



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

CD 16 7/08

Nr 42290

Kl. 12 i, 17

American Sulphur and Refining Company

Beverly Hills, Stan Kalifornia, Stany Zjednoczone Ameryki

Sposób ciągłego ekstrahowania siarki z rudy

Patent trwa od dnia 23 lutego 1957 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bardzo czystej siarki, z dużą wydajnością, przez ekstrahowanie rozpuszczalnikiem rud siarkonośnych, których przeróbka często dotychczas uchodziła za nieopłacalną.

Sposób według wynalazku poza innymi cechami obejmuje zanurzanie rozdrobnionej rudy w kąpeli z gorącego rozpuszczalnika, korzystnie czterochloroetylenu, w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia lub wyższej od temperatury topnienia siarki i w której rozpuszczalność siarki w rozpuszczalniku jest znaczna. Jeżeli ruda zawiera wilgoć, to korzystnie jest topić siarkę pod ciśnieniem zwiększonym, a jeżeli jest pozbawiona wilgoci, to można topić ją pod ciśnieniem atmosferycznym. Roztwór rozpuszczalnika, zawierający rozpuszczoną siarkę z zawieszonymi cząstkami rudy odciąga się z kąpeli i miesza z wodą o nieco niższej temperaturze. Woda zwilża cząstki zawiesiny domieszek znajdujące się w roztworze i zmniejsza ich efektywny ciężar właściwy, a jednocześnie, jeżeli to jest pożądane, powoduje strącanie pewnej ilości siarki w postaci bardzo drobnych kryształów. Zwilżone cząstki oddziela się następnie od rozpuszczalnika i siarki. Roztwór siarki w rozpuszczalniku chłodzi się dalej w ce-

lu strącenia zasadniczo wszystkich siarki w postaci większych kryształów, po czym kryształy te oddziela się mechanicznie od rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik po mechanicznym oddzieleniu siarki może jeszcze zawierać nieco siarki, ale ponieważ po ogrzaniu stosuje się go ponownie do ekstrahowania siarki ze świeżej rudy, przeto zawarta w nim siarka nie jest tracona. Rozpuszczalnik zawarty w oddzielonych kryształach siarki odzyskuje się przez destylację w warunkach, powodujących topnienie siarki. Tak stopioną siarkę usuwa się i pozostawia do zestalenia się, a oddestylowany rozpuszczalnik zwraca się do ponownego użytku przy ekstrahowaniu siarki z rudy.

Sposób według wynalazku może być dogodnie i ekonomicznie prowadzony w urządzeniach uwidoczniowych na rysunku, ale oczywiście w poszczególnych stadiach procesu, jak również w urządzeniu mogą być wprowadzone zmiany, bez wykraczania poza ramy wynalazku.

Przykład urządzenia do wykonywania sposobu według wynalazku jest uwidoczniowany na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schematycznie szczególnie korzystną postać urządzenia, fig. 2 — przekrój wzdłuż linii 2—2 na fig. 1, fig. 3 — przekrój wzdłuż linii 3—3 na fig. 1, fig. 4 — widok

z boku części pokazanych na fig. 2, fig. 5 — odmienny schemat innej odmiany części z fig. 1, a fig. 7 — schemat dodatkowego urządzenia, stosowanego w przypadku, gdy ruda siarkonośna zawiera małe ilości węgłowodoru, co zdarza się niekiedy.

W poniższym opisie wymienia się jako rozpuszczalnik czterochloroetylen, ale oczywiście stosować można również inne odpowiednie rozpuszczalniki.

Siarkonośną rudę rozdrabnia się najpierw na drobne kawałki o wymiarach np. około 12 lub 6 mm, i suszy częściowo lub całkowicie. Te czynności przygotowawcze wykonuje się w aparaturze nie uwidocznionej na rysunku i nie stanowią one części wynalazku.

Rozdrobnioną rudę, zawierającą zazwyczaj nieco wilgoci, wprowadza się do zbiornika 11, w którym napędzany silnikiem pionowy ślimak 12 chwyta ją, dociska do obciążonego sprężyną 14 zamknięcia 13 i pokonując opór tej sprężyny powoduje wprowadzenie sprasowanej rudy do ekstraktora w miejscu oznaczonym na fig. 1 liczbą 15. Sprasowywanie rudy w ten sposób zapobiega stratom ciśnienia i stratom par rozpuszczalnika z ekstraktora przez zamknięcie 13.

Ekstraktor ma kształt wydłużonej komory, najkorzystniej cylindrycznej, która powinna być szczelna, aby uniknąć strat par rozpuszczalnika. Korzystnie jest umieszczać ją nieco nachyloną tak, aby koniec, na którym wprowadza się rudę znajdował się nieco niżej, jak to uwidoczniono na rysunku. Ekstraktor jest zaopatrzony w płaszcz parowy, umożliwiający ogrzewanie go odpowiednim czynnikiem, np. parą. Wykorzystuje się przy tym znane urządzenia regulujące ciśnienie tak, aby utrzymywać wewnątrz ekstraktora temperaturę zbliżoną do temperatury topnienia lub wyższą od temperatury topnienia siarki, która wynosi około 112°C, ale niższą od temperatury wrzenia rozpuszczalnika pod danym ciśnieniem. Temperatura wrzenia czterochloroetyleny pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi około 121°C. Zazwyczaj, ze względu na obecność w rudzie pewnej ilości wilgoci, ciśnienie wewnątrz komory ekstraktora będzie odpowiadało prężności pary azetropu w danej temperaturze. Czterochloroetylen i woda tworzą azetrop o temperaturze wrzenia ok. 88°C pod normalnym ciśnieniem.

Charakter siarkonośnej rudy zwykle pozwala na wydajne rozpuszczanie zawartej w niej siarki poniżej temperatury topnienia siarki.

Zawarta w rudzie siarka zostaje stopiona w ekstraktorze i rozpuszcza się łatwo w rozpusz-

czalniku, ponieważ czterochloroetylen w temperaturze panującej w ekstraktorze ma wysoką zdolność rozpuszczania jej. W miarę przesuwania się kawałków rudy w ekstraktorze w przeciwnym kierunku do rozpuszczalnika, zawartość w nich siarki stopniowo maleje. Objętość rozpuszczalnika w ekstraktorze powinna być znacznie większa od objętości rudy, aby zapewnić dobrą ekstrakcję, a to może być gospodarczo przeprowadzone przy zwracaniu rozpuszczalnika do ponownego użytku bez strat. Np. gdy ruda zawiera około 30% siarki stosunek rozpuszczalnika do niej powinien wynosić 10 : 1.

Urządzenie do przenoszenia rudy w ekstraktorze może być zbudowane i działać następująco. Wewnątrz ekstraktora rozmieszczony jest szereg przegród pionowych 16 tak dobranych, aby dzieliły rozpuszczalnik na wiele kąpieli i powodowały jego kaskadowe przepływanie stopniowo od wyższego do niższej położonego końca ekstraktora. Przez ekstraktor przechodzi wał 17 obracany powoli przez silnik nie uwidoczniony na rysunku. Na wale umieszczony jest znany przenośnik ślimakowy, podzielony na odcinki 18, doprowadzające rudę do poszczególnych przegród, przy których znajduje się szereg łopatek 19 (fig. 2), również umocowanych na wale. Łopatki te porywają rudę, podnoszą ją nad przegrody i przerzucają przez nie dzięki temu, że zaczepiają o występy 20, umieszczone u góry każdej przegrody, na drodze ruchu łopatek. Występy powodują wyginanie się łopatek, nadając im przy tym chwilowe lekkie drganie, wystarczające do tego, by ruda ześlizgiwała się z łopatek ponad przegrodą i wpadała do następnej kąpieli rozpuszczalnika, gdzie przenośnik chwyta ją i przenosi do następnej przegrody, powodując stały ruch w przeciwnym kierunku do rozpuszczalnika.

Każda przegroda 16 ma górny brzeg wykonany w postaci schodków, jak to uwidoczniono na fig. 2. Część 21 brzegu obok której wznoszą się łopatki jest położona nieco wyżej niż część 22. Ruda przerzucana jest przez ten wyższy brzeg 21 przez idące ku górze łopatki, podczas gdy rozpuszczalnik przelewa się do następnej niższej kąpieli przez brzeg niższy 22. Tak więc rozpuszczalnik nie spływa przez rudę przerzucaną nad przegradami.

Obok wylotu, którym ruda opuszcza ekstraktor znajduje się przegroda 23 nieco wyższa od poprzednich, poprzez którą łopatki 19 przerzucają rudę. Między przegradą 23 i końcową ścianą ekstraktora umieszczony jest na wale 17 zestaw łopatek 24 (fig. 3), który podnosi

rudę do pochylni 25 (fig. 3), skąd przechodzi ona do ślimaka sprasowującego 26. Ślimak ten napędzany silnikiem 27 sprasowuje rudę i zmusza ją do przejścia przez obciążone sprężyną zamknięcie 28 do zbiornika 29, skąd ruda spada do suszarni 30 rudy odpadkowej. W miejscu gdzie ruda przechodzi ze zbiornika do suszarni 30, można zgodnie z wynalazkiem powodować stykanie się głównej masy stałej z wodą, w sposób podobny jak w opisanym niżej zwilżaczu 48.

Zwilżona stała masa spada do suszarni 30. Sprasowana ruda odpadkowa przechodząc przez zamknięcie 28 zapobiega uchodzeniu w tym miejscu pary z ekstraktora.

Suszarnia rudy odpadkowej stanowi nachyloną, zamkniętą komorę, zaopatrzoną w płaszcz parowy najkorzystniej o kształcie cylindrycznym. Ciśnienie wewnątrz suszarni utrzymuje się nieco poniżej ciśnienia atmosferycznego. Suszarnia posiada wał 31 przechodzący przez całą jej długość. Na wale tym umieszczony jest wolno obracający się przenośnik ślimakowy 32 przenoszący rudę, pozbawioną już zasadniczej siarki, do koryta wylotowego 33, z którego przechodzi ona dalej do rury 35 ze ślimakiem 34, napędzanym silnikiem 36. Ślimak ten sprasowuje rudę odpadkową dociskając ją do obciążonego sprężyną 38 zamknięcia 37 i zmuszając ją do przejścia przez to zamknięcie, wbrew działaniu sprężyny 38 do zbiornika 39, skąd usuwa się ją jako odpadek. Urządzenie do rozładunku rudy odpadkowej zabezpiecza przed nadmierną stratą par rozpuszczalnika oraz przed przedostawaniem się powietrza do aparatury.

Jednym z zadań suszarni rudy odpadkowej jest odzyskiwanie z przerobionej rudy pozostałości rozpuszczalnika, zawartego między cząstkami rudy. Między tymi cząstkami może też znajdować się nieco przylegającej wilgoci, a poza tym, jak wyjaśniono niżej, do odpadkowej rudy dodaje się celowo nieco wody, toteż wszystek rozpuszczalnik, np. czterochloroetylen, odparowuje wodę jako mieszanina azeotropowa, której temperatura wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi około 88 °C. Para azeotropu cięższa jest od powietrza i pary wodnej, toteż wychodzi ona z niżej położonego końca suszarni i przez kołpak 40 i przewód 41 do skraplacza 42, jak niżej opisano.

Ciepło dostarczane przez płaszcz parowy suszarni 30 wraz z ciepłem zawartym w rudzie wprowadzanej do suszarni, powinno być dostateczne do odparowania w suszarni ilości wody nieco większej niż teoretycznie potrzeba do utworzenia azeotropowej mieszaniny par, aby

możliwie w całości odzyskać rozpuszczalnik zawarty w rudzie i zmniejszyć jego zużycie. Nachylenie suszarni i jej średnica powinny być tak dobrane, aby cięższe pary azeotropu opadały ku niższemu końcowi suszarni i nie mogły się przedostać do koryta wylotowego 33. Przestrzeń w suszarni pomiędzy wlotem do koryta 33 i górną warstwą par azeotropowych powinna być dostatecznie duża, aby umożliwić odparowywanie wody z rury odpadkowej poza strefą par azeotropu. Strefa pary wodnej lżejszej niż para azeotropu, będzie się znajdować w najwyższym końcu suszarni, obok koryta wylotowego 33 i będzie blokować ujście par rozpuszczalnika lub par azeotropu z górnego końca suszarni.

Zawór odciażający 41 pozwala wypuszczać z ekstraktora gazy nie skraplające się i kierować je do przewodu 41 wraz z pewną ilością pary azeotropu. Dzięki temu utrzymuje się w ekstraktorze żądane ciśnienie.

Gorący, ciekły rozpuszczalnik, zawierający rozpuszczoną siarkę oraz cząstki rudy, przepływa przez najniższą przegrodę 43 ewentualnie po przejściu przez przegrodę odpienającą 43, umieszczoną jak uwidoczniono na rysunku. Roztwór odciąga się z ekstraktora przez przewód 44 za pomocą pompy 45 w temperaturze około 115 °C lub wyższej, to jest dostatecznie powyżej temperatury topnienia siarki. Gorący roztwór przepływa przez izolowany lub ogrzewany przewód 46 i zawór kontrolny 47 do izolowanego zwilżacza 48, w którym miesza się go starannie z wodą o temperaturze 70—110 °C, doprowadzaną przewodem 49 za pomocą pompy 40 z przewodu zasilającego 51. Przewód 46, jak również inne przewody, którymi przechodzi gorący roztwór powinny być, jak wspomniano izolowane cieplnie zewnątrz lub wewnątrz, aby zabezpieczyć przed tworzeniem się kryształów siarki.

Gorący roztwór wychodzący z ekstraktora, unosi znaczne ilości drobnych cząstek rudy. Cząstki te zwilża się warstwą wody w zwilżaczu, zmniejszając przez to ich ciężar właściwy poniżej ciężaru właściwego roztworu i stopionej siarki. Cząstki rudy jako takie posiadają ciężar właściwy większy od ciężaru właściwego rozpuszczalnika, ale po zwilżeniu wodą, która jest lżejsza niż rozpuszczalnik, stają się lżejsze od roztworu. Kryształy siarki, o ile się w tym czasie tworzą, nie podlegają zwilżaniu wodą.

Tak więc roztwór doprowadzany przez ogrzewany przewód 52 do izolowanego rozdzielacza zawieszony 53 rozdziela się. Rozpuszczalnik, który w przypadku czterochloroetyleny ma ciężar właściwy około 1,6 i siarka zawarta w tym roz-

puszczalniku opadają na dno rozdzielacza, podczas gdy woda kieruje się ku powierzchni cieczy 54 w korycie 55. Jeżeli stosuje się rozpuszczalnik o ciężarze właściwym mniejszym niż ciężar właściwy wody, np. toluen, wówczas fazy w rozdzielaczu 53 układają się odwrotnie, to znaczy, że rura odprowadzająca 57 powinna być umieszczona przy dnie rozdzielacza 53, a rura 60 u jego górnej części. Zasada pracy pozostaje jednak ta sama. Podobnie odwrotne połączenia powinny być wykonane w płuczce 64, opisane poniżej.

Zwilżone drobne cząstki rudy, cięższe niż czysta, pozbawiona tych cząstek woda, zbierają się na granicy wody i roztworu i podpływają przez przewód 56 do koryta 55, skąd z pewną ilością wody odciągane są rurą odprowadzającą 57 poprzez regulowany ciśnieniem zawór pływakowy 58 do suszarni rudy odpadkowej. Rura wyrównująca ciśnienie łączy, jak uwidoczniono na rysunku, komorę wlotową tego zaworu z systemem rur wyrównywacza ciśnień 59. Korzystnie jest umieszczać rozdzielacz 53 powyżej płuczki (opisana niżej), aby uzyskać spływ roztworu do tej płuczki pod własnym ciężarem.

Ilość wody dodawanej do roztworu w zwilżaczu 48, jak wyjaśniono powyżej, powinna być wystarczająca do zwilżenia całej zawiesiny, a objętość jej i temperaturę dobiera się tak w stosunku do ilości ciepła zawartego w roztworze, żeby nie obniżyć zbyttno temperatury roztworu i uniemożliwić tworzenie się dużych kryształów. W tym czasie bowiem powstawanie dużych kryształów jest nie tylko niepożądane, ale ich gwałtowne tworzenie się mogłoby sprzyjać wchłanianiu pewnej ilości zawiesiny. Drobne cząstki rudy zawarte w kryształach stanowiłyby poważne zanieczyszczenie w końcowym produkcie, a usuwanie ich z siarki przez zwykłe przetopienie i odsączanie nie jest łatwe i opłacalne.

Rozpuszczalnik zawierający siarkę odciąga się w sposób ciągły z dna rozdzielacza 53 i prowadzi izolowanym lub ogrzewanym przewodem 60 do zbiornika przepływowego 61, którego górna część połączona jest, jak uwidoczniono na rysunku, z systemem rur wyrównywacza ciśnienia 59. Poziom cieczy ustalony przez rurę 60 umożliwia przepływanie zwilżonej zawiesiny do koryta 55. Pozioma płyta 62, umieszczona w dowolny, odpowiedni sposób tuż pod końcem przewodu 56, zapobiega porywaniu przez prąd wirowe roztworu razem z zawiesiną.

Ze zbiornika 61 roztwór płynie przewodem 63, który może być izolowany lub ogrzewany, do pionowej płuczki 64, w temperaturze około 93°C

i przepływa z góry na dół przez przegrodę odbijającą 65 i dziurkowane płytki 66, służące do lepszego rozprowadzenia. W płuczce gorący roztwór spływa ku dołowi w przeciwnym kierunku do płynącego ku górze strumienia zimnej, czystej wody, wprowadzanej z rozdzielacza zawieszony przewodami 67 i 67' i chłodzonej w wymiennikach ciepła 68 i 68' odpowiednimi czynnikami chłodzącymi do temperatury korzystnie około 20 °C, a co najmniej do temperatury tak niskiej, aby zapewniała ochłodzenie dolnej części płuczki do temperatury, w której zasadniczo cała ilość siarki wykrystalizowuje się. Ponieważ woda ma mniejszy ciężar właściwy niż roztwór, przeto płynie w płuczce do góry, nagrzewa się przez zetknięcie z gorącym roztworem i w sposób ciągły odpływa rurą przelewową 51 do zwilżacza zawieszony, gdzie miesza się ze świeżym roztworem.

Jak poniżej wyjaśniono, korzystne jest jako czynnik chłodzący w wymienniku ciepła 68 stosować zimny rozpuszczalnik.

Jedną z korzyści bezpośredniego mieszania roztworu siarki w rozpuszczalniku ze stosunkowo zimną wodą w płuczce 64 opiera się na fakcie, że kryształy siarki, tworzące się w tych warunkach, nie mają dążności do osadzania się na ścianach płuczki, co zachodziłoby, gdyby płuczka była zaopatrzona w płaszczyznę chłodzącą.

Ochłodzony rozpuszczalnik i duże kryształy siarki odciąga się w sposób ciągły z dna płuczki przewodem 69 do zbiornika przepływowego 70, którego wierzchołek połączony jest z systemem rur wyrównywacza ciśnienia 59.

Ze względu na to, że roztwór i woda, wchodzące do rozdzielacza 53, mają temperaturę wyższą niż temperatura wrzenia azeotropu, w systemie rur wyrównywacza ciśnienia powinno panować ciśnienie zapobiegające zbędnemu powstawaniu pary azeotropu.

Przewody 71 i 72 z włączonym pływakowo sterowanym zaworem 73, regulującym ciśnienie, doprowadzają w sposób ciągły strumień rozpuszczalnika i kryształów siarki, korzystnie o temperaturze około 20 °C, do sortownika siarki 74, pracującego pod ciśnieniem nieco niższym od atmosferycznego. W sortowniku tym, umieszczonym pochyło, kryształy siarki odprowadzane są przenośnikiem ślimakowym 74' w stronę końca wyżej położonego, a rozpuszczalnik ścieka z nich. System rur wyrównywacza ciśnienia 59 połączony jest z komorą wlotową zaworu 73, jak to uwidoczniono na rysunku.

Rozpuszczalnik, który spłynął z kryształów, płynie przez przegrodę 75 i przewód 75', do wy-

mienników ciepła 68 i 76, w których ogrzewa się do temperatury tuż poniżej 121 °C lub zbliżonej, po czym za pomocą pompy 77 i przewodu 78 dostarczany jest do ekstraktora, z pokonaniem panującego w nim ciśnienia.

Ten ponownie ogrzany rozpuszczalnik zazwyczaj może zawierać bardzo niewielką ilość siarki, która oczywiście łączy się z rozpuszczoną siarką, odprowadzaną z ekstraktora pompą 45, a więc zostaje odzyskana.

Ponieważ woda wpływająca do wymiennika ciepła może mieć temperaturę 93–109 °C, a rozpuszczalnik ma temperaturę około 20 °C, przeto woda może być łatwo ochłodzona do temperatury o kilka stopni wyższej od temperatury wchodzącego rozpuszczalnika. Ponieważ pożądane jest ochłodzić tę wodę do temperatury około 20 °C, aby ułatwić szybkie i zupełne wypadanie kryształów siarki, przeto wymiennik ciepła 68' może być zasilany czynnikiem chłodzącym, np. wodą o temperaturze znacznie poniżej 20 °C. Rozpuszczalnik przepływający przez wymiennik ciepła 68 odzyskuje znaczną ilość ciepła utraconego poprzednio w płuczce, a dalsze ogrzanie może nastąpić w wymienniku 76 za pomocą czynnika ogrzewającego, takiego jak para wodna lub przegrzane pary rozpuszczalnika, pochodzące z destylatora 80, opisanego niżej.

Jeżeli stosuje się przegrzane opary z destylacji, to częściowo skraplają się one w wymienniku 76 i skropliny należy zbierać i ponownie używać w procesie, jak to dalej opisano.

Proste obliczenie i regulowanie temperatury i ilości rozpuszczalnika i wody pozwala na wydajne wykorzystanie ciepła z wody do rozpuszczalnika w wymienniku 68 i z rozpuszczalnika do wody w wymiennikach 48 i 64.

Kryształy siarki uniesione przez przenośnik 74' spadają przez rurę 79 do wyposażonego w płaszcz parowy destylatora 80, posiadającego węzownicę 81 do żywej pary i syfon 82 do skroplin. Siarkę ogrzewa się znacznie powyżej jej temperatury topnienia, np. do temperatury około 150 °C i oddestylowuje się pozostały rozpuszczalnik łącznie z porwaną przez niego wodą. Para mieszaniny azeotropowej o temperaturze 88 °C, a następnie pary rozpuszczalnika o temperaturze 121 °C uchodzą przez kołpak 83 i przewód 84 do chłodzonego wodą skraplacza 42. Destylator rozpuszczalnika wyposażony jest w szereg kaskadowych przegród 85, ponad którymi stopiona siarka spływa kaskadowo w stronę wyposażonego w płaszcz parowy syfonu wylotowego 86. Z tego syfonu siarka może być odbierana i zesłana do użytku, stosownie do żądania. Jest

ona całkowicie wolna od rozpuszczalnika, ponieważ zostaje on oddestylowany, a jak to dalej będzie wykazane, proces może być prowadzony bez zasadniczych strat rozpuszczalnika.

Skraplacz 42 może być chłodzony wodą lub innym odpowiednim czynnikiem. Do skraplacza wchodzi pary azeotropu oraz pary rozpuszczalnika i skraplają się, a skropliny przechodzą następnie przez przewód 87 do rozdzielacza 88, w którym rozdzielają się dzięki różnicy ciężarów właściwych. Rozpuszczalnik ma ciężar właściwy 1,6, przeto oddziela się łatwo od wody. Woda podpływa do góry po jednej stronie środkowej, pionowej przegrody 88' i odpływa w sposób ciągły rurą 89 do zbiornika wodnego 90, z którego może być odprowadzana przez przewód 91 za pomocą pompy 92 do przewodu 67 w celu ponownego użytku w płuczce 64. W razie potrzeby można do zbiornika 90 dodawać świeżą wodę z odpowiedniego źródła.

Czysty rozpuszczalnik spływa w sposób ciągły przez przewód 93 do zbiornika zamkniętego 94 z zaworem spustowym 95, regulowanym pływakiem, po czym za pomocą pompy 96 wtryskiwana jest w górny koniec do ekstraktora 15.

Ponieważ ze skraplacza 42 dostają się do rozdzielacza 88 pewne ilości nie skroplonych par oraz nie skraplające się gazy, przeto rozdzielacz ten jest stale poddawany ssaniu za pomocą wentylatora 100, za pośrednictwem przewodu 97, zaworu regulującego 98, przewodu 99, pochłaniacza węglowego 103 i przewodów 101 i 102. W pochłaniaczu zostają wchłonięte resztki ewentualnie zawartych par rozpuszczalnika, a nie skraplające się gazy wyrzucane są przez wentylator do otaczającej atmosfery. Gdy pochłaniacz zostanie nasycony lub w z góry ustalonych odstępach czasu odcina się za pomocą zaworu trójdrożnego wentylator 100 i przez przewód 105 wprowadza żywą parę z góry w dół pochłaniacza usuwając zeń rozpuszczalnik w postaci pary azeotropu, którą prowadzi się przez zawór regulujący 106 i przewód 107 do skraplacza 42, gdzie para ta skrapla się, a skropliny rozdzielają się następnie na rozpuszczalnik i wodę w rozdzielaczu 88. Po ukończeniu przedmuchiwania parą zmienia się na powrót położenie zaworu 104 i wentylator 100 może podjąć swe normalne działanie.

Ciśnienie wywierane na zbiornik 94, jest wyrównywane za pomocą przewodów 108 i 109 do skraplacza 42, jak uwidoczniło na rysunku. Rura 110, połączona z niższym końcem sortownika 74, służy do doprowadzania do skraplacza tych par azeotropu i rozpuszczalnika, które mo-

gą przedostawać się do sortownika podczas przepływu roztworu przez zawór 73 redukujący ciśnienie.

Reasumując, sposób w urządzeniu uwidocz-nionym na fig. 1—4 prowadzi się następująco. Rozdrobnioną rudę siarkonośną wprowadza się do ekstraktora 15, w którym znajduje się go-rący ciekły rozpuszczalnik, który rozpuszcza siarkę zawartą w rudzie. W ekstraktorze utrzy-mywane jest ciśnienie wystarczająco wysokie do tego, aby azeotrop wody i rozpuszczalnika, mający temperaturę wrzenia 88 °C pod ciśnie-niem atmosferycznym, nie wrzał w temperaturze topnienia siarki lub poniżej tej temperatury. Ruda uwolniona od siarki doprowadzana jest w sposób ciągły do suszarni odpadów 30, w któ-rej utrzymywane jest ciśnienie nieco niższe od atmosferycznego i która służy do odparowywa-nia pozostałości rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik ten w postaci pary azeotropu odzyskiwany jest do ponownego użytku w skraplaczu. Gorący rozpuszczalnik, zawierający rozpuszczoną siarkę, przechodzi przez zwilżacz 48 do rozdzielacza 53, w którym zwilżone drobne cząstki stałe, na sku-tek różnicy ciężaru właściwego, oddzielają się od roztworu, jak wyjaśniono wyżej. Roztwór siarki w rozpuszczalniku wprowadza się do płuczki 64, gdzie podlega on dalszemu chłodze-niu, dzięki czemu zarodki kryształów rosną w większe kryształy siarki.

Następnie rozpuszczalnik wraz z kryształami siarki wprowadza się do sortownika 74, z któ-rego rozpuszczalnik odcieka i zwracany jest do ekstraktora. Siarka przechodzi dalej do desty-latora rozpuszczalnika 80, w którym zostaje ponownie stopiona, podczas gdy reszta rozpuszczalnika oddestylowuje z niej. Cała ilość rozpuszczalnika z suszarni i z destylatora podlega skropleniu i zwracana jest do procesu. Po-dobnie cała ilość wody lub prawie cała, użyta w procesie, jest utrzymywana w zamkniętym obiegu, z wyjątkiem tej ilości, jaka uchodzi z suszarni odpadowej rudy.

Urządzenie do wykonywania odmiany spo-sobu według wynalazku uwidocznione jest na Fig. 5. Ta odmiana sposobu może być stosowana tam, gdzie dostępne są duże ilości zimnej wody przy niskim jej koszcie. Woda ta powinna mieć temperaturę znacznie poniżej 20 °C i użycie jej w sposób niżej opisany powinno być bardziej opłacalne niż stosowanie sposobu opisanego w odniesieniu do fig. 1. Według odmiany stosuje się płuczkę 151, o podobnej budowie i podobnym przeznaczeniu jak płuczka 64, ale do chłodze-nia roztworu do temperatury około 20 °C wpro-

wadza się koło dna płuczki przewodem 152 w sposób ciągły świeżą zimną wodę z wspomnia-nego wyżej źródła zaopatrzenia. Pompa 153 od-ciąga w sposób ciągły ogrzaną wodę przez rurę przelewową 154 z górnej części płuczki i pom-puje ją przez zwilżacz 155 do zmieszania z roz-tworem dostarczanym tam przez przewód 156 z ekstraktora, który pracuje tak, jak opisany wyżej ekstraktor 15 z fig. 1.

Szybkość przepływu wody przez płuczkę 151 reguluje się znanymi środkami, nie uwidoczni-onymi na rysunku, tak aby woda wpływająca do zwilżacza spełniała to samo zadanie, co i woda przepływająca przez zwilżacz z fig. 1.

W odrożnieniu od sposobu, opisanego w od-niesieniu do fig. 1, nie czyni się tu jednak żad-nych wysiłków, aby zawiesina zbierała się w warstwie pośredniej między wodą i roztworem. Ściąga się raczej całą warstwę wody i zwilżo-nych części stałych, unoszącą się nad roztworem w zwężeniu rozdzielacza 158 i odprowadza się ją przewodem 159 do komory spustowej 159', gdzie oddzielają się ewentualnie obecne pary azeotro-pu, które kieruje się do skraplacza 42 zwykłymi przewodami, nie uwidocznionymi na rysunku. Część wody oddzielonej, zawierającej zawiesinę cząstek stałych, jaka jest potrzebna do utworze-nia azeotropu w suszarni, można doprowadzać do tej suszarni 30, połączonej z ekstraktorem 15.

Roztwór odprowadza się z rozdzielacza 158 ru-rą 160, przez zbiornik przelewowy 161 i rurą 162 do dalszego chłodzenia i krystalizacji w płuczce 151. Tak jak w sposobie opisanym w odniesieniu do fig. 1, zimny roztwór odprowadza się z dna płuczki rurą 163 i dostarcza rurą 69 do zbiornika przelewowego 70 do dalszego traktowania jak opisano powyżej.

Dalsza odmiana sposobu według wynalazku opisana jest w związku z urządzeniem przedsta-wionym na fig. 6. Wymaga ona większości apa-ratów przedstawionych na fig. 1, ale unika się tu stosowania płuczki jako środka drugiego stop-nia do chłodzenia roztworu i wywoływania kry-stalizacji całej ilości siarki w postaci dużych kryształów. Stosuje się tu ten sam zwilżacz i oddzielacz drobnych części stałych co i na fig. 1 ale następnie wodę, odciągniętą z warstwy po-nad warstwą zwilżonych drobnych części sta-łych, zwraca się z rozdzielacza 170 rurą 171 za pomocą pompy 172 poprzez zwilżacz 173 z po-wrotem do rozdzielacza. Woda chłodząca oraz świeża woda uzupełniająca może być w miarę potrzeby dodawana przewodem 174 i powodować ten sam pierwszy stopień częściowego chłodzenia roztworu jak to opisano w odniesieniu do fig. 1.

Jak to wynika z opisu w związku z fig. 1, zwilżone drobne cząstki stałe, wraz z wodą, której zawracanie przez rurę 171 i zwilżacz nie jest pożądane, mogą być odciągane z rozdzielacza drobnych części stałych przewodem 175 i 175' w celu doprowadzenia do suszarni odpadowej rudy.

Rozpuszczalnik, zawierający zawieszone cząstki rudy, może być odprowadzany z dna rozdzielacza 170 przez przewód 176 do zbiornika przelewowego 177, a z niego przewodem 178 przez sterowany pływakiem zawór 178' regulujący ciśnienie, do kadzi próżniowej 179, do której wpływając ma temperaturę około 93 °C. Na powierzchnię roztworu w kadzi kieruje się następnie przewodem 180, w sposób ciągły, strumień zimnej wody, regulując go zaworem 181 lub w inny odpowiedni sposób.

W kadzi próżniowej, nad poziomem cieczy, umieszczona jest w dowolny odpowiedni sposób taca 182 z węzownicą chłodzącą 183, przez którą przepływa czynnik chłodzący np. woda. W temperaturze panującej w kadzi i pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego rozpuszczalnik paruje z roztworu szybko tworząc z wodą azeotrop o temperaturze wrzenia, pod danym ciśnieniem, znacznie wyższym od temperatury węzownicy chłodzącej 183. Pary azeotropu unoszą się i kierują do tacy, gdzie przy zetknięciu z węzownicą 183 skraplają się szybko na jej powierzchni, a skropliny zbierają się na tacy 182, skąd są odprowadzane rurą 184 za pomocą pompy 185 i przewodem 186 do rozdzielacza 187, działającego na zasadzie różnicy ciężyć właściwych i połączonego ze skraplaczem i pochłaniaczem węglowym, nie uwidocznionymi na fig. 6, a działającymi w sposób opisany w związku z fig. 1. Rozdzielona woda i rozpuszczalnik mogą być ponownie użyte do procesu.

Skraplanie pary azeotropu sprzyja powstawaniu próżni. Kołpak 188 łączy się szeregowo z jednym lub wieloma pochłaniaczami węglowymi 189 i pompą próżniową 190, a pozbawione rozpuszczalnika gazy i pary wypuszcza się do otaczającej atmosfery. Działanie pochłaniacza i jego przedmuchiwanie jest takie, jak opisano w odniesieniu do fig. 1.

W kadzi próżniowej 179 roztwór może być łatwo ochłodzony do temperatury około 27 °C, co zapoczątkuje tworzenie się dużych kryształów siarki. Kryształy te wraz z rozpuszczalnikiem prowadzi się przewodem 192 za pomocą pompy 193 do sortownika siarki 194. Sortownik ten łączy się z destylatorem 195. Działanie tych

obu aparatów jest takie, jak opisano w odniesieniu do fig. 1.

System rur wyrównywacza ciśnienia 191 łączy się tak, aby wyrównywać ciśnienie w aparatach 170, 177 i 178'.

Ze względu na to, że sposób według wynalazku może być niekiedy stosowany do przerobu rud siarkonośnych zawierających węglowodory, przeto należy zastosować środki umożliwiające ekstrakowanie tych węglowodorów bez zakłócania opisanego wyżej ekstrakowania siarki oraz umożliwić otrzymywanie siarki nie zawierającej tych węglowodorów. Gdy zawartość węglowodorów w rudzie przekracza znacznie 10 %, to prawdopodobnie byłoby bardziej opłacalne ekstrahować te węglowodory rozpuszczalnikiem w temperaturze znacznie poniżej temperatury topnienia siarki, zanim rudę podda się opisanemu wyżej procesowi. Jeżeli jednak ruda zawiera mniej niż 10 % węglowodorów, to zgodnie z wynalazkiem przerabia się ją korzystnie w urządzeniu uwidocznionym na fig. 7.

Jak przedstawiono na fig. 7 do rury 72 z fig. 1 prowadzącej roztwór do sortownika siarki, dołącza się rurą 201, prowadzącą do pompy dozującej 202, która odprowadza roztwór otrzymany w procesie opisanym w odniesieniu do fig. 1, w takich ilościach, by utrzymać zawartość węglowodorów w roztworze w sortowniku i ekstraktorze poniżej żadanego, stałego niskiego poziomu. Pompa 202 dostarcza część roztworu do chłodnicy 203, korzystnie chłodzonej czynnikiem chłodzącym tak, aby temperatura roztworu wpływającego do przewodu 204 wynosiła około 5 °C lub mniej. Roztwór przechodzi do pomocniczego sortownika siarki 205, gdzie oddziela się wolne od węglowodorów kryształy siarki i wprowadza je rurą wylotową 206 do destylatora rozpuszczalnika, takiego jak destylator 80, opisany w związku z fig. 1. W tym destylatorze siarkę topi się, a przylegający do niej rozpuszczalnik oddestylowuje się i odzyskuje. Główną masę rozpuszczalnika z rozpuszczonymi w nim węglowodorami dostarcza się rurą 207 do dobrze izolowanego destylatora 208, zaopatrzonego w węzownicę parową 209. W destylatorze tym odparowuje się rozpuszczalnik od węglowodorów, odprowadza go rurą 210 i po skropleniu zwraca do ekstraktora. Pozostałe w destylatorze węglowodory odprowadza się przez syfon 211 do zbiornika magazynowego. Stanowią one oczywiście wartościowy produkt uboczny.

Rozpuszczalnik w sortowniku pomocniczym 205, jak również w sortowniku 74, zawiera węglowodory rozpuszczone. W obu tych sortowni-

kach oddziela się przeto mechanicznie siarkę wolną od węglowodorów. Ponieważ rozpuszczalnik ściekający z sortownika 74 zawiera węglowodory, przeto przy zwracaniu go do obiegu roślaby zawartość w nim węglowodorów. Aby temu zapobiec, odprowadza się w sposób ciągły i przerabia w urządzeniu uwidocznionym na fig. 7, co najmniej taką ilość węglowodorów w rozpuszczalniku, jaka wprowadzana jest również w sposób ciągły ze świeżą rudą.

Gdyby zawartość węglowodorów w rudzie była dostatecznie duża, wówczas możnaby odprowadzać wszystkich roztwór z rur 71 i 72 do urządzenia przedstawionego na fig. 7 i przerabiać ją w sposób opisany powyżej i uzyskiwać oddzielnie siarkę, rozpuszczalnik i węglowodory.

Jest więc rzeczą oczywistą, że sposób według wynalazku daje się łatwo dostosować do ekstrahowania rozpuszczalnikami siarki z różnych rud, zawierających wolną siarkę i że można go dostosowywać do różnych warunków. Stosując wyżej opisany sposób otrzymuje się siarkę z dobrą wydajnością, a czystość otrzymanej siarki przekracza 99,5 %.

Jak wyżej podano, można zgodnie z wynalazkiem stosować nie tylko czterochloroetylen, ale i inne rozpuszczalniki, odpowiadające wymaganiom. Odpowiedni rozpuszczalnik powinien mieć wysoką zdolność rozpuszczania siarki w temperaturze bliskiej lub nieco wyższej od temperatury topnienia siarki. Jego temperatura wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym albo nieco niższym lub wyższym od niego, powinna leżeć powyżej temperatury, w jakiej ma rozpuszczać siarkę, ale nie powinna leżeć tak wysoko, by odparowywanie rozpuszczalnika od siarki w aparacie destylacyjnym 80 lub w kadzi próżniowej 179 było nieekonomiczne.

Ze względu na to, że rudy siarkonośne mogą często zawierać wilgoć, której nie trzeba, lub nie można w sposób opłacalny usunąć przed procesem ekstrahowania, jak również biorąc pod uwagę to, że temperatura w ekstraktorze i roztworze odprowadzanego z niego, może być wyższa od temperatury wrzenia azetropu, korzystnie jest stosować rozpuszczalnik, który z wodą tworzy azetrop o prężności pary w warunkach procesu nie za wysokiej, gdyż dąży się do utrzymania w tych warunkach takiego ciśnienia, które zasadniczo zapobiega tworzeniu się pary azetropu.

Poza tym rozpuszczalnik nie powinien w zetknięciu się z innymi materiałami powodować zjawiska korozji, jak również nie powinien stwarzać innych niebezpieczeństw.

Z grupy chlorowcowanych węglowodorów, oprócz czterochloroetyleny, odpowiedni jest czterochloroetan i ewentualnie niektóre fluorowęglowodory, dostępne w odpowiednich ilościach i po opłacalnych cenach oraz wolne od zanieczyszczeń, które mogłyby stać na przeszkodzie ich zastosowaniu w sposobie według wynalazku.

Jest rzeczą oczywistą, że w opisanym wyżej urządzeniu można stosować znane urządzenia kontrolujące i regulujące oraz że różne szczegóły sposobu i urządzenia według wynalazku mogą być zmienione nie wykraczając poza zasadnicze ramy wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłego ekstrahowania siarki z rudy, znamienny tym, że rozdrobnioną rudę zanurza się w kąpieli z gorącego rozpuszczalnika o temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia siarki lub wyższej od temperatury topnienia siarki, ekstrahuje siarkę z rudy za pomocą gorącego rozpuszczalnika, odciąga gorący roztwór rozpuszczalnika i rozpuszczonej siarki zawierający zawieszone cząstki rudy, oddziela roztwór od cząstek rudy, wytrąca główną masę siarki zawartej we wspomnianym gorącym roztworze przez ochłodzenie tego roztworu, oddziela wytrąconą siarkę od rozpuszczalnika, przy czym w różnych stadiach procesu odzyskuje się rozpuszczalnik i ponownie stosuje się go do ekstrahowania.
2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że zawieszone cząstki rudy wydziela się z roztworu siarki w rozpuszczalniku przez zmieszanie roztworu z ogrzaną wodą o takiej temperaturze i w takim stosunku do roztworu, aby zasadniczo uniknąć wytrącania się siarki w postaci stałej, a spowodować jedynie zwilżenie zawieszonych cząstek i wydzielenie się ich w postaci warstwy pośredniej między warstwą wody i warstwą roztworu siarki w rozpuszczalniku, po czym każdą z wymienionych warstw odprowadza się oddzielnie w sposób ciągły.
3. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że z gorącego roztworu siarki w rozpuszczalniku wytrąca się siarkę przez zmieszanie go z zimną wodą, a uzyskiwaną przy tym ogrzaną wodę odprowadza się w sposób ciągły do dalszego użytku.
4. Sposób według zastr. 3, znamienny tym, że wytrąconą siarkę oddziela się od rozpuszczalnika na zasadzie różnicy ciężarów właściwych, a pozostałe ślady rozpuszczalnika

odzyskuje się z oddzielonej siarki przez ponowne jej stopienie i oddestylowanie rozpuszczalnika.

5. Sposób według zastr. 4, znamieny tym, że po oddzieleniu wykryształizowanej siarki od ochłodzonego rozpuszczalnika, wykorzystuje się ten rozpuszczalnik do chłodzenia wody, używanej do zwilżania cząstek rudy, zawieszonych w roztworze siarki w rozpuszczalniku.
6. Sposób według zastr. 1—5, znamieny tym, że gorący roztwór siarki podczas zwilżania wodą zawieszonych w nim cząstek rudy, wytrącania i oddzielania siarki odcina się od otaczającej atmosfery zapobiegając przez to stratom par azeotropu.
7. Sposób według zastr. 1, znamieny tym, że ekstrahowanie siarki z rudy przeprowadza się pod ciśnieniem większym od atmosferycznego.
8. Sposób według zastr. 2, znamieny tym, że zwilżanie cząstek rudy zawieszonych w roztworze siarki w rozpuszczalniku przeprowadza się pod ciśnieniem większym od atmosferycznego.
9. Sposób według zastr. 1—7, znamieny tym, że ekstrahowanie siarki z rudy za pomocą

ogranzonego rozpuszczalnika przeprowadza się po zwilżeniu rudy wodą.

10. Sposób według zastr. 1, 3, znamieny tym, że schładzanie roztworu siarki w rozpuszczalniku i wytrącanie z niego siarki przeprowadza się pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego.
11. Sposób według zastr. 1—10, znamieny tym, że obejmuje dodatkową czynność ekstrahowania węglowodorów, zawartych w rudzie, przez oddzielanie w sposób ciągły części roztworu siarki w rozpuszczalniku i kierowanie jej do ekstraktora węglowodorów, gdzie następuje oddzielanie i usuwanie ich z roztworu.
12. Sposób według zastr. 1—11, znamieny tym, że stosuje się rozpuszczalnik o dużej zdolności rozpuszczania siarki w temperaturze zbliżonej lub wyższej od temperatury topnienia siarki, a posiadający stosunkowo niską temperaturę wrzenia, jak np. czterochloroetylen lub podobny rozpuszczalnik.

American Sulphur and Refining Company

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

