

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRISKE SVOJINE

Klasa 12 (3)

Izdan 1 decembra 1934.

## PATENTNI SPIS BR. 11211

Levy Stanley Isaac, hemičar, Ottershaw, Engleska.

Postupak za obradu gvozdenih pirita u cilju ponovnog dobijanja sumpora i obrazovanja gvozdenog oksida.

Prijava od 29 juna 1933.

Važi od 1 aprila 1934.

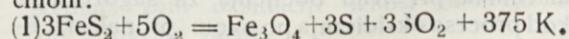
Pravo prvenstva od 30 juna 1932. (Engleska).

Ovaj se pronalazak odnosi na ponovno dobijanje sumpora i oksida gvožđa iz pirita i sastoji se u tome, što se kombinuju pod određenim uslovima procesi oksidisanja i redukovanja.

Često je predlagano u cilju ponovnog dobijanja sumpora iz sulfidnih minerala da se ovi oksidišu i redukuju. Neki od ranijih predloga želeli su da se oba procesa izvode istovremeno, drugi pak hteli su da se ti procesi izvode u istom sudu ili u odvojenim sudovima. Po nekim predlozima: sulfidni mineral i redukujući agens obraduju se u istom sudu sa vazduhom ili vodenom parom ili sa obadvoje; po drugim pak potpuno oksidisanje, u cilju obrazovanja sumpora dioksida i oksida metala, isticano je kao prvi proces posle čega nastupa redukcija sumpor dioksida u izlaznim gasovima. Postupak za izodenje redukcije sumpor-dioksida u gasovima, koji je najviše predlagan, sastoji se u tome, što se ovi gasovi provode kroz usijani koks, ali je često predlagano i smeša sa redukujućim gasovima. Uprkos velikom broju postupaka, koji su predlagani i činjenim eksperimentalnim i velikim opitima i uprkos velike praktične važnosti problema, trgovacki uspeh do sad još nije postignut.

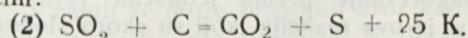
Pri izvođenju ovog postupka, fino usitnjeni piriti i fino usitnjeno čvrsto ugljenično gorivo u određenim količinama reaguju sукcesivno sa podesnim komponentama struje gasova, koje se kreću pod podesno odelenje ili odelenja, u kojima se održavaju određene temperature.

Proces oksidisanja se izvodi time što se fino usitnjeni piriti puštaju da padaju neprekidno i ravnomerno kroz odelenje za sagorevanje, u koje se uvodi vazduh neprekidno u količini, dovoljno za potpuno sagorenje minerala. Reakcija postignuta u ovom odelenju za sagorevanje izražena je jednačinom:



Odeljenje je izolovano tako i uvođenje minerala i vazduha je regulisano tako, da izlazni gasovi imaju temperaturu iznad 1000° C.

Gasovi onda idu kroz podesnu zonu, koja može biti drugo odelenje u kome se izvodi proces redukcije. U ovom procesu gasovi na temperaturi oko 1000° podvrgavaju se dejstvu takve količine fino razdeljenog koksa, drvenog čumura ili uglja da ova onemogućava suvišak redukujućeg agensa. Reakcija pod ovim uslovima približuje se jednačini:



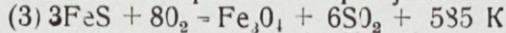
U ovom poslednjem procesu veća količina prisutnog sumpor-dioksida se redukuje u mineralni sumpor uz obrazovanje ugljen-dioksida, i ako temperatura za vreme redukcije nije znatno ispod 1000° iako je razmera ubaćenog goriva tačno podešena, prema jednačini, tada redukcija teče sa velikom brzinom i glatko, pri čemu se opaža slabo obrazovanje ugljeničnog oksid-sulfida ili ugljendisulfida.

Pod ovim uslovima slobodan sumpor osloboden iz minerala prostom destilacijom, koja je već opisana, ostaje nepromenjen i

ponovo se dobija sa sumporom, obrazovanim redukcijom.

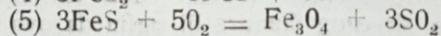
Gasovi, koji dolaze iz redukcione zone sadrže u vidu sumporne pare veći deo sumpora, prvo bitno uvedenog u vidu pirita. Ti gasovi idu kroz podesna odeljenja, kondenzore ili prečišćače gde se elementarni sumpor i male količine prisutnih sumpornih jedinjenja mogu otkloniti.

Pored drugih postupaka, koji su već opisani, za izvođenje oksidacije pirita, nedavno je predlagano da se fino usitnjeni piriti sagorevaju time, što padaju niz okno nasuprot penjućoj se struji vazduha. U tu svrhu je fino usitnjeni mineral ubacivan pomoću struje vazduha ili nekog neoksidućeg gasa u vrh okna pri čemu je dalja količina vazduha usisavana kroz okno sa dna naviše. U ovom radu postignuta reakcija je potpuno sagorevala minerale sa suviškom vazduha, da bi se obrazovao gvozdeni oksid i sumpordioksid po jednačini:



Dalje je isticano da se, ako se u takvom radu, otkloni prisustvo kiseonika, može obrazovati slobodan sumpor u gornjem delu peći ako je uvedena količina vazduha nedovoljna za potpuno sagorevanje. Jedan deo ovog pronaleta je u tome, da se što više ograniči količina upuštenog vazduha, da bi se dobila maksimalna količina slobodnog sumpora u gasovima.

Da bi se otklonilo prisustvo slobodnog kiseonika pri vrhu odeljenja za sagorevanje kod procesa oksidisanja po ovom pronaletu fino usitnjeni mineral se uvodi bilo mehanički ili pomoću injektora, koji dobija inertan gas. Podesan inertan gas za tu svrhu je krajnji izlazni gas iz procesa, koji se sastoji poglavito iz ugljen dioksida i azota. Odeljenje za sagorevanje mora imati takvu visinu i sitnoću čestica se mora podešiti tako, da reakcija teče po ovoj jednačini:



Stvarno jedinjenje sa kiseonikom vrši se samo u srednjem i donjem delu odeljenja za sagorevanje prema jednačini (5). Vreli gasovi iz ove reakcije, koji su skoro slobodni od kiseonika, nailazeći na zadajući materijal u gornjem delu komore za sagorevanje, povišavaju mu temperaturu, na kojoj se deo sumpora destiliše prema jednačini (4). U praksi količina slobodnog sumpora istisnuta iz minerala u gornjem delu komore za sagorevanje uvek je nešto manja nego po jednačini (4), i količina potrebnog vazduha je zato u suvišku od one, koja odgovara jednačini (1), tako da je srazmerno sumpordioksid u gasovima, koji dolaze iz okna, nešto iznad teoriskog maksimuma 13,6%. Pod normalnim radnjim uslovima oko dve petine

celokupnog sumpora u piritima izdvaja se kao slobodan sumpor u gornjem delu komore za sagorevanje pri čemu ostaje oko tri petine da se preobradi u sumpor dioksid u srednjoj i donjoj zoni.

Korisno je ako gasovi, koji dolaze iz komore za sagorevanje, imaju temperaturu veću od  $1000^\circ$  na primer  $1100^\circ$ . Kao što se može izračunati iz jednačine (1) da će teorijska temperatura pri sagorevanju, pod ovim uslovima, preći  $1500^\circ$ , to je jasno da postoji dovoljna toplotna granica za zračenje s pretpostavkom, da je odeljenje za sagorevanje dobro izolovano. Na ovim visokim temperaturama čvrsti proizvodi reakcije sastoje se poglavito iz crnog magnetnog oksida. Uklanjanje sumpora potpomognuto je upotrebom pirita u specijalno fino usitnjrenom stanju, kao i zagrevanjem vazduha, koji ulazi pri dnu peći. Za tu svrhu se vazduh može voditi kroz kanale u zidovima komore za sagorevanje pre nego što uđe u komoru, ili pak voditi kroz izmenjivač toploće u kome prima toplotu iz gasova, koji izlaze iz redukcione zone. Vazduh se isto tako može prethodno zagrevati i uklanjanje sumpora završiti dovedenjem vazduha pre ulaska u komoru za sagorevanje, u blizak dodir sa čvrstim mineralom povučenim sa dna komore za sagorevanje.

Pri izvođenju redukcije po ovom pronaletu vreli gasovi iz procesa sagorevanja obrađuju se fino usitnjenim čvrstim ugljeničnim gorivom u istoj ili drugoj komori. Pošto prisustvo slobodnog kiseonika u gasovima vodi nepotrebnoj potrošnji redukujućeg agensa, to je bolje uvoditi čvrsto gorivo kroz sisak pomoću inertnog gasea. Mala količina izlaznih gasova iz procesa može se upotrebiti za tu svrhu. Čvrsto gorivo može se uvoditi pri ili u blizini vrha redukcione zone i pada kroz vrele gasove, pri čemu nastupa redukcija po jednačini (2) za vreme padanja kroz okno. S druge strane gasovi se takođe mogu uvoditi i na dnu redukcione komore, kroz koju se čvrsti redukujući agens odvodi na dole, tako da se oni kreću u suprotnim pravcima.

Ako pretpostavimo da temperatura gasova na mestu ulaza u redukcionu zonu prelazi  $1000^\circ$  i da je izvedena dobra izolacija u cilju sprečavanja gubitaka toploće usled zračenja, onda se redukcija vrši brzo i lako, tako da se gasovi dobijeni iz ovog procesa sastoje iz azota i ugljen-dioksida, koji nose sumporne pare sa malim količinama nepromjenjenog sumpor-dioksida. Količina uvedenog čvrstog goriva ne treba da pređe količinu potrebnu za redukovanje sumpor-dioksida uz obrazovanje ugljen-dioksida. Ovo se lako kontroliše analizom izlaznih gasova. Bolje je podešavati količinu uvedenog ugljeničnog

goriva, tako da izlazni gasovi sadrže mali procenat na primer 1% sumpor-dioksida, da bi se osiguralo potpuno iskorišćenje redukujućeg agensa i otklonilo naknadno obrazovanje oksisulfida i ugljen-disulfida.

Raniji predlozi za dobijanje sumpora redukcijom gasova, koji sadrže sumpor-dioksid bili su dosta podjednako neuspešni zbog suviše nisko predlagane temperature i zbog toga što redukujući agens nije upotrebljen u pravoj srazmeri ili iz oba uzroka. Ako primenjena temperatura nije dovoljno visoka onda je reakcija vrlo spora i neutrošeni redukujući agens ostaje da obrazuje ugljen-oksi-sulfid i ugljen disulfid reakcijom sa slobodnim proizvedenim sumporom. Ako se upotrebi suviše veliki procenat redukujućeg agensa, čak i ako je temperatura dovoljno visoka, iskorišćenja su vrlo niska jer se obrazuju ugljen-oksisulfid i ugljen-disulfid posle hlađenja usled reakcije između suviška redukujućeg agensa i obrazovanog sumpora.

Po ovom pronalasku upotrebljuje se temperatura ne mnogo ispod  $1000^{\circ}$  a oticanja suvišak redukujućeg agensa, tako da je reakcija laka i brza, da ne nastupa znatno obrazovanje ugljeno-sumpornih jedinjenja, te se postiže visoko iskorišćenje sumpora i dobro iskorišćenje redukujućeg agensa. Upotreba uprašenog goriva kao redukujućeg agensa naročito je podesna, pošto se tačna količina može lako uvoditi i vrlo dobar dodir se dobija od velike površine fino usitnjenočvrstog materijala, koji je sa svih strana izložen dejstvu gasova. Gde je upotrebljavan uprašeni ugalj kao redukujući agens prema ranijim predlozima, nije nikad bilo moguće dobiti sumpor dobre boje i kakvoće. Po ovom pronalasku usled visoke temperaturе i isključenja suviška uglja dobijeni sumpor je zadovoljavajući u oba pogleda.

Ma da je bitna odlika moga pronalaska u tome, da se sagorevanje i redukcija izvode jedno za drugim, kao što je rečeno, nije potrebno predvideti dve odvojene komore. Moguće je izvoditi oba procesa u odvođnim zonama u jednom i istom sudu.

Izlazni gasovi iz redukcionih komora treba da se oslobole prašine pre kondenzovanja sumpora, koji isti sadrže, da bi se dobio sumpor dobre boje i kakvoće. Najpodesnija naprava za uklanjanje sumpora je elektrostatički taložnik. Pošto se takav taložnik ne može sigurno upotrebiliti na temperaturama iznad  $4500^{\circ}$  ni  $5000^{\circ}$ , to treba gasove ohladiti do oko  $4000^{\circ}$  pre uvođenja u taložnik. Hladnjak se može konstruisati tako da iskorišćuje toplotu, oduzetu iz gasova u cilju proizvodnje pare ili da zagreva vazduh za komoru za sagorevanje ili za obe svrhe. Ako se želi prethodno uklanjanje velike količine prašine, može se izvesti pre

ušlaska gasova u hladnjak propuštajući ih kroz komoru za prašinu običnog tipa, koji se nalazi između redukcionih komora i hladnjaka.

Ako određeni piriti sadrže cink i olovo, to prašina izlučena iz gasova može sadržati bitne količine ovih metala i može se obradivati na izvlačenje tih metala.

Precišćeni gasovi ulaze u kondenzator, koji može imati oblik vodene cevi ili vodogrevne cevi u kome se gasovi hlađe do oko  $150^{\circ}$  i u kome se veći deo prisutnog sumpora kondenzuje u tečno stanje.

Izlazni gasovi iz kondenzatora prolaze kroz taložnik prvenstveno elektrostatički, da bi se uklonio slobodan sumpor, koji je prošao kroz kondenzator, i najzad kroz podesne precišćače u cilju uklanjanja tragova prisutnih gasnih sumpornih jedinjenja.

Pri izvođenju pronalaska stepen finoće upotrebljenog minerala treba da se izabere u odnosu na visinu komore za sagorevanje. Sto je veći stepen finoće minerala, u toliko je manja komora za uspešno oksidisanje. Sa komorom od 7 do 8 m. visine mineral treba da je tako fini da 80% istoga prolazi kroz sito od 200 rupica. Brzina dovođenja materijala treba isto tako da se podešava, da bi se izbeglo preopterećenje oksidacione komore. Sa gornjom finoćom i visinom komore najpodesnije je dovođenje od 3 do 4 kg pirita na minutu za svaki kvadratni metar poprečnog preseka. Za normalne radove najmanja količina vazduha dovedena zoni oksidacije iznosi oko  $1,6 \text{ m}^3$  po kilogram pirita.

Ako se upotrebljavaju odvojeno komora za sagorevanje i redukciju onda ih treba uređiti tako, da se one mogu smestiti u jedan sud, da bi se izbegli gubici usled zračenja i omogućilo jeftino i lakše izlovanje. Šematički raspored aparata po ovom pronalasku a koji je podesan za izvođenje istoga pokazan je u priloženom načrtu.

Cisti suvi piriti dovode se u oksidacionu komoru (za sagorevanje) A kod C pomoću oscilatornog levka ili siska B. Vazduh se ovoj komori dovodi kod I pomoću duvaljke F. Vazduh se može provoditi kroz kanale sudova peći ili kroz hladnjak N ili se može dovoditi u dodir sa sagorenim materijalom, koji izlazi iz komore A kao što je ranije rečeno. Komora A pošto se dovede do crvenog usijanja sagorevanjem kakvog podesnog materijala, puni se mineralom, koji se (pali i lako sagoreva. Vazduh koji ulazi kod I odaje kiseonik u srednjem i donjem delu komore. Sitan materijal, koji ulazi kod C nailazi na struju jako zagrejanih gasova, koji ne sadrže slobodnog kiseonika, zagreva se do temperature, na kojoj labavo vezani sumpor destilira u gasnu struju, stavlja-

ći proizvod, koji je po sastavu približan gvozdenom monosulfidu, koji pada kroz komoru za sagorevanje nasuprot struji gasova, koji se penju. Materijal sagoreva brzo u srednjim i donjim delovima peći obrazujući gvozdeni oksid i sumpor-dioksid. Izlazna cev D odvodi sagoreli materijal u otpovljivač E.

Izlazni gasovi, koji izlaze iz odeljka A, ulaze u redukcionu komoru N kroz kanal G u vertikalnom zidu između dveju komora. Peć, koja se sastoji iz dva odeljenja dobro je izolovana, da bi se smanjili toplotni gubitci usled zračenja.

Upršeno čvrsto ugljenično gorivo uvedi se u redukciono odeljenje H kod J pomoću siska ili oscilatornog levka K. Intertni gas podesan za uvođenje goriva kroz sisak može se dobiti iz duvaljke S. Fino uprašeno čvrsto gorivo pada kroz redukcionu komoru H zajedno sa gasovima iz odeljenja A, i redukcija se vrši potpuno pre nego što gasovi dođu do dna peći. Pepeo iz goriva i prašina, dovedena iz odeljenja A skuplja se pri dnu komore H i može se ukloniti s vremena na vreme kroz izlaznu cev L.

Gasovi iz redukcionog okna H prolaze kroz odeljenje M u hladnjak N, koji je u prvom redu konstruisan kao kotao sa vodogrijivim cevima i u kome se gasovi hlađe do oko 400°. Hladnjak N se može postaviti kao toplotni izmenjač, u kome se dovedeni vazduh odeljenju A prvo zagreva. Ako se peć, koja sadrži odeljenja A i H dobro izoluje onda je nepotrebno upotrebiti za zagrevanje vazduha tako veliku količinu toplote, koja nam stoji na raspoloženju hlađenjem gasova do 400°.

Gasovi iz hladnjaka N prolaze kroz komoru O za taloženje prašine, prvenstvenog elektrostatičkog tipa, u cilju potpunog uklanjanja prisutnih finih čestica čvrstog materijala. Čisti gasovi idu iz komore O (taložnika) u kondenzator P, koji se može načiniti kao kotao sa vodogrejnim cevima i u kome se gasovi hlađe do 130—150°. Izlazni gasovi iz P idu kroz taložnik Q u cilju uklanjanja sumpora neizdvojenog u P. Temperatura u taložniku Q, koji isto tako može biti električnog tipa, održava se pomoću podesne izolacije na oko 120°—130° tako da nataložen sumpor može ostati u tečnom stanju. Tečan sumpor se otače u danu kondenzatora P i taložnika Q preko delova T<sub>1</sub> i T<sub>2</sub>. Izlazni gasovi iz Q pro-

vode se kroz prečišćać R i prazne pomoću duvaljke S u atmosferu. Ta srazmra ovih inertnih gasova, potrebna za siskove B i K može se dovoditi kroz grane iz duvaljke S.

#### Patentni zahtevi:

1) Postupak za proizvodnju sumpora i gvozdenog oksida naznačen time što se uvede fino usitnjeni pirit u prostor za sagorevanje, provodi vazduh kroz taj prostor u količini nedovoljnoj za potpuno oksidisanje minerala, čuva toplota sagorevanja tako, da izlazni gasovi imaju temperaturu od oko 1000° i uvedi fino usitnjeno ugljenično gorivo u te gasove u redukcionom prostoru u takvoj količini, da se skoro cela količina ugljenika preobraća u ugljen dioksid, i održava u redukcionom prostoru temperatura ne niža od 1000°.

2) Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što se gasovi penju kroz komoru za sagorevanje nasuprot fino usitnjrenom piritu, koji pada, i silaze kroz redukcionu komoru zajedno s afino usitnjenum ugljeničnim gorivom.

3) Postupak po zahtevu 1 i 2 naznačen time što vazduh uveden u prostor za sagorevanje po količini nije veći od količine potrebne za oksidisanje gvožđa i tri petine sumpora u piritima.

4) Postupak po zahtevu 1 do 3 naznačen time što se upotrebljuju gasovi slobodni od nesjedinjenog kiseonika u cilju raspršivanja usitnjenog materijala u prostor za sagorevanje i redukciju.

5) Postupak po zahtevu 4 naznačen time, što se gasovi slobodni od nesjedinjenog kiseonika dobijaju pomoću krajnjih izlaznih gasova iz postupka.

6) Postupak po zahtevu 1 do 5 naznačen time što se obe komore i za oksidisanje i za redukciju nalaze u jednoj konstruktivnoj jedinici.

7) Postupak po zahtevu 1 do 6 naznačen time, što se gasovi iz redukcione komore hlađe i čiste i provode kroz kondenzatore i taložnike, da bi se odvojio slobodni sumpor u tečnom stanju.

8) Postupak po zahtevu 1 do 7 naznačen time što se redukcija izvodi u gornjoj zoni a oksidisanje u srednjim i donjim zonama jedne komore, u čiju se gornju zonu uvede i fino usitnjeni materijal i uprašeno ugljenično gorivo.

