For bedre å illustrere drift ved oksyderende betingelser, så er det også fra eksempel 2 tatt med et forsök ved mer nöytrale driftsbetingelser. Dette er angitt i tabellene I og II, som gir et eksempel på foreliggende oppfinnelse.

Fra materialbalansene kan man f.eks. se, at når man anvender denne type oksyderende drift, så oppnår man en langt mindre svovelmengde i matten med mindre mengde brensel, enn ved nöytrale betingelser (eksemplene 1 og 2) (23.9% svovel sammenlignet med 31.5% svovel), således at man får fremstilt ca. 55.4 kg mer svovel per metrisk tonn konsentrat som tilføres ovnen, enn ved de driftsbetingelser som er angitt ifölge eksemplene 1 og 2.

Tabell I

Materialbalanse av den faste og smeltede fase

Materialbalanse bemerkninger	Nøytraldrift					Oksyderende drift						
	Menge kg/time	Materialmengder - kg/time				Menge kg/time	Materialmengder - kg/time					
		Fe	S	O	SiO ₂		Fe	S	O	SiO ₂		
											Δ	
I												
konsentrat	500.0	223.5	253.0	-	6.5	17.0	550.0	223.5	253.0	-	6.5	17.0
svovel	275.0	-	274.9	-	-	0.1	206.4	-	206.4	-	-	0.1
tilsammen	775.0	223.5	527.9	-	6.5	17.1	706.4	223.5	459.4	-	6.5	17.1
Ut												
matte	340.0	215.9	107.1	11.2	1.6	4.2	332.6	215.5	79.4	28.8	2.6	6.3
slagg	10.0	1.9	0.1	0.5	4.5	3.0	14.7	3.0	0.1	0.9	3.4	7.3
aske	12.9	5.8	4.4	-	0.4	2.3	12.4	5.0	4.1	-	0.5	2.8
tilsammen	362.9	223.6	111.6	11.7	6.5	9.5	359.7	223.5	83.6	29.7	6.5	16.4
Differanse	-	-	416.3	-11.7	-		-	-	375.8	-29.7	-	
Analyse av komponentene - vektprosent												
		Fe	S	O	SiO ₂	Δ	Fe	S	O	SiO ₂	Δ	
Konsentrat		44.70	50.60	-	1.30	3.40	44.70	50.60	-	1.30	3.40	
Svovel		-	99.98	-	-	0.02	-	99.98	-	-	-	
Matte		63.50	31.50	3.30	0.48	1.22	64.78	23.88	8.65	0.78	1.91	
Slagg		18.15	0.60	5.17	43.56	32.52	20.40	0.85	5.99	23.25	49.51	
Aske		44.75	34.16	-	3.19	17.90	40.27	32.85	-	3.86	23.03	

121036Tabell II

Materialbalanse av gassfase

Material- balanse og analyse be- merkninger	Kvalitet	Nøytral- drift	Oksyderende drift	
			Før reduk- sjon	Etter re- duksjon
Anvendt brensel				
Smeltning	kg/time	195.0	129.2	129.2
Ytterligere reduksjon	kg/time	-	-	46.6
Material- 1) balanse				
S	kg/time	416.4	375.7	375.7
C	"	161.4	107.0	145.5
H	"	35.8	24.1	32.2
O	"	713.8	643.0	643.0
N	"	2333.5	2163.3	2163.3
Gassfase:				
Volum	Nm ³ /time	2736	2400	2512
Po ₂ x 10 ¹⁰	atm.	3.51	9.65	3.84
Ps ₂ x 10 ²	atm.	3.35	2.13	3.29
R/2SO ₂ 2)	-	1.002	0.224	1.001
Tørr analyse:				
SO ₂	vol. %	3.36	7.11	3.30
H ₂ S	"	1.19	0.46	1.15
COS	"	0.10	0.04	0.10
H ₂	"	1.93	0.94	1.89
CO	"	3.52	1.74	3.46
CO ₂	"	9.36	7.68	9.15
N ₂	"	80.53	82.03	80.95
Temperatur på ovnsgass °C				
		1250	1250	1250

1) Denne materialbalanse viser mengden av forskjellige elementer i forskjellige forbindelser i gassfasen (f.eks. den totale karbonmengde som er bundet i komponentene COS, CO og CO₂).

2) R = (H₂ + H₂S + CO + COS), volprosent

SO₂ = SO₂, vol.prosent.

P a t e n t k r a v .

Frengangsmåte for fremstilling av elementært svovel fra pyritt eller pyrittkonsentrater med termisk dekomponering, hvorved nevnte materialer tilføres i findelt form til den øvre del av et sjaktformet reaksjonskammer, brensel og oksygenholdig gass tilføres til øvre del av nevnte kammer for derved å danne en suspensjon av nevnte materiale i brensel-gassblandingen, temperaturen i reaksjonskammeret holdes på mellom 1100° og 1600°C , suspensjonens strømningsretning forandres slik at partikler i smeltet tilstand treffer et smeltebad av slike partikler på bunnen av reaksjonskammeret, og de gassformige produkter fjernes for etterfølgende svovelutskillelse, k a r a k t e r i s e r t v e d at brenselets oksydasjon og den termiske dekomponering av nevnte materiale til smeltet FeS og svovelholdig gass, foretas samtidig i samme reaksjonskammer.

Anførte publikasjoner:

Svensk patent nr. 85.181

Tysk utl. skrift nr. 1.205.503

121036

