

URZĄD PATENTOWY



C 016, 17/52

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1338.

Ludwig Heinrich Diehl
(Berlin, Niemcy).

Kl. 12 i 18.

120, 17/52

Sposób i urządzenie do wykorzystania siarki, zawartej w żużlu wielkopiecowym.

Zgłoszono 3 marca 1920 r.

Udzielono 7 stycznia 1925 r.

Pierwszeństwo: 16 stycznia 1917 r. dla zastr. 1—6; 24 września 1917 r. dla zastr. 7—12 (Niemcy).

Siarka, zawarta w żużłach z wielkich pieców szybowych w postaci siarczków, a głównie siarczku wapniowego, nie bywa dotychczas wykorzystywana, przez co wiele się traci.

Niniejszy wynalazek zajmuje się sposobem wykorzystania tej siarki, który polega na tem, że siarkę, zawartą w roztopionych żużłach w postaci siarczków, przemienia się przez utlenienie zapomocą prądu powietrza albo też odpowiednich związków chemicznych, jak np. siarczan wapniowy, lub też przez kombinowane zastosowanie obu środków w kwas siarkawy, który dalej przerabia się na artykuły używane w handlu, w pierwszym rzędzie na kwas siarkowy.

Wydobywanie kwasu siarkowego z dwu-

tlenku siarki, otrzymanego przez utlenienie z żużli wielkich pieców szybowych, nie tylko ma duże znaczenie gospodarcze, pozwalając wyzyskać duże wartości, które dotychczas szły na marne, ale także ma tę zaletę, że kwas siarkawy, wytworzony z żużli, nie zawiera arsenu, który, jak wiadomo, przy wydobywaniu siarki z blend i pirytów daje się we znaki i oprócz tego obniża wartość handlową produktu. Arsen bowiem łączy się z żelazem w wielkim piecu tak, że żużle są wolne od niego.

W celu utleniania zapomocą powietrza można gorące płynne żużle puścić przez długą krytą rynną, a w przeciwnym kierunku najlepiej w stanie silnie rozgrzanym prowadzić słaby prąd powietrza, które, oddając tlen, utlenia siarczki wapniowy i

wzbogaca się utworzonym dwutlenkiem siarki.

Energiczniejsze utlenianie siarczków można osiągnąć, przedmuchiując przez możliwe gorący płynny żużel silnie ogrzane powietrze atmosferyczne w cienkich strumieniach.

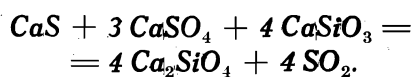
Znanym jest sposób pozbywania się siarki z płynnego żużla zapomocą utleniania przedmuchiwanem powietrzem. Przedmuchiwanie powietrza zastosowywano jednak głównie w celu granulowania żużla, aby uzyskać materiał na cement żużlowy. Przytem wdmuchiowano powietrze silnym i wielkim strumieniem, aby z jednej strony żużel silnie wzburzyć, co jest potrzebnem do granulowania, z drugiej strony, aby utleniania tlenków metali, jak tlenek manganowy, zbytnio nie przedłużać. Również do silnego chłodzenia żużla, jakie jest potrzebne do przerobienia go w stężący produkt granulowany, potrzeba wielkiej ilości powietrza. Jednak wskutek wielkiej nadwyżki powietrza byłby w ten sposób otrzymywany gaz, zawierający dwutlenek siarki, niezdatny do przeróbki go na produkty siarki, jak np. kwas siarkowy.

W przeciwieństwie do tego wdmuchuje się przy niniejszej metodzie pracy powietrze tylko w takich ilościach — i to rozdzielone na cienkie strumienie — że siarczek wapnia utlenia się, natomiast niskoutlenione tlenki metali nie ulegają silniejszemu utlenianiu. Chodzi więc o to, aby ilość użytego powietrza dobrać stosownie do zawartości siarczku wapniowego w żużlu. Przytem przedmuchiwanie powietrza nie powoduje tężenia żużla, jak to się dzieje przy znanym sposobie, lecz ciepło zawarte w żużlach wyzyskuje się z korzyścią do przeprowadzenia zamierzonej reakcji, przyczem jednak żużel pozostaje w stanie tak rzadko płynnym, że praca wielkiego pieca nie ulega żadnej zmianie.

Oba sposoby utleniania zapomocą powie-

trza, prowadzonego ponad żużlem, względnie przedmuchiwanego przezeń, można też połączyć, prowadząc prąd gorącej mieszaniny gazów, otrzymanej przez przedmuchiwanie powietrza przez żużel naprzeciwko płynnego żużla wypływającego z pieca. Przy trafnem regulowaniu dopływu powietrza otrzymuje się przytem mieszaninę gazów, zawierającą cztery do pięciu procent objętości dwutlenku siarki, przy wystarczającej nadwyżce tlenu i zawartego początkowo w powietrzu azotu; mieszanina ta nadaje się doskonale do wyrobu bezwodnika kwasu siarkowego dymiącego lub zwykłego kwasu siarkowego wedle znanych metod technicznych. Przez wzbogacenie powietrza w tlen można oczywiście zawartość kwasu siarkawego w mieszaninie gazów dowolnie podnieść.

Jak już wyżej powiedziano, można utlenienie siarki siarczków, zawartej w żużlach, osiągnąć także przez dodanie chemicznych połączeń, które przy omówionych warunkach oddają tlen. Do nich należą w pierwszym rzędzie siarczany alkaliów ziemnych, przedewszystkiem wapnia i magnezu. Związki te należy najprzód zupełnie odwodnić, poczem dodaje się je w stanie silnie rozgrzanym lub nawet płynnym do żużli. Chcąc wprowadzić siarczan wapniowy do żużli w stanie roztopionym, dodaje się do niego topniki, jak np. chlorek sodowy, fluorek wapniowy lub t. p. Przy użyciu chlorku sodowego wystarczy dodanie 5%, co umożliwia stopienie siarczanu wapniowego w temperaturze jasnej czerwieni. Reakcja, odbywająca się w roztopionym krzemianie, odpowiada mniej więcej następującemu wzorowi:



W miejsce kwasu krzemowego można także wapień, zawarty w siarczku i siarczanie so-

dowym, związać częściowo lub zupełnie z gliną.

Zależnie od składu żużli może być pożądanem przeprowadzenie utlenienia już to zapomocą powietrza, już to utleniających domieszek, albo wreszcie przy użyciu równoczesnym obu sposobów. W tym ostatnim przypadku można utlenienie zapomocą powietrza przeprowadzić równocześnie z utlenieniem zapomocą domieszek albo po tem ostatnim. Uchodzenie dwutlenku siarki uwolnionego z płynnej masy wspiera mieszanie, które można przeprowadzić już to mechanicznie, już to wdmuchując rozgrzane powietrze. Jeżeli się używa do mieszania powietrza, należy jego ilość tak dobrać, ażeby procent dwutlenku siarki, zawartego w mieszaninie gazów, nie spadł poniżej 4 do 5% obj.

Następujący przykład objaśni sposób pracy przy utlenianiu zapomocą powietrza. Przy wytwarzaniu szarego surowca z minety otrzymano żużel o następującym składzie: $\text{SiO}_2 = 37,1\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,2\%$; $\text{MgO} = 1,9\%$; $\text{CaO} = 38,5\%$; $\text{MnO} = 0,7\%$; $\text{FeO} = 0,4\%$; $\text{CaS} = 4,1\%$.

Stopień nakrzemienia wynosi 1.0.

Przy przedmuchiwanu przez taki żużel 121 m^3 powietrza na każdą tonnę żużla i przy dodawaniu do tak powstałego gazu dalszych 42 m^3 powietrza otrzymuje się z każdej tonny żużla $157,28 \text{ m}^3$ mieszaniny gazów, składających się z 8.12% obj. SO_2 , 9.6% obj. O i 82.19% obj. N . Mieszanina ta nadaje się doskonale do wyrobu kwasu siarkowego.

Przykład wykonania sposobu utleniania zapomocą siarczanu wapniowego. Wielkie piece dolnorenńsko-westfalskie dostarczają przy pracy na biały surowiec żużel o następującym składzie przeciętnym: $\text{SiO}_2 = 34\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7\%$; $\text{MgO} = 6\%$; $\text{CaO} = 41\%$; $\text{MnO} = 4\%$; $\text{FeO} = 1\%$; $\text{CaS} = 3\%$. Stopień nakrzemienia wynosi 1.0.

Każda tonna żużla zawiera 30 kg CaS ,

co wymaga do zupełnego utlenienia dodania 165.8 kg wolnego od wody gipsu, stopionego z dodatkiem 8.5 kg chlorku sodowego. Po ukończeniu zgrubsz wytwarzania gazów przedmuchiuje się przez mieszaninę 425 m^3 powietrza o wysokiej temperaturze, przyczem z jednej strony masę się miesza, z drugiej strony wprowadza się w mieszaninę gazu odpowiednią ilość tlenu. Każda tonna żużli daje w tym przypadku 500 m^3 mieszaniny gazów, składającej się mniej więcej z 15% obj. SO_2 , 17.85% obj. O i z 67.15% obj. N . Tę mieszaninę można wprost przerabiać na kwas siarkowy, albo też, jeżeli zastosowana metoda tego wymaga, najprzód rozcieńczyć jeszcze zapomocą powietrza.

Żużel, pozbawiony częściowo albo zupełnie zapomocą powyższego procesu siarki, nadaje się do fabrykacji wełny żużlowej, cementu żużlowego albo podobnych wyrobów.

Przedmuchiwanie powietrza można uskutecznić w wielkiej kadzi żużlowej, na którą w czasie utleniania nakłada się pokrywę zaopatrzoną w rurę zanurzającą się i odprowadzenie gazu, albo w jednej lub kilku skrzyniach żużlowych wbudowanych w rynnę żużlową, przez które żużel wciąż przepływa. Jako przykład wykonania jest przedstawione na rysunku urządzenie ostatniego rodzaju, na którym przedstawia: fig. 1 — przekrój podłużny, fig. 2 — przekrój wedle linii 2—2 fig. 1, fig. 3 — przekrój wedle linii 3—3 fig. 1 przez dolną część wanny żużlowej, fig. 4 — widok z przodu na drzwi umieszczone po stronie wypływu, fig. 5 — przekrój poziomy do tego.

Właściwa wanna żużlowa składa się z pewnej ilości kształtówek *a*, *b*, *c*, z żelaza hematytowego. Część *a* łączy się bezpośrednio z otworem *d*, doprowadzającym żużel, zapomocą rynny *e*. Część ta jest podobnie jak części *b* wykonana rynnawato i wznosi

się w tylnej części skośnie do otworu dopływowego *d*. Części *c* stanowią płyty przedłużające ściany boczne rynnowatych części *b* ku górze. W przedniej ścianie wanny pokrytej sklepieniem *f* znajdują się drzwi *g* z dziurą zatykową *h* i łączącą się z nią rynną spustową *i*. Drzwi te służą do wyprzątania nagromadzającej się skorupy żużlowej. Mają one stożkowe gniazdo i wchodzi możliwie głęboko w ścianę przednią, aby skorupa żużlowa tworząca się przy nich nie stawała się zbyt grubą. Celem szczelnego docisnięcia drzwi do gniazda przewidziano podwójne zamknięcie klinowe *k*. Nad drzwiami znajduje się otwór ściekowy żużla *l*, w który wsadzono rynnę ściekową *m*. Dno tej rynny podnosi się na zewnątrz skośnie aż do pewnego punktu, który leży nieco niżej, aniżeli górna granica ścieku *n*. Różnicę wysokości wypełnia odpływający żużel tak, że otwór zamyka sam żużel, nie dając dostępu powietrzu atmosferycznemu. Podobnie znajduje się otwór dopływowy *d* w takiej wysokości, że żużel zawarty w piecu zamyka go stale.

W obu ścianach bocznych części rynnowatych *b* umieszczono części dyszowe *n*, z których każda posiada 3 szeregi w kształcie szpar wykształconych dysz *o*. Dysze zwężają się w znany sposób z zewnątrz do wewnątrz. Poszczególne dysze składają się ze szpar, które wedle doświadczeń praktycznych powinny mieć u wewnętrznego wyłotu około 60 mm długości i 3 do 4 mm szerokości. Te dysze są nachylone z zewnątrz do wewnątrz pod kątem około 30° tak, że powietrze wychodzące z nich idzie skośnie nadół.

To urządzenie umożliwia energiczny wpływ na żużel, który pod wpływem powietrza wchodzącego z obu stron silnie się burzy i, wskutek kierunku strumieni powietrza skośnie nadół, burzy się także i na dnie wanny tak, że nie może się tam utworzyć

skorupa stężałego żużla. W razie umieszczenia dysz w dnie wanny nie tylko uchodziłoby bańki powietrza wprost, nie wywołując silniejszego wzburzenia żużla, ale w miejscach pustych pomiędzy dyszami osadzałby się żużel tak silnie, że wreszcie zarosłyby ujścia dysz, wskutek czego dalsza praca stałaby się niemożliwa. Dla doprowadzenia powietrza do dysz przewidziano skrzynki powietrzne w pustych częściach wanny. Te skrzynki powietrzne ciągną się naogół przez całą długość i wysokość części wanny, które wskutek tego doznają chłodzenia tak, że stopienie się części zrobionych z żelaza hematytowego nie zachodzi, natomiast doprowadzane powietrze ogrzewa się w ten sposób. W ścianach zewnętrznych skrzynek powietrznych przewidziano otwory *q* zamykane pokrywami *p*, przez które można czyścić dysze *o* z zewnątrz.

Część przednia *f-l* sklepienia wanny daje się obracać w górę naokoło zawiasy *r*, w celu udostępnienia wanny. Wedle rysunku służy do podniesienia linka *s*, owinięta naokoło bębna windy *t*. Gazy wywiązujące się z żużla w wannie uchodzą przez ujście *u*, które ciągnie się naokoło tylnego końca sklepienia powałowego *f* przedłużonego poza strefę dęcia. Ujście to jest przez to ochronione od żużla rozpryskującego się w strefie dęcia, któryby je powoli zatkał.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wykorzystania zawartej w żużlu wielkopieczowym siarki, znamieny tem, że przerabia się kwas siarkawy, używany przez utlenianie siarki siarczkowej roztopionego w ogniu żużla, na handlowe produkty siarki.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że doprowadza się do działania na żużel powietrze w takiej ilości, że wytwarza się mieszanina gazów o tak wysokim pro-

cencie kwasu siarkawego, że nadaje się ona do przerobienia na produkty siarki.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że utlenianie siarki siarczków odbywa się przy pomocy odpowiednich związków chemicznych, jak np. siarczan wapniowy.

4. Sposób pracy według zastrz. 3, znamieny tem, że wprowadza się materiał utleniający do roztopionego żużla w stanie silnie podgrzanym albo roztopionym.

5. Sposób według zastrz. 3 i 4, znamieny tem, że do roztopionego żużla wprowadza się ilość materiału utleniającego, niewystarczającą do utlenienia zawartych w nim tlenków, i że wspiera się utlenianie zapomocą rozgrzanego powietrza, oddalając w ten sposób równocześnie gazy z roztopionej masy.

6. Urządzenie do wykonania sposobu według zastrz. 1, 2 i 5, znamienne tem, że w rynną żużlową wbudowano jedną albo kilka sklepionych skrzyń żużlowych urządzonych do przedmuchiwania powietrza, przez które płynie roztopiony żużel i z których odprowadza się kwas siarkawy do urządzenia przerabiającego.

7. Urządzenie według zastrz. 6, znamienne tem, że użyto wanny, przez którą ciągle przepływa żużel, a wzdłuż ścian bocznych której umieszczono dysze do przedmuchiwania powietrza przez żużel w kilku rzędach.

8. Urządzenie według zastrz. 6 i 7, znamienne tem, że otwór dopływowy i odpływowy leży poniżej zwierciadła płynu oznaczonego przez przelew, leżący zewnątrz otworu odpływowego tak, że wanna jest nazewnątrz zamknięta i wyjście gazu może się odbywać tylko przez przeznaczone do tego ujście.

9. Urządzenie według zastrz. 6 — 8, znamienne tem, że do otworu odpływowego dołączono rynną piętrzącą, której dno wznosi się w kierunku przelewu.

10. Urządzenie według zastrz. 7, znamienne tem, że dysze umieszczone w dolnej części ścian bocznych wanny skierowane są ku dołowi.

11. Urządzenie według zastrz. 7, znamienne tem, że dysze wychodzą z komór powietrza rozciągających się na całą prawie wysokość i długość części rynnowych, stanowiących dno i dolną część ścian wanny.

12. Urządzenie według zastrz. 6 — 11, znamienne tem, że przedłużono sklepienie powałowe wanny poza strefę dęcia ku tyłowi, przez co kanał wylotowy gazów chroniony jest od zatkania przez żużel, pryskający w strefie dęcia.

Ludwig Heinrich Diehl.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.

