

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

54622

Patent dodatkowy
do patentu: _____

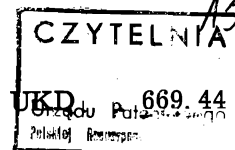
Kl. 40 a, 13/06

Zgłoszono: 27. V. 1964 (P 104 680)

Pierwszeństwo: 06. VI. 1963 Wielka Brytania

MKP C 22 b

Opublikowano: 5. II. 1968



Współtwórcy wynalazku: John Harvey Richards, John Fridrick Castle

Właściciel patentu: Metallurgical Processes Limited Nassau Wyspy Bahama The National Smelting Company Limited, Londyn (Wielka Brytania), Metallurgical Development Company, Nassau Wyspy Bahama

Sposób wprowadzania siarki do roztopionego metalu oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wprowadzania siarki do roztopionego metalu, a w szczególności, (lecz nie wyłącznie) dotyczy sposobu wprowadzania siarki do roztopionego ołowiu. Siarkę wprowadza się do roztopionego ołowiu w celu utworzenia siarczków lub warstwy pośredniej z innymi metalami, znajdującymi się w ołowiu, jako zanieczyszczenia, szczególnie siarczków miedzi.

Sposób według wynalazku stosuje się do wprowadzenia siarki pod powierzchnię ołowiu lub przynajmniej pod powierzchnię już wytworzonej warstwy pośredniej; umożliwia on uniknięcie lub zmniejszenie do minimum strat siarki z powierzchni metalu w postaci pary siarki lub dwutlenku siarki.

Proponowano już sposób i urządzenie do usuwania miedzi (i siarki oraz arsenu) z ołowiu, w którym ołów zawierający miedź wprowadza się do zbiornika z ołowiem przez warstwę pośrednią znajdującą się na powierzchni ołowiu; następnie dodaje się siarkę do ołowiu tak, aby utworzyła się warstwa pośrednia, którą od czasu do czasu usuwa się. Według znanych sposobów dążono do usunięcia pozostałych śladów miedzi z ołowiu (wraz z arsenem jako arsenku miedzi) przez silne ochładzanie dolnych części ścian naczyń od czasu do czasu tak, aby ołów w stanie stałym wytwarzał narosty na tych dolnych częściach i aby wychwytywał w sposób fizyczny miedź i arsenek miedzi. Gdy narosty ze stałego

2

ołowiu roztopia się wtedy miedź i arsenek miedzi unoszą się w górę poprzez ołów i łączą się z warstwą pośrednią. Tymczasem, zasadniczo czysty ołów można usuwać w sposób ciągły z dna zbiornika.

Zagadnienie wprowadzania siarki w postaci pierwiastka pod powierzchnię roztopionego ołowiu nastręcza wiele trudności. Siarka ciekła jest bardzo lepka w zakresie temperatur 160—280°C, a liczne usiłowania wprowadzenia jej za pomocą przesuwanej rury do roztopionego ołowiu nie powiodły się z następujących przyczyn: bardzo dużej lepkości siarki w zakresie temperatur 160—280°C co powoduje zatkanie w rurze oraz powstawanie warstwy stałego siarczku ołowiu, która zatyka koniec rury.

Wynalazek dotyczy sposobu wprowadzania siarki do roztopionego metalu. W sposobie tym roztopioną siarkę o temperaturze poniżej zakresu lepkości wprowadza się do zbiornika otwartego ku powierzchni metalu i zamkniętego przez tę powierzchnię metalu, przy czym zbiornik utrzymuje się w takiej temperaturze, aby wprowadzana siarka wyparowywała i aby metal mógł łatwo ją wchłoniąć.

Zwykle roztopionym metalem jest ołów. Jeżeli na jego powierzchni znajduje się warstwa pośrednia, to zbiornik może być zamknięty przez powierzchnię warstwy pośredniej i może wcale

nie zanurzać się w ołowiu. Zależy to oczywiście od grubości warstwy pośredniej.

Najlepiej jest, gdy w sposobie według wynalazku utrzymuje się masę roztopionej siarki w temperaturze poniżej jej zakresu lepkości i wprowadza się ją w ciągły obieg, z którego roztopioną siarkę wprowadza się do zbiornika bądź w sposób ciągły, bądź okresowo, pod warunkiem, że w tym drugim przypadku jednorazowo nie wprowadza się zbyt dużo siarki, gdyż spowodowałoby to wydzielenie się pęcherzyków pary siarki z końca rury.

W sposobie według wynalazku siarka nie przechodzi przez zakres jej lepkości w dowolnym miejscu przewodu, a ponadto, reakcja pary siarki z gorącym ołowiem jest dostatecznie egzotermiczna tak, aby mógł się wytworzyć siarczek ołowiu w stanie ciekłym przez co eliminuje się trudności, wynikające z tworzenia się stałych materiałów, które powodowałyby zatkanie zbiornika do odparowywania.

Krażenie roztopionej siarki w stałej temperaturze przez zawór dawkujący umożliwia utrzymanie zaworu w stanie wolnym od zatknięć, spowodowanych skrzepnięciem siarki lub tworzeniem się cieczy lepkiej wewnątrz obiegu. Stałych cząstek zatykających otwór zbiornika można nie dopuścić do zaworu zupełnie prosto przez kilkakrotne wkręcanie i wykręcanie iglicy zaworu.

Wynalazek jest szczególnie korzystny do usuwania miedzi z roztopionego ołowiu zawierającego miedź, w tej postaci wynalazku wprowadza się siarkę do roztopionego ołowiu sposobem opisanym powyżej tak, że wprowadzona siarka wchodzi w reakcję chemiczną z warstwą miedzi i tworzy kamień miedziowy.

Sposób według wynalazku można przeprowadzać w kombinacji ze sposobem stałego usuwania piany z miedzi z powierzchni kąpieli przedstawionym powyżej. Niżej podany jest przykład wykonywania sposobu razem ze sposobem usuwania piany z miedzi z powierzchni kąpieli.

Wynalazek obejmuje również urządzenie do stosowania tego sposobu. Zastosowany aparat stanowi dalszą cechę tego wynalazku. Służy on do wprowadzenia siarki do roztopionego metalu. Urządzenie składa się ze zbiornika do przetrzymywania roztopionej siarki w temperaturze poniżej zakresu jej lepkości; z pompy do wypompowywania roztopionej siarki ze zbiornika do przewodu krążenia, który opróżnia się z powrotem do zbiornika; z zaworu w przewodzie krążenia, który otwiera się dla wypuszczenia roztopionej siarki i ze zbiornika połączonego z zaworem, wewnątrz którego roztopiona siarka wypuszczona przez zawór może parować.

Każdy zawór w przewodzie krążenia w czasie używania utrzymywany jest w stałej z góry ustalonej temperaturze, dzięki krążeniu roztopionej siarki przez ten zawór.

Urządzenie ograniczające można umieścić w kierunku strumienia od zaworu w przewodzie krążenia, aby utrzymywać ciśnienie w przewodzie krążenia i ulepszyć wprowadzenie siarki do zbiornika, gdy zawór otwiera się i zamyka. Często jednak

wystarczy do tego celu dławik na przewodzie krążenia.

Wygodną postacią zbiornika jest pionowa rura zamknięta u góry. W urządzeniu taka rura ma u góry zawór do wypuszczania siarki i przechodzi ona przez pokrywę zamkniętego naczynia do przetrzymywania roztopionego metalu tak, że gdy naczynie jest napełnione roztopionym ołowiem, wtedy otwarty koniec rury zanurza się pod powierzchnię ołowiu.

Wynalazek jest opisany z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie w widoku z góry, a fig. 2 — przekrój zbiornika do odparowywania umieszczonego w zbiorniku zawierającym roztopiony ołów.

Pewną ilość siarki w postaci pierwiastka roztopia się początkowo w kotle, nie przedstawionym na rysunku, i w razie potrzeby, wprowadza się ją lub wlewa do zbiornika 1, zaopatrzonego w ciepłą izolację 2 dookoła swej zewnętrznej powierzchni. Wewnętrzny kocioł lub zbiornik ściekowy 3 ma zewnętrzny element grzejny 3a, dzięki któremu można termostatycznie regulować temperaturę siarki. Do ściekowego zbiornika 3 zanurzona jest pompa 4, której koło pasowe 4a napędzane jest za pomocą elektrycznego silnika 5, przymocowanego do wspornika 6 umieszczonego na zbiorniku 1.

Pompa 4 doprowadza roztopioną siarkę przez przewód 7, do zaworu iglicowego 8, a następnie przewodem powrotnym 7a i przez regulujący ciśnienie zawór 7b wraca do zbiornika 3, aby być podnoszoną ponownie przez pompę.

Zawór iglicowy 8 zamocowany w górze zbiornika cylindrycznego 9, stanowi zbiornik do odparowywania, otwarty na dole i wmontowany do pokrywy 10 naczynia 11, zawierającego roztopiony ołów.

Dno zbiornika cylindrycznego 9 może sięgać ołowiu poniżej najniższego poziomu pośredniej warstwy 12 pieca, lub wewnątrz warstwy pośredniej, to znaczy ponad poziomem 12 a poniżej poziomu 14. Liczba 13 oznacza otwór spustowy warstwy pośredniej.

Podczas działania urządzenia roztopiona siarka w temperaturze 130—140°C krąży w sposób ciągły w przewodzie 7, 7a od ściekowego zbiornika 3.

Przez otwarcie iglicowego zaworu 8 ciekła siarka przedostaje się do zbiornika do odparowywania, składającego się z cylindra 9, który może być grafitowy lub z ogniotrwałego odlewu o średnicy równej około 15 cm, którego koniec wchodzi do warstwy pośredniej na głębokości około 7,5 cm. Cylinder ogrzewa się dzięki temu, że mieści się w piecu.

Ciekła siarka wchodząca do cylindra 9 bardzo szybko paruje (błyskawiczne parowanie), a wytwarzana w ten sposób para przechodzi w dół komory i wchodzi z roztopionym ołowiem (w przykładzie przedstawionym za pomocą siarczku lub warstwy pośredniej) w reakcję egzotermiczną i daje roztopiony siarczek ołowiu lub mieszaninę siarczku ołowiu i siarczku miedzi.

Ciekły siarczek ołowiu wchodzi w reakcję z miedzią, z arsenkiem miedzi i z innymi metalami

tworzącymi warstwę pośrednią znajdującymi się w ołowiu, aby utworzyć taką warstwę o żądanym składzie. W ten sposób można spowodować wchodzenie siarki w reakcję z miedzią, znajdującą się w ołowiu, zapobiegając spalaniu się jej na dwutlenek siarki na powierzchni metalu.

Niezależnie od faktu, że tylko nieznaczna wolna powierzchnia metalu jest wystawiona na działanie siarki na dnie zbiornika cylindrycznego 9, stwierdzono, że w rzeczywistości występuje dobre wymieszanie prawdopodobnie dzięki temu, że pary siarki wchodzą w kontakt z metalem.

Ruch warstwy pośredniej w zbiorniku pomaga do ciągłego wystawiania na działanie pary świeżej coraz to nowych powierzchni i do przenoszenia miedzi z ołowiu do siarczku miedzi do tej warstwy, przez co ta warstwa pośrednia jest przy tym wzbogacona w zawartość siarki.

Siarczek ołowiu, utworzony w dolnym końcu zbiornika cylindrycznego 9 wskutek reakcji par siarki z roztopionym ołowiem, jest znacznie lżejszym niż ołów i wykazuje tendencję do prędkiego unoszenia się ku powierzchni granicznej ołów — warstwa pośrednia. Z drugiej zaś strony, gdy zbiornik cylindryczny zanurza się tylko do warstwy pośredniej, to siarka w tej warstwie reaguje ze związkami miedzi, wzbogacając ją w siarkę. Ołów wejściowy wchodzi bezpośrednio w ścisły kontakt z warstwą kamienia po wprowadzeniu do naczynia, a miedź w tym ołowiu w reakcję z siarką tworząc cząstki kamienia, które wznoszą się do warstwy pośredniej i rozpuszczają się w tej warstwie.

W przedstawionym urządzeniu ołów ładuje się przez warstwę kamienia w sposób ciągły tak, że siarka w warstwie pośredniej łatwo wchodzi w reakcję z ołowiem. Zaznaczono wyżej, że ołów, z którego usunięto miedź, w dużym stopniu przez dodawanie siarki zgodnie z wynalazkiem opada w zbiorniku, ponieważ usuwa się go przy stosunkowo niskiej temperaturze na dole zbiornika. Od czasu do czasu zwięzające się u dołu ściany zbiornika chłodzi się tak, aby powstawały narosty stałego ołowiu, zatrzymujące miedź i arsenek miedzi i od czasu do czasu roztopia się je. Miedź i arsenek miedzi zawarte w narostach wypływają wówczas ku górze i tworzą warstwę pośrednią.

W przewodzie krążenia siarki można regulować ciśnienie za pomocą elementu ograniczającego, na przykład za pomocą zaworu 7b na przewodzie powrotnym 7a. W czasie pracy jednak stwierdzono, że opór przewodu powrotnego jest wystarczający na to, aby przesunąć siarkę przez zawór w odpowiednich ilościach tak, że dalsze regulowanie ciśnienia nie jest potrzebne.

Zbiornik cylindryczny 9 może być z grafitu, z odlewu chromomagnezytowego, z grafitu naturalnego lub z odlewu karborundowego. W górze pieca utrzymuje się atmosferę redukującą tak, aby działanie na zbiornik 9 atmosfery pieca sprowadzić do minimum.

Wynalazek może obejmować szereg odmian nie przekraczających jego zakresu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wprowadzania siarki do roztopionego metalu, **znamienny tym**, że roztopioną siarkę w temperaturze poniżej zakresu lepkości wprowadza się do zbiornika otwartego ku powierzchni metalu i zamkniętego przez tę powierzchnię, przy czym zbiornik utrzymuje się w takiej temperaturze, aby siarka wprowadzona wyparowała i została łatwo wchłonięta przez metal.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako roztopiony metal stosuje się roztopiony ołów.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztopiony ołów mający już u góry warstwę pośrednią zamykającą zbiornik.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że masę roztopionej siarki utrzymuje się w temperaturze poniżej zakresu lepkości w ciągłym obiegu, z którego roztopioną siarkę wprowadza się do zbiornika.
5. Sposób według zastrz. 2, 3 lub 4, **znamienny tym**, że siarkę wprowadza się do roztopionego ołowiu tak, aby siarka wchodziła w reakcję z miedzią tworząc warstwę pośrednią.
6. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1—5, **znamiennie tym**, że składa się ze zbiornika (1) do przetrzymywania roztopionej siarki w temperaturze poniżej zakresu jej lepkości, z pompy (4) do wypompowywania roztopionej siarki ze zbiornika (1) do przewodu krążenia (7, 7a), z zaworu (8) w przewodzie krążenia, który jest otwierany przy usuwaniu roztopionej siarki i ze zbiornika (9) połączanego z zaworem (8), wewnątrz którego następuje wyparowywanie roztopionej siarki wypuszczonej przez ten zawór.
7. Urządzenie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że zawór (6) jest umieszczony w przewodzie krążenia, który daje się podczas pracy utrzymać w stałej, z góry ustalonej temperaturze za pomocą krążenia w nim roztopionej siarki.
8. Urządzenie według zastrz. 6 lub 7, **znamiennie tym**, że w przewodzie krążenia ma element dławiący (7b) w kierunku przepływu strumienia od zaworu (8).
9. Urządzenie według zastrz. 6—8, **znamiennie tym**, że zbiornik (9) ma postać rury pionowej zamkniętej u góry.
10. Urządzenie według zastrz. 9, **znamiennie tym**, że rura stanowiąca zbiornik (9) ma na swym górnym końcu zawór (8) do wypuszczania siarki i przechodzi ona przez pokrywę (10) zamkniętego zbiornika (11) do roztopionego metalu, tak, iż gdy zbiornik (11) jest wypełniony roztopionym ołowiem następuje zagłębienie się otwartego końca rury pod powierzchnię roztopionego metalu.

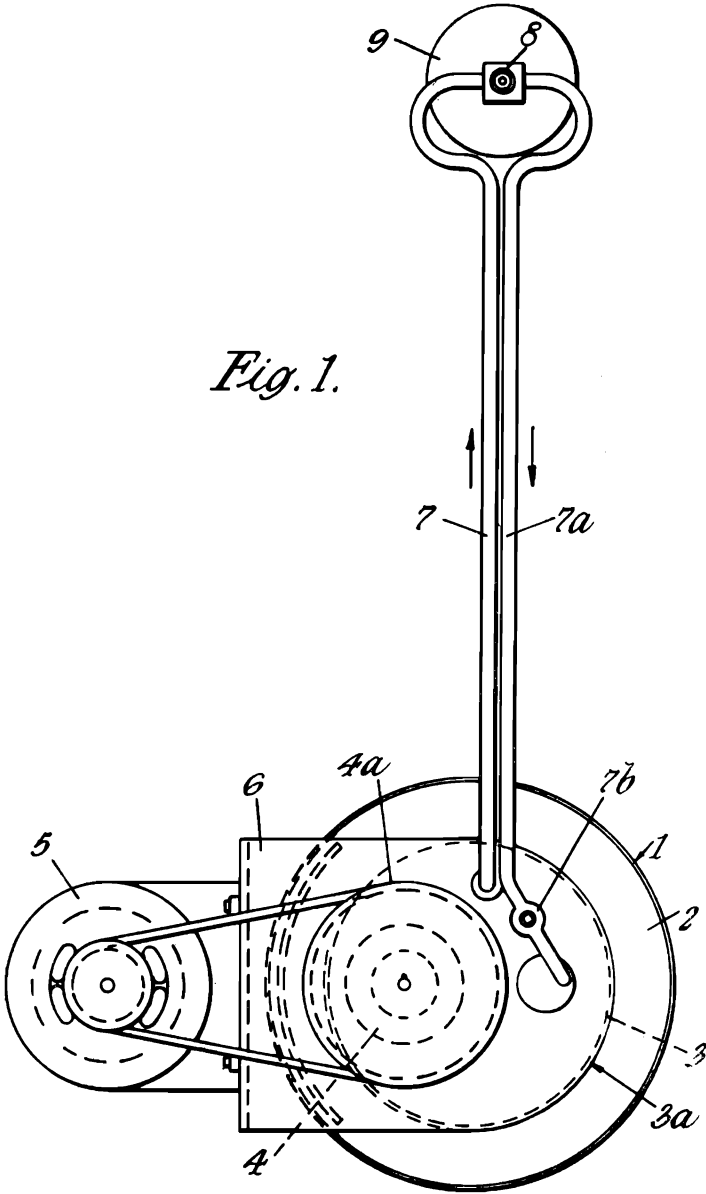


Fig. 1.

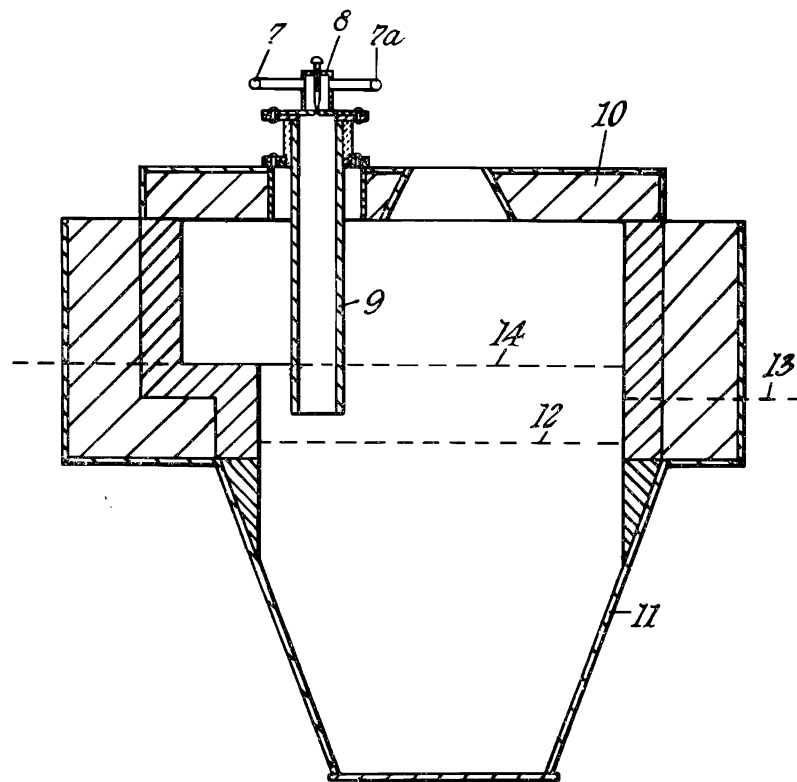


Fig. 2.