

Warszawa, 18 stycznia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



6016 17/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 22410.

Kl. 12-i, 17.

12.1.17/06

Sibley Byron McCluskey
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób kołowy odzyskiwania siarki z rud siarczkowych.

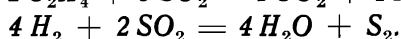
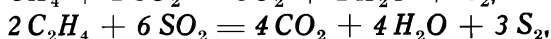
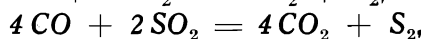
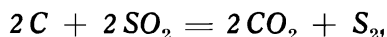
Zgłoszono 13 czerwca 1934 r.

Udzielono 20 listopada 1935 r.

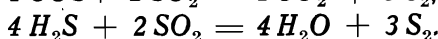
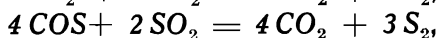
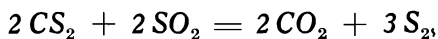
Pierwszeństwo: 21 czerwca 1933 r. dla zastr. 1-4 i 6; 25 kwietnia 1934 r. dla zastr. 5 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu kołowego odzyskiwania siarki w stanie czystym z pirytu lub innych rud siarczkowych, zawierających żelazo lub niezawierających go, albo z tlenków siarki, otrzymywanych z rud siarczkowych w procesach metalurgicznych.

Jak wiadomo, redukcję dwutlenku siarki na siarkę elementarną można uskutecznić zapomocą węglowych stałych lub gazowych czynników redukujących, a zśród dobrze znanych reakcyj, wyjaśniających teoretyczny przebieg redukcji, stosowano w przemyśle reakcje następujące:



Poza tem stosowano reakcje:



Naogół sposoby, oparte na stosowaniu jednej lub kilku wyżej wymienionych re-

akcyj, okazały się nieopłacalne handlowo z kilku powodów. Przedewszystkiem, duże trudności nastroczało regulowanie składu gazów siarkowych, głównie ze względu na stosunek tlenu do dwutlenku siarki. Pewien nadmiar tlenu ponad ilość, potrzebną do podtrzymywania spalania i utrzymania żądanej temperatury w stykającej się masie materiału redukującego, wiąże się szkodliwie z czynnikiem redukującym na dwutlenek węgla, powodując w ten sposób nadmierne i nieekonomiczne zużycie paliwa. Powtórę, szybkość reakcji obniża się w miarę zbliżania się stężeń gazów reagujących do wartości, odpowiadających stanowi równowagi; dalej okazało się, że zasadniczo zupełną i szybką wymianę można osiągnąć jedynie w obecności znacznego nadmiaru czynnika redukującego, co pociąga za sobą nieekonomiczne zużycie nadmiernej ilości paliwa.

Powszechnie uznawana jest konieczność ograniczenia stosunku tlenu do dwutlenku siarki i usiłowano uregulować go, przyczem w większości proponowanych metod stężenie dwutlenku siarki uskuteczniano sposobami podobnymi do stosowanych przy wytwarzaniu ciekłego dwutlenku siarki, a później stężony gaz rozcieńczano powietrzem, użytym w odpowiedniej ilości. Metoda ta okazała się niekorzystna nie tylko ze względu na wysokie koszty stężenia dwutlenku siarki, lecz także i wskutek tego, że wytworzona mieszanina wykazuje niepożądanie wysoką zawartość obu gazów, t. j. dwutlenku siarki i powietrza, jeśli utrzymać między nimi stosunek ekonomiczny.

Zgodnie z wynalazkiem proces kołowy odzyskiwania siarki z rud siarczkowych polega na tem, że rudę poddaje się prażeniu utleniającemu, reguluje stężenie dwutlenku siarki w gazach, otrzymanych z prażenia, przez wprowadzenie do pieca, w którym uskutecznia się prażenie rudy, gazowej mieszaniny, zawierającej powietrze

i zgóry określoną ilość dwutlenku siarki; gazy z pieca prażenia poddaje się redukcji w komorze redukcyjnej, w celu przetwarzania na siarkę tylko części dwutlenku siarki, zawartego w gazach wymienionych; następnie, z gazów, opuszczających komorę redukcyjną, usuwa się siarkę i traktuje te gazy w celu odzyskania pozostałego w nich dwutlenku siarki, a ten dwutlenek siarki, zmieszany z powietrzem, zużytkowuje do przygotowania mieszaniny gazowej, doprowadzanej do prażaka.

Komora redukcyjna, w której uskutecznia się redukcję dwutlenku siarki, jest zasilana stałym paliwem węglowym. Reakcję redukcji reguluje się tak, żeby uniknąć nieekonomicznego zużycia paliwa i zredukować tylko określoną część dwutlenku siarki. Regulowanie to uskutecznia się z kolei przez odpowiednie regulowanie szybkości zawierających dwutlenek siarki gazów, dopływających do komory redukcyjnej, i regulowanie składu tych gazów oraz czasu zetknięcia, który znowu zależy od głębokości warstwy paliwa w komorze reakcyjnej oraz od szybkości przepływu gazów reagujących.

Jako przykład wykonania sposobu według wynalazku opisano niżej proces odzyskiwania siarki z piryty (FeS_2).

Pyrýt praży się w jakimkolwiek ze zwykłych pieców, odpowiednio dostosowanych. Pirýt, prażony w obecności powietrza, reaguje według równania:

$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$, a jeśli reakcję poprowadzić do końca, to otrzymuje się gaz, zawierający około 16,2% dwutlenku siarki i 83,8% azotu. Oczywiście, w praktyce nie można tego osiągnąć. Zwykłymi metodami prażenia, stosowanymi dotychczas, można wytworzyć gaz, zawierający 11—12% dwutlenku siarki z odpowiednią zawartością tlenu, t. j. około 6,7 do 5,4%, która odpowiada wartości stosunku $SO_2 : O_2 = 2 : 1$, potrzebnej do przeprowadzenia skutecznej redukcji w komo-

rze. Przy wykonywaniu niniejszego procesu, mianowicie przy prażeniu, wytwarzanie mieszaniny gazowej, bogatej w dwutlenek siarki i ubogiej w tlen, ułatwia się przez wprowadzenie do pieca prażalnego zamiast tlenu, jak zwykle, mieszaniny powietrza i małej ilości dwutlenku siarki, którą odzyskuje się z nieprzereagowanego nadmiaru dwutlenku siarki, zawartego w gazach, opuszczających komorę redukcyjną. Objętość i skład mieszaniny gazowej, dostarczanej do pieca prażalnego reguluje się tak, żeby gazy, opuszczające piec, wykazywały najbardziej pożądane ilości dwutlenku siarki i tlenu, potrzebne do ułatwienia późniejszej redukcji i wykonania jej możliwie ekonomicznie. Gaz z pieca prażalnego przepuszcza się przez odpylacz i używa do ogrzewania kotłów, podgrzewaczy albo podobnych urządzeń w celu zużytkowania ciepła gazu, poczem z gazu usuwa się dym i zawiesiny jednym ze zwykłych sposobów.

Oczyszczony gaz z dodatkiem lub bez dodatku pomocniczego gazu redukującego wprowadza się następnie do komory redukcyjnej, w której wprowadza się go w zetknięcie z masą rozżarzonego, stałego paliwa węglowego, przyczem następuje redukcja części dwutlenku siarki na siarkę według któregośkolwiek z równań reakcji, podanych powyżej. Aby spalanie stałego paliwa węglowego w komorze redukcyjnej odbywało się możliwie zupełnie, utrzymuje się w niej stosunkowo cienką warstwę paliwa, której grubość winna być (najlepiej) kilkakrotnie mniejsza od grubości warstwy paliwa, stosowanej do redukcji w znanych procesach dotychczasowych. Szybkość przepływu gazów, doprowadzanych do komory redukcyjnej, w stosunku do szybkości zasilania paliwem i grubości lub objętości masy paliwa, reguluje się tak, żeby redukcja dwutlenku siarki zachodziła tylko częściowo. Na przykład, przy przeróbce w komorze redukcyjnej gazu pierwotnego, za-

wierającego 10% objętościowych SO_2 utrzymuje się warstwę paliwa o grubości około 25,4 cm, a średnią temperaturę gazu — około 1200°C , szybkość gazu — około 274 m na minutę, a czas zetknięcia — około 0,07 sek, przyczem w tych warunkach osiąga się około 75%-ową przemianę dwutlenku siarki na siarkę, a gaz odlotowy, opuszczający komorę redukcyjną, zawiera 2,5% SO_2 .

Jak wspomniano powyżej, stosunek dwutlenku siarki do tlenu w gazach, dostarczanych do komory redukcyjnej, powinien wynosić do celów praktycznych 2 : 1. Jeśli zawartość dwutlenku siarki znacznie wzrośnie, to reakcja zostanie opóźniona, spalanie zaś wkońcu ustanie. Chociaż przypuszczalna reakcja ($2\text{SO}_2 + 2\text{C} = 2\text{CO}_2 + \text{S}_2$) jest egzotermiczna, lecz reakcja ta nie podtrzymuje spalania i wymaga pomocy reakcji bardziej egzotermicznej: $\text{O}_2 + \text{C} = \text{CO}_2$, albo pośredniego wytwarzania CO i redukcji według równania $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = 4\text{CO}_2 + \text{S}_2$. Wskutek tego należy zapewnić wystarczającą ilość tlenu. Jeśli jednakże istnieje nadmiar tlenu, to następuje nieekonomiczne zużycie paliwa. Niniejszy sposób zasilania pieców do prażenia gazową mieszaniną powietrza i małej ilości dwutlenku siarki ułatwia regulowanie pożądanego składu wylotowych gazów końcowych.

Gaz, uchodzący z komory redukcyjnej, w celu usunięcia zeń ciał stałych takich, jak węgiel, oczyszcza się jedną ze zwykłych metod, np. przez strącanie elektrostatyczne, poczem oziębia się go w odpowiednim oziębialniku, wyzyskując, o ile to jest ekonomicznie możliwe, ciepło gazu i obniżając jego temperaturę do wartości, odpowiedniej do skraplania i zebrania wysublimowanej siarki. Część siarki jako skropliny zbiera się w oziębialniku lub chłodnicy, z której usuwa się ją w postaci ciekłej, a następnie zestala się. Gaz, uchodzący z chłodnicy, oziębia się dalej pra-

wie do temperatury powietrza otaczającego, przepuszczając go przez chłodzony wodą skraplacz, przyczem odzyskuje się dodatkowo pewne ilości straconej siarki. Oziębiony gaz, opuszczający ów skraplacz, można następnie w razie potrzeby poddać strącaniu elektrostatycznemu w celu usunięcia ostatnich śladów siarki, przyczem o konieczności tego oczyszczania decydują miejscowe warunki ekonomiczne. Oziębiony gaz zawiera jeszcze resztki dwutlenku siarki, który nie uległ redukcji w komorze redukcyjnej, i ten dwutlenek siarki, rozcieńczony powietrzem, odzyskuje się i zwraca do obiegu w celu przygotowania mieszaniny gazowej, dostarczanej do pieca do prażenia. W ten sposób obieg zostaje zamknięty. Proces jest całkowicie kołowy, dzięki czemu nawet najmniejsze ilości dwutlenku siarki, wytworzone przy prażeniu, nie uchodzą do atmosfery. Odzyskiwanie dwutlenku siarki, zawartego w gazie, jak wspomniano powyżej, przeprowadza się przez dokładne zetknięcie gazu z wodą w temperaturze w przybliżeniu powietrza otaczającego i wytwarzanie nasyconego wodnego roztworu dwutlenku siarki. Na przykład, gaz wprowadza się na dno odpowiedniej wieży, z której wierzchołka spływa nadół odpowiednia ilość wody. Dwutlenek siarki odpędza się z roztworu wodnego przez wprowadzanie go w ścisłe zetknięcie z powietrzem, np. w ten sposób, że nasycony wodny roztwór dwutlenku siarki doprowadza się do wierzchołka wieży, z którego spływa wdół, stykając się ze wznoszącym się strumieniem powietrza, wprowadzanym w pobliżu dna wieży. Powietrze porywa stopniowo dwutlenek siarki z roztworu, wytwarzając mieszaninę powietrza z dwutlenkiem siarki.

Jeśli pochłanianie i odpędzanie wykonywa się w tej samej temperaturze, wówczas dwutlenek siarki przeniesiony zostaje całkowicie z oziębionego gazu do powietrza, np. jeśli oziębiony gaz zawiera 3%

dwutlenku siarki, to ostatecznie otrzymana mieszanina powietrza z dwutlenkiem siarki wykaże taką samą procentowość.

Mieszaninę tę wprowadza się do pieca do prażenia zamiast zwykłego powietrza. Jeśli pożądane jest zwiększenie zawartości dwutlenku siarki w powietrzu w stosunku do zawartości, znajdującej się w początkowo oziębionym gazie, wtedy wystarczy tylko podczas procesu odpędzania odpowiednio podnieść temperaturę środowiska.

Sposób, opisany powyżej, wyjaśniono przy pomocy strzałek na rysunku schematycznie.

Literą *A* oznaczono piec, w którym praży się piryt. Z pieca *A* gazy, otrzymane z prażenia, przechodzą do odpylacza *B*, a następnie przez odzyskiwacz ciepła *C* do aparatu redukcyjnego *D*, w którym część (około 75%) dwutlenku siarki, zawartego w gazach, zostaje zredukowana na siarkę. Gorące gazy i pary z aparatu redukcyjnego *D* po przejściu przez odpylacz *E* wchodzi do oziębialnika *F*, w którym część siarki zbiera się w postaci skroplin i jest usuwana w postaci ciekłej. Gazy, uchodzące z *F*, oziębiają się dalej, przechodząc następnie przez chłodzony wodą skraplacz *G*, przyczem odzyskuje się w dalszym ciągu pewne ilości siarki. Oziębiony gaz ze skraplacza *G* zawiera jeszcze nieco dwutlenku siarki, który odzyskuje się za pomocą urządzenia *K*, *L*, *M*. Literą *K* oznaczono aparat, pochłaniający dwutlenek siarki, literą *L* — wymiennik ciepła, literą zaś *M* — aparat do odpędzania dwutlenku siarki. Gazy ze skraplacza *G* wchodzi do aparatu *K* przewodem 1 w pobliżu dna, a po oddaniu zawartego w nich dwutlenku siarki wodzie, dopływającej do *K* u góry przez przewód 2, uchodzą jako odlociny przewodem 3. Wodny roztwór dwutlenku siarki opuszcza aparat *K* przewodem 4, a po przejściu przez wymiennik *L* wchodzi przewodem 5 do urządzenia *M*, odpędza-

jącego dwutlenek siarki. Powietrze wprowadza się przewodem 6 w pobliżu dna do aparatu *M*, powietrze to stopniowo zabiera dwutlenek siarki i uchodzi u wierzchołka *M* jako mieszanina powietrza z dwutlenkiem, którą następnie doprowadza się przewodem 7 do pieca *A*. Zużyta ciecz z *M* po przejściu przewodem 8 do wymiennika *L* odpływa przewodem 2 i dopływa jako woda zasilająca do aparatu *K*, pochłaniającego dwutlenek siarki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób kołowy odzyskiwania siarki z rud siarczkowych, znamienny tem, że rudę poddaje się prażeniu utleniającemu, doprowadzając jednocześnie do pieca do prażenia mieszaninę gazową, zawierającą powietrze i zgóry określoną ilość dwutlenku siarki, dzięki czemu reguluje się stężenie dwutlenku siarki w gazach wylotowych, które poddaje się w komorze redukcyjnej redukcji w takim stopniu, żeby na siarkę elementarną zredukowana została tylko część dwutlenku siarki, zawartego w gazie, poczem z gazów, uchodzących z komory redukcyjnej, usuwa się siarkę elementarną, a gazy obrabia się w dalszym ciągu w celu odzyskania pozostałego w nich dwutlenku siarki, który miesza się z powietrzem i jako mieszaninę gazową doprowadza do pieca.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że komorę redukcyjną zasila się

stałym paliwem węglowym, przyczem reakcję redukcji reguluje się przez regulowanie szybkości dopływu gazów, zawierających dwutlenek siarki, do komory redukcyjnej, składu wymienionych gazów oraz czasu zetknięcia się tych gazów ze stałym paliwem.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że do komory redukcyjnej doprowadza się gazy, w których stosunek dwutlenku siarki do tlenu wynosi 2 : 1.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że do komory redukcyjnej doprowadza się gazy, które zawierają około 11—12% dwutlenku siarki i około 6,7 — 5,4% tlenu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że w gazach, doprowadzanych do komory redukcyjnej, redukuje się około 75% dwutlenku siarki.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że odzyskiwanie dwutlenku siarki, zawartego w gazach, opuszczających komorę redukcyjną po usunięciu z nich siarki elementarnej, uskutecznia się przez pochłanianie dwutlenku siarki z gazów zapomocą wody, a następnie odpędzanie rozpuszczonego dwutlenku siarki przez wprowadzanie wytworzonego roztworu w ścisłe zetknięcie z powietrzem.

Sibley Byron McCluskey.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

