

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 40 (2).

Izdan 1 februara 1935.

## PATENTNI SPIS BR. 11343

Patentaktiebolaget Gröndal · Ramén, Stockholm, Švedska.

Postupak i uređaj za taljenje pirita.

Prijava od 24 februara 1934.

Važi od 1 jula 1934.

Kod taljenja pirita, koji sadrži primjere bakra, izlazi sa plućnim plinovima veći dio u peć istjeranog sumpora kao sumpor dioksid koji se obično ne iskorišćuje, ali kod odvoda u vanjski zrak izazivlje ozbiljnu štetu. Taljenje pirita može se stoga preduzimati samo na takovim mjestima, gdje vlasnik talionice raspolaže velikim područjima oko talionice.

Nazočnim je pronalaskom omogućeno, da se taljenje pirita bez ovih šteta obavlja praktično uzeto gdje god, a osim toga se postizavaju znatne koristi, koje čine, da je taljenje pirita u gospodarstvenom pogledu i onda probitačno, ako pirit ne sadrži bakra.

Postupak se sastoji u tom da se pirit skupa sa gustim redukcionim sredstvom, n. pr. koksom i eventualno potrebnim talilom rastali u grotlenoj peći providenoj zatvorenim otvorom grotla, u čiji se donji dio upuhava zrak, pri čem se redukciono sredstvo dodava u tako tačno odmjerenoj količini, da u donjem dijelu peći nastupa taljenje pirita i da se pri tom proizvađani sumporni dioksid, koji se diže gore, većim dijelom reducira po ugljenu, koji se nalazi u gornjoj šarži i koji se većim dijelom potroši, tako da se taljenje u donjem dijelu peći zbiva praktično bez redukcionog sredstva. Osim sumpora oksidira se u donjem dijelu peći veći dio željeza u željezni oksidul, koji se sa nazočnim talilom (krečkom kiselinom i drugim materijalima, koji stvaraju drozgu) spoji u drozgu, koja se usljed oksidacijom tvorene temperature rastali. U dolj-

njem dijelu peći neizgoreni sumpor spaja se sa u rudači eventualno sadržanim bakrom i neoksidiranim željezom u kamen, koji se pušta odticati običajnim načinom kao i drozga.

Uzlazni plinovi, čiji je sumporni dioksid većim dijelom reduciran po ugljenu, koji se nalazi u šarži, ugriju gore ležeće rude toliko, da se atom sumpora izdestilira u piritu, koji pada dole. Sada rezultirajući plin sastoji se prema tomu iz  $N$ ,  $CO_2$ ,  $S$  i manjih količina  $SO_2$ , pa je praktično bez slobodnog kisika, sadrži ali često i malene količine  $H_2S$ ,  $CS_2$  i  $COS$ . Plin se pretpostavno odvodi iz peći neposredno u kondenzacionu napravu, gde  $S$  iskondenzira. Poslije kondenzacije dađe se zaostali plin odvesti kroz dimnjak, pri čem, ako je ovaj dosta visok, ne nastaju za okolinu nikakove neprijatnosti. Prema pronalasku se ali pretpostavlja, da se i u ovom zaostalom plinu sadržani sumporni spojevi dobiju u obliku elementarnog sumpora, što se zbiva kombiniranim elektrostatskim i katalitičkim postupkom, koji je niže pobliže opisan. Mjesto da se ovaj postupak izvodi tek iza iskondenziranja u plinovima sadržanog elementarnog sumpora, mogu se pećni plinovi podvrći i neposredno — bez prethodnog iskondenziranja sumpora — takovom elektrostatskom i katalitskom postupku.

Mjesto da se kroz sapnike upuhava samo zrak, može se probitačno postupati i tako, da se  $SO_2$  — plin, koji nastaje kod prženja koncentracionog kamena, eventualno i kod

prženja jako usitnjene rudače, koja se ne može upotrebljavati za ubacivanje u grotlenu peć, upuhava skupa sa zrakom u peć. Ovaj se plin u peći većim dijelom reducira u S, čime se dakle daje najboljim načinom iskoristiti.

Opisani se tečaj taljenja može već prema sastavu rudače i prema drugim prilikama preinačiti. Ako n. pr. rudača ne sadrži dovoljnu količinu sumpora za provođenje taljenja, onda treba dodatak redukcionog sredstva, n. pr. koksa, toliko povisiti, da jedan dio ovoga ide sve do razine sapnika, da tamo stvara potrebni dodatak topline. Jednaki odnošaj biva, kada se kroz sapnike upuhavaju veće količine  $\text{SO}_2$ .

Pokazalo se je ali probitačnim, da se ne upotrebi preveliki višak redukcionih sredstava, jer se tim pogoduje stvaranje  $\text{CS}_2$  i COS-spojeva. Nadalje je dobro, da se redukciono sredstvo odn. rudača ne dodaje preveć velikim komadima, što povoljno djeluje na željeni redukcionni učinak redukcionog sredstva. Iz istog se razloga obično radi i sa manjom količinom upuhanog zraka nego što to biva kod običajnog taljenja pirita.

Prema ovdje opisanom postupku dadu se obrađivati i druge rudače, nego što je pirit, koji sadrži bakra, n. pr. pirit, koji se sadrži bakra.

Sumpor od pirita plaća se, kako je poznato slabije od običnog sumpora. Stoga je već odavno bilo vrlo poželjno, osobito kod takovih nalazišta pirita, koji obzirom na mogućnosti transporta imaju nepovoljan položaj, da se omogućiti dobivanje sumporne sadržine pirita u obliku sumpora; do sada ali nije bio poznat za tu svrhu gospodarstven postupak, pa je tek postupkom prema ovom pronalasku omogućeno dobivanje sumpora sa u gospodarstvenom pogledu povoljnim rezultatom.

Daljnja rudača, s kojom se također može postupati gore opisanim načinom, pri čem se mogu postizavati vanredne probiti, je pirit sa sadržinom bakra i arsenika. Do sada je obrađivanje takove rudače radi sadržine arsenika bila skopčana sa srazmjerno visokim troškovima, jer se je morao odstraniti arsenik prije, nego što se je rudača mogla iskoristiti taljenjem.

Kod opisanog se postupka može rudača bez daljnje taliti, pri čem se najveći dio arsenika i jedan atom sumpora istjera iz pirita kod temperature  $700-800^\circ$ . Zaostali sumpor u obliku od  $\text{FeS}$  potroši se gornjim za taljenje opisanim načinom, a sumporna kiselina uz arsenovu kiselinu reducira se po redukcionom sredstvu, pri čem se dobivaju pećni plinovi, koji se sastoje u glavnom iz N,  $\text{CO}_2$ , S i As u reduciranom

obliku. Sumpor i arsenik se kondenziraju, pri čem nastaje spoj sumpor—arsenik, koji se ako je poželjno preradije u sumpr i arsenik ili se daje bez opasnosti za zdravlje spremiti, jer se kod premanja u zatvorenom prostoru ne treba bojati, da bi se sumpor—arsenik rastvarao.

Kod taljenja dobiveni kamen, koji uz bakar sadrži malenu količinu arsenika, prži se, pri čem se pržni plinovi koji sadrže sumpora i arsenika upuhaju u peć, gdje se sumpor i spojevi arsenika kroz redukciono sredstvo reducira i iskoriste.

Gore su navedene tri rudače, koje se mogu preraditi prema navedenom postupku, moguće je ali i preradijevanje drugih pirita istim načinom, koji sadrže takove metalne spojeve, koji se mogu rasplinuti ili reducirati.

Za izvođenje postupka upotrebljena peć treba da bude kako je gore navedeno, providjenja zatvorenim otvorom grota. Osim toga treba da je zona peći, gdje se zbiva redukcija i izdestilacija rasplinjivih sastavina rudače, tako prostrana, da postupci budu po mogućnosti uspješni.

Nadalje treba da otpusti za pećne plinove budu smješteni tako, da brzina plinova ne bude tolika, da bi povukli uprašene dijelove rudja.

Kako je gore navedeno, cilj je pronalaska i dobivanja u obliku sumpornih spojeva u plinovima sadržanog sumpora u elementarnom obliku, čime se iskorišćenje sumpora u elementarnom obliku, čime se iskorišćenje sumpora povećava, pa se konačno rezultirajući plinovi mogu bez štete otpustiti neposredno napolje.

Za tu se svrhu plinovi, koji dolaze ili izravno iz peći ili i — poslije kondenziranja elementarnog sumpora — iz kondenzatora, podvrgavaju najprije elektrostatskom postupku čišćenja, n. pr. u Cottrell-aparatu, i onda priključno inače poznatim načinom katalitskom postupku n. pr. kod jedno  $400^\circ\text{C}$ , čime se spomenuti sumporni spojevi dovadjaju uz stvaranje elementarnog sumpora u međusobnu reakciju. Valja istaći, da katalitski postupak sam nedostaje za postizavajućeg uspeha. Pokazalo se je, naime da elektrolitsko postupanje, ne gledajući na eventualno izvajano čišćenje plinova od u njima sadržanih krutih dijelova začudno povećava djelovanje katalizatora.

Iza katalitskog postupanja izluči se u plinovima sadržani elementarni shodnim načinom. Ako ne bi bilo sadržano ostalih suprotnih spojeva ( $\text{CS}_2$ , COS,  $\text{H}_2\text{S}$ ) u dostatnoj količini, da reagiraju sa cijelim  $\text{SO}_2$ , onda se zaostali  $\text{SO}_2$  može ukloniti ponovnim katalitskim postupanjem, pri čem se CO dodaje kao redukciono sredstvo primjerice u obliku generatorplina, pa se sa  $\text{SO}_2$  pretvori u sum-

por. Plinovi se zatim shodno kod temperature od jedno 130°C odvođe u Cottrellaparatu ili u drugu napravu za elektrolitsku razlučbu zaostalog sumpora, usljed čega se ovaj dobiva u tekućem obliku kao praktično čisti sumpor.

Opisanim postupkom za izvajanje taljenja pirita i postupanje sa izlazećim pećnim plinovima omogućeno je, da se u tehničkom i gospodarstvenom pogledu zadovoljavajućim načinom dobija cijela sumporna sadržina rudača u elementarnom obliku.

Dolje će se kao primjer izvedbe navesti slijedeći brojčani podaci, koji se odnose na prerađbu pirita:

Ako se upotrebi pirit sa 40% S=400 kg po toni rudja, onda se polovina sumpora izdestilira u grotlu peći, ostalih se 200 kg S izgori djelomično u fokusu u  $\text{SO}_2$  i po koksu prema jednadžbi  $\text{SO}_2 + \text{C} = \text{S} + \text{CO}_2$  iznad fokusa većim dijelom reducira. Kada bi cijela količina od 200 kg S izgorila u fokusu, bila bi za redukciju  $\text{SO}_2$  u S potrebna količina ugljika 75 kg, ili kod koksa sa 90% C 83 kg=8.3% od težine rudača. No ne izgara se cijela količina S u fokusu, jer je jedan njegov dio potreban za stvaranje kamena. Pretpostavivši, da kod taljenja nastaje jedno 150 kg kamena sa 30% S, onda ovaj sadrži 45 kg S. Mjesto 200 kg, izgara se prema tomu u fokusu samo 155 kg, pa bi potrošak koksa u tom slučaju iznosio samo jedno 6.45%. Gore se je uzelo, da je S u piritu sadržan kao  $\text{FeS}_2$ , što ali ne stoji, jer ima i  $\text{CuFeS}_2$  kao i  $\text{FeS}$ , te obično  $\text{ZnS}$ . Budući, da se ovaj u sulfidima sahržani S ne izdestilira u grotlu peći, već izgori u tokusu, to je potrošnja koksa znatno veća nego što se je ovdje gore navelo, t. j. za svaki %S, koji se ne može izdestilirati, potroši se 0.375% C.

Pretpostavimo, da pirit sadrži 40% S i da se sastavina razdjeljuje kako slijedi:

|                  |                |     |          |
|------------------|----------------|-----|----------|
| $\text{FeS}_2$   | 62 dijela daju | 33  | dijela S |
| $\text{FeS}$     | 10 " "         | 3.6 | " S      |
| $\text{CuFeS}_2$ | 8 " "          | 2.8 | " S      |
| $\text{ZnS}$     | 2 " "          | 0.6 | " S      |
| $\text{SiO}_2$ i | 18 " "         | —   | " S      |
|                  | 100 " "        | 40  | " S      |

U grotlu peći se onda po toni rudača razluči 165 kg S, a ostatak sumpora od 235 kg, djelomično izgori u fokusu, a djelomično stvara sa Cu i Fe kamen. Ako se uzme, da ispada kamena 15% sa 30% S, t. j. 45 kg S po 1000 kg. rudača, onda u fokusu izgori 235-45=190 kg S. Da se pritom proizvodjani sumporni dioksid reducira, potrebno je 71.25 kg C, ili kod koksa sa 90% C 7.9 do 8% težine rudača.

Ako se upotrijebi rudača sa većom sadržinom  $\text{FeS}$ , prikazuje se račun kako slijedi.

Kao ishodište se uzima piritna rudača sa slijedećim sastavinama:

|                        |              |               |
|------------------------|--------------|---------------|
| 60 dijel. $\text{FeS}$ | daje od toga | 21.6 dijel. S |
| 8 " $\text{CuFeS}_2$   | " " "        | 2.8 " S       |
| 15 " $\text{FeS}_2$    | " " "        | 8.0 " S       |
| 17 " rudne mase        | " " "        | — " S         |
| 100 "                  |              | 32.4 " S      |

U grotlu peći razluči se od 1000 kg rudača 40 kg S. Ako ispad kamena iznosi 15% sa 30% S, onda 324-(45+40)=239 kgr S izgara u fokusu u  $\text{SO}_2$ , što odgovara potrošku koksa od jedno 10% koksa.

Kao praktični primjer rezultata, koji su se dobili kod upotrebe pronalaska, neka služe slijedeće brojke, koje potječu od pogona malene peći sa kapacitetom od 30-40 tona pirita u 24 sata.

Rudača je bila pirit sa od prilike slijedećim sastavinama:

|                |   |        |
|----------------|---|--------|
| S              | = | 42.64% |
| $\text{SiO}_2$ | = | 11.18% |
| Zn             | = | 0.95%  |
| Fe             | = | 38.5%  |
| Ca             | = | 2.66%  |

Rudje se je sastojalo od

|                                 |      |    |
|---------------------------------|------|----|
| pirita                          | 1000 | kg |
| bjelutka (80% $\text{SiO}_2$ )  | 142  | kg |
| vapnenca (96% $\text{CaCO}_3$ ) | 33.4 | kg |
| koksa                           | 83   | kg |
| drozge                          | 62.4 | kg |

Peć je imala cjelokupnu visinu od 6 m. Promaja se je sastojala od običnog hladnog zraka, koji nije bio sušen, te je imao pritisak od 30-50 Hg. Potrošak zraka bio je jedno 950 m<sup>3</sup> na 1000 kg pirita.

Dobiveni taljevni proizvodi bili su od 1000 kg pirita:

|                    |           |    |
|--------------------|-----------|----|
| bakreni kamen      | 175       | kg |
| drozga             | jedno 650 | kg |
| elementarni sumpor | 315       | kg |
| prašina            | 6         | kg |

Sastav bakrenog kamena bio je slijedeći:

|    |   |       |
|----|---|-------|
| Cu | = | 14.6% |
| S  | = | 25.5% |
| F  | = | 52%   |
| Zn | = | 1.5%  |

Bilanca za sumpor:

|                                   |      |   |
|-----------------------------------|------|---|
| sumpor u piritu                   | 100  | % |
| dobiveni sumpor u element. obliku | 73.9 | % |
| sumpor u bakrenom kamenu i drozgi | 14.8 | % |
| sumpor u plinovima i gubici       | 11.3 | % |
|                                   | 100  | % |

U ostatnim plinovima poslije iskondenzacije sumpora još sadržani sumporni spojevi mogu se onda već gore navedenim načinom elektrostatskim i katalitskim postupkom dalje preradjivati, čim se može u elementarnom obliku dobiti praktično cijeli u postupak uneseni sumpor.

#### Patentni zahtjevi:

1) Postupak taljenja pirita za dobivanje sumpora odn. bakra i sumporarsena iz piritske rudače, koja eventualno sadrži bakra i arsena, naznačen tim, da se u grotlenu peć, providjenu zatvorenim otvorom grota, umetne rudača, eventualno potrebno talilo i kruto redukciono sredstvo, n. pr., koks, pri čem se količina toga redukcionoga sredstva odmjeri tako, da se kod taljenja pirita, koje se zbiva u doljnjem dijelu peći proizvadjani sumporni dioksid, koji uzlazi prema gore, najvećim dijelom reducira po redukcionom sredstvu.

2) Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se, ako rudača sadrži bakra, upuhavanje zraka i dodavanje redukcionog sredstva regulira tako, da se sumpor u donjem dijelu peći sasvim ne istjera, već jedan dio od njega ostavi tamo, da sa bakrom i jed-

nim dijelom željeza iz rudače tvori kamen, koji se rastali i otpusti.

3) Oblik izvedbe postupka prema zahtjevu 1 ili 2, naznačen tim, da se nastali kamen već prema njegovom sastavu podvrgava više ili manje potpunom isprženju, te da se pritom proizvodjani pržni plinovi skupa sa za taljenje pirita upotrebljenim upuhavanjem zrakom uvode u grotlenu peć, da se tamo reduciraju.

4) Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se iz peći izlazeći plinovi eventualno izadjelomične ili potpune iskondenzacije elementarnog sumpora podvrgavaju elektrostatskom i neposredno zatim katalitskom postupanju, čime se prouzrokuje reakcija u njima sadržanih sumpornih spojeva uz stvaranje elementarnog sumpora, iz čega se plinovi radi iskondenziranja elementarnog sumpora provode kroz kondenzator.

5) Postupak prema zahtjevu 4, naznačen tim, da se iz kondenzatora izlazeći plinovi radi razlučenja u kondenzatoru eventualno ne uklonjenog sumpora podvrgavaju ponovnom elektrolitskom postupanju.

6) Uredjaj za izvedbu postupka prema jednom od zahtjeva 1, 2 ili 3, naznačen tim, da se sastoji od grotlene peći sa zatvorenim otvorom grota.