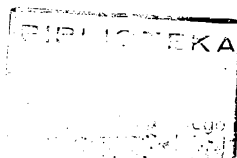


25 września 1930 r.

C216 1/04

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 12309.

Comstock & Wescott, Inc.
(Boston, Massachusetts, Stany Zjednoczone Ameryki).

Kl. 18 a-1.

182, 1/04

Sposób otrzymywania tlenku żelaza i siarki.

Zgłoszono 5 lipca 1928 r.

Udzielono 16 lipca 1930 r.

Rudy siarczkowe zawierające żelazo, jak np. piryty, przerabiano dotychczas do rozmaitych celów zapomocą chloru lub chlorku siarki, lecz najczęściej rudę siarczkową prażono, przed potraktowaniem jej chlorem w celu przemiany tej rury w rudę tlenkową, czyli że siarka była usuwana z tej rudy przed przerobieniem jej zapomocą chloru. Chlor lub chlorek siarki używano również do usuwania z rudy siarki, a to drogą przetworzenia w chlorki metalów zawartych w tej rudzie i wydzielania siarki czystej lub w postaci chlorku siarki. Zapomocą żadnego z tych sposobów nie można było jednak otrzymać siarki o takiej czystości, aby posiadała ona wartość handlową, ponieważ nie wydzielala się ona w stanie czystym, czyli że niemożliwe było dotychczas otrzymywanie siarki czystej

zapomocą chloru. Sposoby powyższe były również niepraktyczne z tego względu, iż napotymano w nich na znane trudności przy skraplaniu par siarki, która w temperaturze około 114°C stapia się na rzadki i bardzo ciekły płyn, a w temperaturach znacznie wyższych od tego punktu topliwości siarka staje się lepka i podobną do smoły, przyczem w temperaturze pomiędzy 200 — 250°C staje się ona tak zawieszona, iż nie może już płynąć. Te właśnie własności siarki uniemożliwiały dotychczas użycie zwykłych skraplaczy umożliwiających otrzymywanie siarki bez przerwy, czyli otrzymywanie siarki w stanie płynnym, wobec czego siarka otrzymywana była dotychczas z par jedynie w postaci stałej, czyli tak zwanego kwiatu siarki.

W badaniach nad niniejszem wynalaz-

kiem stwierdzono, że z pirytów i innych rud siarkowych zawierających żelazo można otrzymywać ekonomicznie siarkę czystą stosując pewne środki. Zapomocą sposobu, który stanowi przedmiot wynalazku można otrzymywać ekonomicznie z pirytów, siarkę czystą, a w wypadku zastosowania tego sposobu do rud siarczkowych, zawierających żelazo i niewielką domieszkę innych metalów wartościowych, otrzymuje się cenne produkty uboczne w postaci dogodnej, np. nikiel w postaci chlorku niklu.

Sposób niniejszy pozwala również otrzymywać z rudy siarczkowej żelazo w postaci tlenku żelaza, czyli że z rudy otrzymuje się dwa produkty wartościowe, a mianowicie: siarkę i tlenek żelaza, a obok tego produkty uboczne, jak np. cynk, ołów, nikiel, miedź i inne, przyczem zarówno tlenek żelaza jak i siarka otrzymywane są w stanie bardzo czystym, dzięki czemu siarkę można zużytkować do wyrobu kwasu siarkowego sposobem kontaktowym, przyczem tlenek żelaza nie zawiera zupełnie fosforu i siarki.

Podczas otrzymywania tlenku żelaza, żelazo zawarte w rudzie przechodzi w chlorek żelazowy w postaci pary, którą spala się następnie w powietrzu stosownie do sposobu opisanego w amerykańskim patencie Nr 1552786. Podczas tego spalania chlorku żelazowego wywiązuje się chlor o najwyższem stężeniu wynoszącym 33°, które to stężenie daje się całkowicie osiągnąć w praktyce. Chlor w sposobie niniejszym stosuje się obiegowo czyli cyklicznie, a mianowicie rozcieńczony chlor uchodzący z palnika komory utleniającej zostaje użyty do chlorowania rudy, z której usuwa siarkę, tworząc chlorek żelazowy, spalany następnie celem ponownego otrzymania rozcieńczonego chloru.

Chcąc otrzymać z rud siarczkowych siarkę możliwie jak najczystsza trzeba, aby siarka ulatniała się z rudy w postaci pary w temperaturze parowania możliwie

jak najniższej i aby para siarki nie zawierała innych par, które skropliłyby się następnie w skraplaczu, gdyż obecność np. chlorku siarki lub żelaza w siarce otrzymywanej w skraplaczu obniża jej wartość i ogranicza jej zastosowanie.

Siarka wrze przy temperaturze około 445°C, lecz paruje w temperaturach znacznie niższych, jeżeli przepuszczać nad nią strumień innych par lub gazów. Stosując rozcieńczony chlor otrzymany zapomocą sposobu opisanego we wzmiankowanym patencie, temperatura potrzebna do odparowania siarki może wynosić tylko 300 — 320°C.

Sposób niniejszy stosujący chlor rozcieńczony polega na tem, iż chlor i rozdrobniona lub sproszkowana ruda siarczkowa przechodzą przez komorę chlorującą w kierunkach sobie przeciwnych i to tak, iż chlorowana ruda wychodzi z tej komory o tak niskiej temperaturze, iż otrzymany chlorek żelazowy jest w stanie stałym, przyczem przy wyjściu rudy z komory istnieje nadmiar chloru, wskutek czego powstaje chlorek nie żelazawy lecz żelazowy. W miejscu natomiast wprowadzania rudy do komory chlorującej i odciągania z niej par siarki, temperaturę utrzymuje się na możliwie najniższym poziomie, umożliwiającym jeszcze całkowite odparowywanie siarki.

Temperatura ta zależy od stopnia rozcieńczenia par siarkowych, i na ogół biorąc powinna wynosić od 300 do 350°C, gdyż już przy temperaturze powyżej 400°C otrzymana siarka nie jest czysta.

Temperatury rudy w miejscach pośrednich, czyli pomiędzy wlotem i wylotem komory chlorującej, mogą być wyższe od wskazanych powyżej. Jeżeli wziąć pod uwagę posuwający się słup rudy, to temperatura chloru otaczającego rudę w miejscu wydalenia z komory chlorującej jest taka, iż pewna ilość chlorku żelazowego odparowuje i miesza się z chlorem, oddzia-

ływując na rudę, wskutek czego powstaje w niej chlorek żelazawy posuwający się nadal wraz z rudą.

Gazy otaczające słup rudy w tym końcu wyjściowym zawierają dość dużo par chlorku żelazowego oraz pary chlorku siarki, lecz w końcu chlorek żelazowy wychodzi z komory chlorującej w stanie stałym i zmieszany z pozostałościami rudy i chlorkami innych metali obecnych w rudzie.

Mieszanie pozostałości rudy z chlorem żelazowym ogrzewa się następnie do temperatury 310 — 350°C w celu odparowania chlorku żelazowego, którego pary spalane zostają potem w powietrzu celem otrzymania stałego tlenku żelaza i rozcieńczonego chloru, użytkowanego ponownie w cyklu. Jeżeli do powietrza użytego do spalania chlorku żelazowego dodać od 4 do 5% tlenku węgla (jak np. gazu retortowego), to wtedy otrzymuje się, zamiast subtelnie sproszkowanego, grubo-krystaliczny tlenek żelaza, przyczem gaz retortowy rozcieńcza jeszcze bardziej chlor, co jest pożądane ze względu na siarkę.

Chlor uchodzący z palnika utleniacza posiada temperaturę zbyt wysoką, wobec czego należy ciepło tego chloru użyć do podgrzania powietrza użytego do spalania chlorku żelazowego, przyczem, w razie użycia gazu retortowego, gaz ten należy sprężyć i doprowadzać do rury powietrznej za pośrednictwem odpowiedniego inżektora lub aspiratora, umieszczonego w pobliżu końca tej rury dla zrównoważenia prężności panującej w podgrzewaczu powietrza.

Gaz retortowy powinien być gorący i nie zawierać wodoru, metanu, wody i innych ciał, gdyż wodór lub wilgoć powodują straty chloru wskutek przetwarzania go w kwas solny.

Żelazo zawarte w powyższym słupie rudy może być zamieniane kolejno najpierw w chlorek żelazawy, a następnie w

chlorek żelazowy, wychodzący z urządzenia chlorującego w stanie stałym. Przemiana żelaza w chlorek żelazawy i chlorek żelazowy można przeprowadzać w oddzielnych komorach chlorujących i w odpowiednich warunkach, co jest bardziej korzystne w wypadku przerabiania rudy porcjami, aniżeli przerabiania jej w sposób ciągły.

W razie kolejnego przetwarzania rudy w te dwa różne chlorki, najlepiej jest otrzymywać chlorek żelazawy zapomocą zetknięcia rudy nie z samym chlorem, lecz chlorkiem siarki ($S_2 \cdot Cl_2$), gdyż wtedy nie może powstać chlorek żelazowy, lecz reakcja jest w zasadzie ta sama, jak poprzednio, a mianowicie siarka rudy zostaje usunięta w postaci pary poddanej następnie skropleniu, przyczem wraz z siarką rudy uchodzi również siarka zawarta w chlorku siarki użytym w roli reagentu. Chlor użyty do otrzymania chlorku żelazowego, przepuszcza się więc w tym celu ponad gorącą siarką, otrzymaną podczas niniejszej przeróbki, i wtedy pewna ilość pary siarki miesza się z chlorem, tworząc chlorek siarki nie zawierający przymieszki czystego chloru.

Temperaturę mieszaniny par siarki z gazami obojętnymi po wyjściu tej mieszaniny z pierwszej komory chlorującej obniża się tak, aby siarka wydzieliła się w postaci rzadkiego płynu. Temperaturę tę wynoszącą od 115 do 165°C, można utrzymywać, odzyskując jednocześnie ciepło zawarte w parach siarki, zapomocą skraplacza w postaci pionowego, parowego kotła wodnorurkowego, w którym pary siarki przechodzą krętą drogę, ochładzając się dostatecznie bez unoszenia siarki w zawiesinie. Jeżeli w tym kotle wytworzyć prężność pary wynoszącą od 1 do 6 atmosfer (na manometrze), to wtedy nazewną rurek tego kotła powstaje temperatura sprzyjająca najlepiej skropleniu par siarki. Gazy pozostałe po skropleniu siarki

składają się głównie z azotu, a wobec tego mogą być zużytkowane jako źródło azotu.

W wypadku przetwarzania żelaza zawartego w rudzie najpierw na chlorek żelazawy ($FeCl_2$), a następnie chlorek żelazowy ($FeCl_3$) w oddzielnych komorach chlorujących, otrzymywanie tego pierwszego związku wymaga dwa razy więcej chloru aniżeli drugiego, wobec czego strumień rozcieńczonego chloru dopływający z palnika utleniającego żelazo rozdzielony zostaje na strumień większy i mniejszy, które, w razie przeróbki rudy, zawierającej żelazo jedynie w postaci siarczku żelaza, są do siebie w ścisłym stosunku ilościowym jak 2 : 1; jeżeli jednak ruda ta zawiera nikiel lub inny metal zatrzymujący chlor, to wtedy większy strumień powinien być odpowiednio powiększony.

Zastosowanie takie rozczepionego strumienia chloru jest również korzystne z tego względu, iż chlorek żelazowy otrzymuje się odrazu w postaci pary, przyczem spala się następnie w stanie rozcieńczonym, czyli że unika się oddzielnego, kłopotliwego odparowywania chlorku żelazowego. Chlor otrzymany zostaje przytem w stanie bardziej rozcieńczonym, aniżeli w przypadku oddzielnego odparowywania chlorku żelazowego w celu wytworzenia zeń pary nierozcieńczonej, podlegającej następnie spalaniu.

Dwie trzecie ilości azotu zawartego w powietrzu użytym do spalania chlorku żelazowego zostaje wydzielone podczas powstawania chlorku żelazowego. Żelazo zatrzymuje chlor w postaci nietłotnego chlorku żelazowego, a pozostałe gazy uchodzą wraz z siarką do skraplacza, przyczem jedna trzecia część azotu powraca do palnika utleniacza; jeżeli urządzenie służące do przeprowadzania niniejszego sposobu zostaje należycie naregulowane, to wtedy stężenie chloru wynosi tylko od 18,5% do

25%, jednak pożądanę są jeszcze większe rozcieńczenia chloru, gdyż są one korzystne dla otrzymywania siarki.

Wynalazek niniejszy można zastosować także do surowców sztucznych, jak np. do surowców stężonych i koncentratów, oraz do naturalnych rud siarczkowych, przyczem surowce te powinny być drobno zmielone; w razie zaś przerabiania ich porcjami, mieszanina ziaren tych surowców o rozmaitej wielkości źle przepuszczałaby gazy, wobec czego surowce te należy rozdrobnić i podzielić następnie na części składające się z ziaren równomiernej wielkości, które to części należy potem przerabiać oddzielnie, albo też utworzyć z nich oddzielne warstwy umieszczone jedna nad drugą.

Na rysunku fig. 1 przedstawia schemat urządzenia, zawierającego jedną komorę chlorującą, służącego do przeprowadzenia niniejszego sposobu, i fig. 2 — schemat takiegoż urządzenia zawierającego dwie komory chlorujące, lecz pozbawionego odparowycza dla chlorku żelazowego.

Rudę siarczkową, lub podobny materiał wprowadza się do komory chlorującej 5 (fig. 1) zapomocą leja 6 w taki sposób, iż ruda ta przesuwą się w tej komorze w kierunku przeciwnym przepływowi chloru, doprowadzonego rurą 7 z komory utleniającej 8. Chlor wchodzi do rudy w komorze 5 na miejsce siarki, która, posiadając najniższą temperaturę umożliwiającą pozostawanie siarki w stanie pary i będąc rozcieńczoną innymi gazami, przechodzi rurą 9 do skraplacza 10, z którego siarka, po skropleniu się, odpływa rurą 11, a pozostałe gazy uchodzą rurą 12.

Chlorek żelazowy w stanie stałym wychodzi z komory 5 wraz z pozostałościami rudy, które mogą zawierać chlorki innych metali, jak np. niklu, rurą 13 do odparowycza 14, gdzie chlorek żelazowy zostaje odparowany i odprowadzony rurą 15 do utleniacza 8 zasilanego wysoko prze-

grzanem powietrzem zapomocą rury 16. Tlenek żelazowy odciągany jest z utleniacza 8 przewodem 17, a pozostałości rudy usuwa się z odparowywacza 14 przewodem 18, dla wydzielenia z tych pozostałości innych metali. Chlor wywiązany przez spalenie chlorku żelazowego w utleniaczu 8 powraca rurą 7 do komory 5, w celu przerobienia następnej porcji rudy, lub innego surowca, zawierającego żelazo i siarkę.

W urządzeniu podanem na fig. 2 rudę lub podobny materiał, zawarty w komorze chlorującej 5, traktuje się jedynie $\frac{2}{3}$ ilości chloru wywiązanego w utleniaczu 8, utrzymując, podobnie jak w przypadku uwidocznionem na fig. 1, siarkę w postaci pary, która uchodzi wraz z gazami obojętnymi do skraplacza 10; w komorze 5 powstaje chlorek żelazawy, który zapomocą rury 19 przechodzi do drugiej komory chlorującej 20.

Rura 21 prowadząca chlor z utleniacza 8 rozgałęzia się w miejscu 22 tak, iż około $\frac{2}{3}$ ilości chloru dopływającego z utleniacza 8 wchodzi przez rurę 23 do komory 24, w której powstaje wtedy chlorek siarki wprowadzany następnie do komory 5 dla wytworzenia w niej chlorku żelazowego, a pozostała $\frac{1}{3}$ część chloru dopływającego z utleniacza 8 przechodzi rurą 25 do drugiej komory chlorującej 20, z której pozostałości rudy usuwane są zapomocą przewodu 18, a odparowany chlorek żelazowy wywiązany w tej komorze przechodzi rurą 26 do utleniacza 8. Komorę 24 zasila się co pewien czas czystą siarką, otrzymaną w skraplaczu 10.

Na rurach 9 i 26 obu powyższych urządzeń można umieścić odpylacze, a rura 25 urządzenia podanego na fig. 2 może posiadać odgałęzienie, służące do wprowadzania do niej w razie potrzeby, dodatkowego chloru, przyczem utleniacz 8 można zaopatrzyć w rurę doprowadzającą doń gaz retortowy w razie, gdyby chodziło o otrzy-

manie gruboziarnistego tlenku żelazowego.

Zastrzeżenie patentowe.

1. Sposób wytwarzania siarki o wysokiej czystości z jednoczesnem otrzymywaniem czystego tlenku żelaza, lub bez otrzymywania tego tlenku z rud siarczkowych, zawierających żelazo i ewentualnie inne składniki wartościowe, względnie z materiałów innych, zawierających żelazo i siarkę, znamienny tem, że materiał wyjściowy jest traktowany rozcieńczonym czynnikiem chlorującym, celem zastąpienia siarki i wydzielenia jej w stanie wolnym z wytwarzaniem chlorku żelazowego i temu podobnych chlorków, przyczem stopień rozcieńczenia czynnika chlorującego jest dobrany tak, iż umożliwia oddzielanie rozcieńczonych par siarki od chlorku żelazowego i temu podobnych chlorków przy temperaturach, przy których chlorki te posiadają nieznaczną prężność par, dość wysokich jednak na to, aby cała ilość siarki znajdowała się w postaci pary.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że chlorowanie skutecznia się jako proces obiegowy cykliczny, w którym chlor krąży nieprzerwanie, a chlorek żelazawy, wytwarzany podczas wydzielania siarki, jest przetwarzany następnie w chlorek żelazowy i chlor i zostaje wydzielony ponownie w znany sposób przez spalanie w powietrzu w postaci par chlorku żelazowego, przyczem produktami spalania są tlenek żelazowy i rozcieńczony chlor, który zostaje ponownie zużyty do chlorowania następnych dawek materiału przerabianego.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że chlorek żelazowy, otrzymany w stanie stałym podczas chlorowania rudy, odparowuje się następnie w celu spalania go.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-

mienny tem, że część chlorku otrzymanego przez spalenie chlorku żelazowego przetwarza się w chlorek siarki, służący do chlorowania rudy, z której usuwa się siarkę i wytwarza chlorek żelazawy, ulegający chlorowaniu zapomocą pozostałej części chloru na lotny chlorek żelazowy, który następnie spala się.

5. Sposób według zastrz. 4, znamien-ny tem, że rudę chloruje się dwukrotnie w dwu oddzielnych komorach, z których w pierwszej otrzymuje się chlorek żelazawy i gazy wprowadzane następnie do skraplacza par siarki, a w drugiej komo-rze, do której wprowadzony zostaje chlo-rek żelazawy otrzymany w pierwszej ko-morze, powstają gazy wprowadzane na-stępnie do utleniacza.

6. Sposób według zastrz. 5, znamien-ny tem, że chlor, wprowadzony do pierw-szej komory i stanowiący $\frac{2}{3}$ ilości chloru wywiązanego w utleniaczu, przepuszcza się ponad gorącą siarką, doprowadzaną w razie potrzeby do skraplacza siarki.

7. Sposób według zastrz. 3 — 6, zna-mienny tem, że powietrze, potrzebne do spalania par chlorku żelazowego, zostaje uprzednio ogrzane, przyczem ogrzewanie to wykonywa się zapomocą gorącego chlo-ru wywiązanego w utleniaczu.

8. Sposób według zastrz. 7, znamien-ny tem, że do rury doprowadzającej po-wietrze do utleniacza wprowadza się gaz retortowy zapomocą inżektora lub aspira-

tora w taki sposób, aby zrównoważyć prężność chloru uchodzącego z utleniacza z prężnością powietrza doprowadzanego do podgrzewacza, przyczem unika się ulatnia-nia gazów z komór i przewodów.

9. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że pary siarki skrapla się zapomo-cą zetknięcia ich powierzchniami chłodzo-nemi wodą, której temperatura odpowia-da prężności pary wodnej, wynoszącej od 1 do 6 atmosfer (na manometrze), wsku-tek czego pary siarki skraplają się na bar-dzo ciekłą siarkę stopioną.

10. Sposób według zastrz. od 1. — 2, znamienny tem, że pary chlorku żelazowe-go spala się w powietrzu w obecności nie-wielkiej ilości gazu retortowego, dzięki czemu otrzymuje się gruboziarnisty tlenek żelazowy i chlor bardzo rozcieńczony.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamienny tem, że przerabia się materiał, zawierający oprócz żelaza i siarki również inne składniki wartościowe, przyczem chlorek żelazawy jest następnie chlorowa-ny i przetwarzany w chlorek żelazowy, który ulatnia się i zostaje usunięty w po-staci par, pozostawiając resztki, zawiera-jące inne chlorki w stanie bezwodnym, zmieszane z domieszkami obcemi rudy, lecz niezawierającemi żelaza.

Comstock & Wescott, Inc.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

Fig. 1.

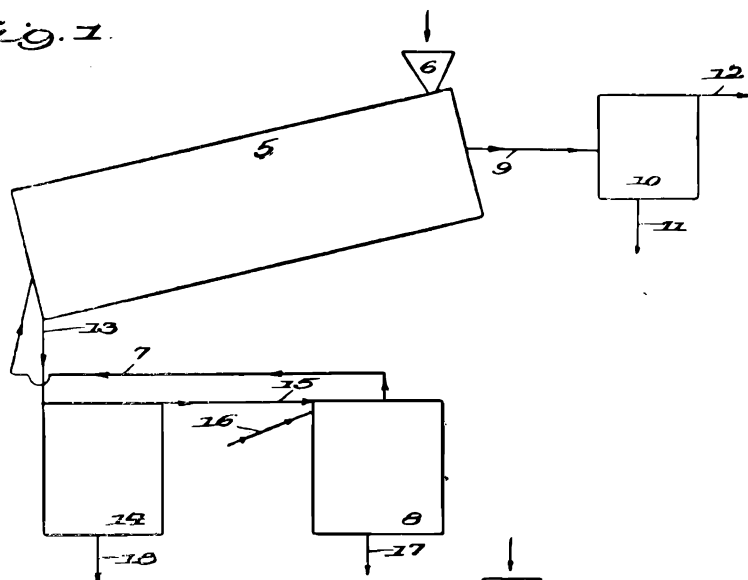


Fig. 2.

