

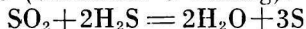
Výroba síry z pyritu podľa Orklaprocesu

M. GREGOR

Sporé výskyty elementárnej síry na zemi, lokalizované v podstate iba na USA a Taliansko, podnietili už dávno chemický dômysel, aby hľadal spôsoby na výrobu tejto dôležitej suroviny z jej slúčenín. Pomúkali sa pre to jednak hojnejšie rozšírené sírnaté minerály, najmä sírniky a sírany, jednak rozličné priemyselné odpadky, ako odplynené a splynené plyny, obsahujúce H_2S , ďalej prázdne plyny z hút, obsahujúce SO_2 , potom sulfitový lúh a i.

Najstarší je spôsob zachytávania sírovodíka z odplynených plynov (svietiplyn, koksový plyn) plynárenskou čistiacou hmotou, v podstate $Fe(OH)_3$, v ktorej sa po čase nahromadí až 50% elementárnej síry. Koncentrovanejší sírovodík sa účelnejšie spaľoval katalyticky v Clausovej peci, poskytujúc tiež elementárnu síru, pričom spaľovanie sa dialo pôvodne v jednom ťahu, kým dnes sa miestami prevádza na dva razy, čo je tepelne ekonomickejšie (alkacidový spôsob Bähro). Potrebný koncentrovaný H_2S sa získaval napr. karbonizáciou zvyškov z Leblancovej výroby sódy, kým dnes odpadá v dostatočnej koncentrácii ako vedľajšia splodina v sírouhľikárňach alebo vzniká vypieraním zriedeného H_2S s odplynených plynov vhodnými absorbentmi. Týchto rozpustidiel je veľký rad, ako napr. roztok sódy, fenolát sodný, tioarzeničnany, amíny atď., a pracujú všetky vo dvoch stupňoch; najprv sa za chladu nasycujú sírovodíkom a potom sa vyváraajú, čím sa vyženie koncentrovanej sírovodík, súci na spaľovanie v Clausovej peci.

Zo siričitých plynov možno získať síru redukciou cez koksový generátor, doplnený katalytickou spaľovňou vzniknutých sekundárnych splodín, ako COS a H_2S . Aj tu treba zpravidla zriedené SO_2 -plyny najprv zhustiť cez vhodné rozpustidlo; namiesto prvé všeobecne užívannej vody sa dnes výhodnejšie uplatňujú aromatické amíny, majúce mohutnejší absorpčný účinok (sulfidinový spôsob). Tam, kde sa súčasne vyskytujú H_2S a SO_2 -plyny, možno ich nechať spolureagovať (Schaffner a Helbig):



Táto výroba síry zo siričitých plynov by mohla mať určitý význam pre hutý, kde z pražiacich procesov sírnych rúd odchádza veľa škodlivých plynov do atmosféry, ničiacich okolitú vegetáciu a objekty. No pre veľké investície je to postup málo rentabilný a používa sa najviac ak na výrobu tekutého SO_2 , prípadne sa zriedený SO_2 prevedie kontaktne na kyselinu sírovú napr. mokrou katalýzou Sieckeovou.

Ukázalo sa, že i výroba síry z minerálov je málo rentabilná, hoci technologické postupy sú už dostatočne prepracované a vyskúšané kratšími prevádzkovými periódami, vynútenými vojnovou autarkiou niektorých štátov. Tak vyrábali Nemci už za prvej svetovej vojny síru redukciou sadry koksom a spracovaním vzniknu-

tého CaS Chance-Clouseovou metódou na H_2S , prípadne na síru. Tento postup ako nerentabilný bol neskoršie nahradený tzv. Baye-rovým cementovým procesom, pričom sadrovec sa páli v rotačných peciach prísadou hlinítych látok a koksu v takom pomere, aby slínky mali zloženie i vlastnosti normovaného portl. cementu a unikajúce plyny s 6—7% SO_2 možno zužitkovať na výrobu kyseliny sírovej alebo síry.

Veľká pozornosť sa venovala tiež pyritu, minerálu najbohatšiemu na síru (teoretický obsah 53.3% S). Jeho termický rozklad narážal však na neprokonateľné ťažkosti, lebo kým prvý atom síry sa uvoľňuje už pri pomerne nízkej teplote, na odštiepenie druhého atomu síry treba vynaložiť takú vysokú teplotu, kde už sa FeS topí a speká sa s okolím na kompaktnú hmotu, ktorá vonkoncom nedovoľuje dokonalé jej odsírenie. To bola príčina, prečo stroškotály všetky priemyselné pokusy vyrobiť takto síru z pyritu a prečo bola táto výroba, zavedená svojho času aj u firmy J. D. Starck v Chaznejove, ako nerentabilná zastavená.

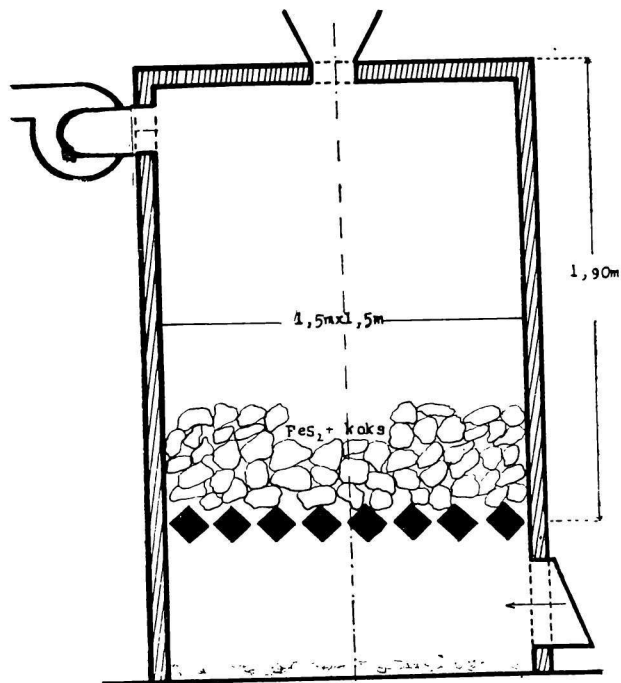
Je teda svetovou kuriozitou, ak v Nórsku jestvuje rozsiahly podnik, zamestnávajúci na 300 ľudí, ktorý, pravda, veľmi originálnym spôsobom, ale podľa našich pomerov málo ekonomicky vyrába do roka 100.000 ton síry z pyritu. Podnik leží v Trondheimskom fjorde v Orkangeru pri ústí riečky Orkla, vzdialený 30 km od vlastných pyritových baní v Lökkene, kde sa ťaží ročne pol milióna ton pyritu, obsahujúceho priemerne 41% S a 2% Cu. Tento výrobný postup, zvaný stručne Orklaprocess, je celkom mladého dáta.

Dejiny Orklaprocessu.

R. 1918 podnikol gen. riaditeľ Orklakcernu Lenander v laboratóriu prof. Pedersena v Lilleby pokusy s pražením pyritu, ktoré smerovali najprv k tomu, vypudíť prvý atom síry z pyritu zohriatím a druhý atom vypáliť potom vzduchom na SO_2 , ktorý sa mal redukovať uhlím.

Po úspešnom absolvovaní laboratórnych pokusov prišlo sa k stavbe malej pražiackej pece. Čoskoro sa však ukázalo, že charge počas praženia sa spekala a preto sa postavila druhá, väčšia pec s roštom, složeným zo štvorhranných tyčí, podobná anglickej pražiackej peci (obr. 1.). Táto pec pracovala niekoľko dní uspokojivo, ale potom dochádzalo opäť k slinutiu hmoty. Keďže sa domnievali, že lepšou reguláciou prívodu vzduchu bolo by možné zabrániť spekaniu, postavila sa ďalšia väčšia pec s pohyblivým roštom priamo pri bani v Lökkene. No, aj tu skončili pokusy bezúspešne, a preto upustilo sa predbežne od ďalšieho experimentovania.

R. 1925 nadviazal riaditeľ Lenander styky s veľkými španielskymi spoločnosťami Rio Tinto a Mason and Barry za účelom spoločného postupu pri experimentovaní výroby síry z pyritu. Sídlo pokusov sa preložilo do Portugalska, kde sa pri Mina de San Do-



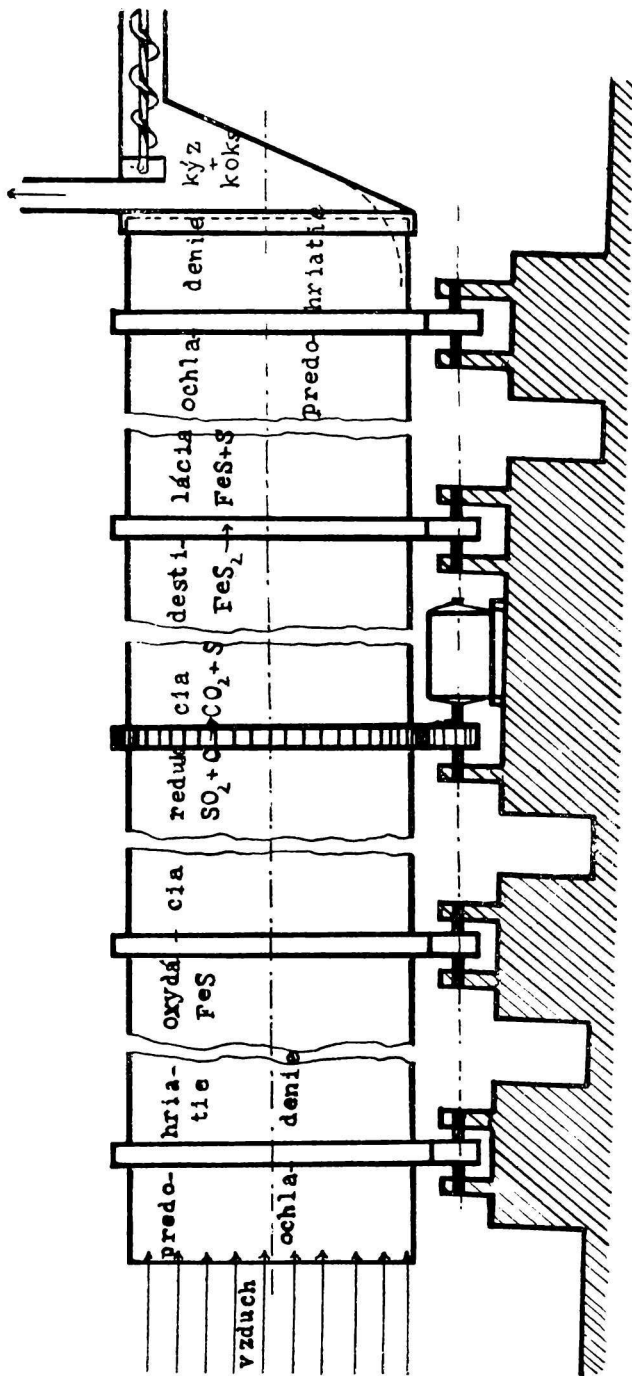
Obr. 1.

mingo postavila jedna rotačná pec od firmy F. Gröppel v Bochum. Pec, ktorá bola rozdelená na 5 zón, bola 24 m dlhá a 2 m v \varnothing . Mala byť šaržovaná smesou pyritu a koksu, proti ktorej z opačnej strany pristupoval vzduch (obr. 2.).

V prvej zóne mal sa vzduch predohrievať horúcimi výpalkami. V druhej zóne mal sa spaľovať druhý atom síry v FeS na SO₂. V tretej zóne malo dôjsť k redukcii SO₂ prítomným koksom (prípadne CO) na síru + CO₂, vo štvrtej zóne sa oddestiloval prvý atom síry z pyritu a konečne v piatej zóne mali byť kýz a koks predohriate vystupujúcimi horúcimi plynmi.

Po odprašení mali byť plyny, obsahujúce v podstate sírne pary, CO₂ a N₂, rýchle schladzované a vzniknutý sírny kvet zachytávaný vrecovým filtrom. Predpokladaná kapacita pece bola 40 ton kýzu za 24 hod. Pri pokusnej prevádzke však ai tu sa ukázalo, že charge sľinula a výťažok na síre bol veľmi neuspokojivý.

R. 1927 preložily sa pokusy do Švédska a pri závodoch na meď (Kopparverk) v Oscarshamne postavila sa čiastočne pozmenená



Obr. 2.

Rotáčná pec na síru v San Domingu.

rotačná pec 8 m dlhá a 900 mm v \varnothing . Avšak ani tento pokus neskončil želateľným výsledkom.

Na základe týchto neúspechov s redukčným pražením kýzov prišlo sa v októbri 1927 k pokusom o získanie síry tavnými pochodmi. Najsamprv stopil sa kýz s koksom bez hocakej ďalšej prísady. Struska a medený kameň vychádzaly z pece každý osobitne, medený kameň sa vypražil a nato sa smiešal so struskou, aby sa podrobily chlóróvemu praženiu, načo sa spracúvaly obvyklou extrakciou na Cu, Zn a Co. SO₂-plyn z praženia medeného kameňa vháňal sa do tavnej pece pyritu a tam sa redukoval na síru. Prvé pokusy zdaly sa byť mnohosľubné a na ich podklade vybudovala sa pokusná stanica (viď obr. 3.). Skladala sa z vlastnej tavnej pece, z pražiacej pece na medený kameň, z chladiča (odstredivky), odlučovača sírneho kvetu a z exhaustora; bola, pravda, doplnená pecou na chlóróvé praženie medeného kameňa, lúhovníou a cementovníou Cu atď.

Tavná pec bola šachtová, kruhového prierezu, \varnothing 400 mm, výška spodného, vodou chladeného plášťa bola 1 a pol m, výška šachty 2 a pol m. Aj tu sa však objavily vážne ťažkosti, zapríčinené tým, že následkom vylučovania veľkých kvánt magnetovca v peci zatarasil sa priechod vzduchu a najviac po 40hodinovej prevádzke musela sa prevádzka zastaviť.

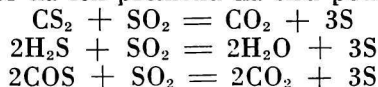
V januári r. 1928 preniesly sa pokusy opäť do Lökkenu v Nórsku. Postavila sa tam stanica, skladajúca sa zo šachtovej pece s vodným plášťom (Water Jacket), z elektrofiltra na čistenie plynov, z chladiča plynov (parný kotol), z elektrofiltra pre srážanie síry a zo sprchovej kolony so sódou a Fe⁺⁺⁺-soľou na absorbciu H₂S. Tento závod začal svoju činnosť 28. IV. 1928; pracoval len koksom a vzduchom bez struskotvorných prísad. No aj tu sa vylučoval z kýzu magnetit, ktorý zanášal pec, takže výsledky neboly lepšie ako v Oscarhamne.

Neostávalo teda iné, ako opustiť myšlienku výroby síry bez toho, že by železo neprešlo do strusky. Začaly sa pridávať struskotvorné prísady a čoskoro sa spoznalo vhodné slozenie charge, ktoré sa užíva aj dnes, a to približne: kýz, 8% koksu, 25% celkovej SiO₂, 4% CaO.

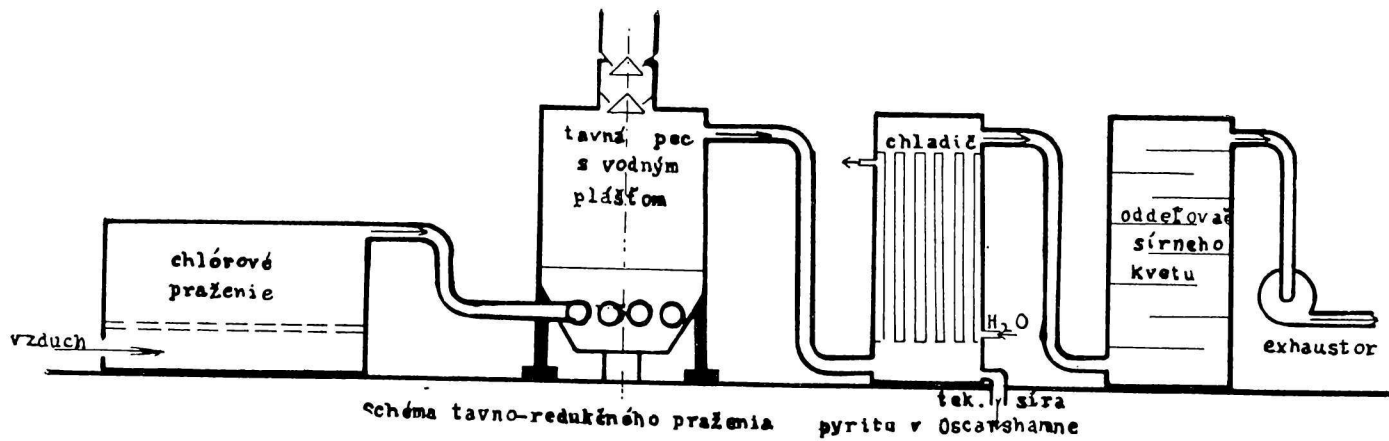
Výťažok bol 60—65% z celkového obsahu síry v kýze.

Tým skončila prvá etapa výroby síry z pyritov.

Bolo ešte treba vyriešiť otázku plynov, obsahujúcich popri sírnych parách hojnosť sírnych slúčenín, ktoré znamenaly straty na síre. Ide o CS₂, H₂S, SO₂ a COS, pre ktoré bolo treba nájsť vhodný katalyzátor na ich premenu na síru podľa týchto vzťahov:



Týmto usporiadaním podarilo sa zvýšiť výťažok na síre až na 82%.



Obr. 3.

Na základe získaných skúseností prišlo sa k plánovaniu továrne na síru v prístave Thomshavn pri Orklangeri, ktorá začala s prevádzkou prvý raz 28. X. 1931. Továreň sa skladala zo 4 pecí, 8 Cottrellov, 4 katalytických pecí, 2 vodných chladičov (parné kotle), 6 Cottrellov na srážanie síry, 6 vápenných veží na absorbciu koncových plynov.

Po 5ročnej prevádzke prišlo sa na základe dobrých skúseností k zväčšeniu stanice a nový závod, rozsahom i prevedením len málo odlišný od starého, započal prevádzku dňa 29. I. 1937, a odvtedy pracuje podnes.

Popis Orklaprocesu.

Ako z uvedeného dejinného vývoja vyplýva, podstata dnešného procesu väzí v tom, že pyrit s obsahom asi 41% S a 2—2,5% Cu sa topí s kremeňom, vápencom a koksom v obyčajnej hranatej šachtovej peci. Pritom kychťou unikajú pary elementárnej síry a plyny sírnych a uhlíkatých slúčenín, kým spodkom pece odpichuje sa struska, obsahujúca pyritové železo ako kremičitan a medený kameň, obsahujúci všetku meď.

Na výrobu sa berie kusový pyrit, dovážaný úzkorozhodnou železnicou z Lökkenu. Okrem vyššie spomenutých zložiek obsahuje 11—16% SiO₂, 2% Zn, ďalej As, Se, Pb, Au a Ag. Ukladá sa do síl, zkadial sa plní v šaržovacom tuneli do váhového vozíka, kde prichádzajú zo svojich síl aj vápenec, kmeň a koks. Charge sa skladá napr. z

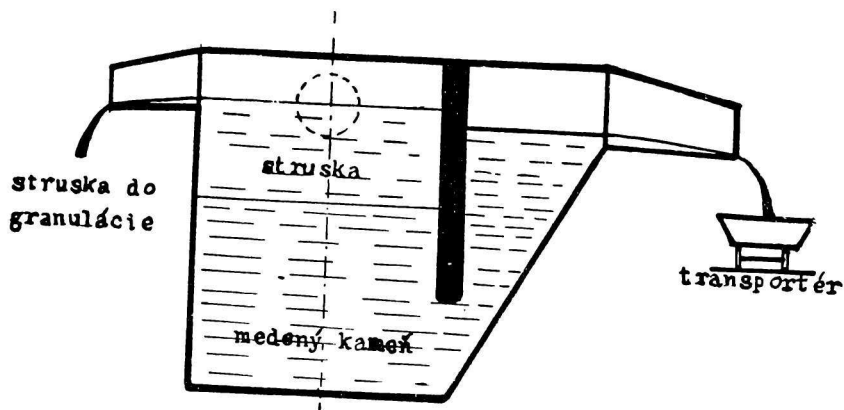
10 ton pyritu (napr. so 16% SiO₂),
0,9 ton kremeňa,
0,45 ton vápenca a
0,5—1,05 ton koksu.

Odvážená šarža vyprázdňuje sa z vozíka do jamy a dvíha elevátorom do miešacieho bubna, zkadial postupuje smes šikmým pásovým transportérom asi 50 m dlhým do bunkerov ponad pece. Z týchto sa potom rozváža na tribúne ručnými vozíkmi do pecí, z ktorých každá má 3 plniace otvory \varnothing asi pol m s dvojitým uzáverom.

Je tam 8 Water jacketových pecí 8 m vysokých, pôdorysu 2×8 m, na spodku zúžených na 1×8 m, kde sú vzduchové formy. Je vystlaná silikovými tehliami a zvonka výdatne kropená vodou. Vzduch sa vháňa tlakom 1200 mm vs kompresormi, poháňanými parou, ktorá sa získava pri chladení pecových plynov.

Spodkom pece odteká struska a medený kameň do predpece, kde sa syfónom oddeľuje špecificky ťažší medený kameň od strusky (obr. 4.).

Struska sa granuluje do vody a v podobe čiernej, lesknúcej zrnitej hmoty s obsahom asi 41% Fe vyváža sa do mora, ktoré je tu 250 m hlboké, kým medený kameň tečie na pás, složený z po-

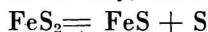


Obr. 4. Deliaci syfón na strusku a medený kameň.

hyblivých skriniek, kde stuhne na bloky, ktoré sa zo skriniek vyklonujú priamo na transportný pás, vedúci do síl.

Chemizmus procesu je tento:

Len čo pyrit poklesne do teplejších oblastí, začína už termicky disociovať a odštiepuje 1 atom síry, ktorá sublimuje:



FeS klesá až do roviny foriem, kde sa jeho druhý atom síry spaľuje na SO_2 a železo na FeO. SO_2 stúpa do výšky a redukuje sa o rozpálený koks na síru a CO_2 :



ktorá uniká v parách, kým FeO sa slučuje s kremeňom a vápnom na ľahko topiteľnú strusku, složenú v podstate zo

60 % diferosilikátu $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, t. j. fayalitu a

20 % kalciumferosilikátu $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$, t. j. hedenbergitu.

Meď ostáva ako Cu_2S a s FeS vytvorí obvyklý medený kameň s obsahom 12 % Cu a 26 % S. Podrobuje sa dvojnásobnej rafinácii v šachtových peciach, podobných predchádzajúcim pyritovým peciam, kde sa skoncentruje na 25 a napokon na 38–40 % Cu.

V peciach je 1200°C ; ich prevádzková kampaň trvá 6 mesiacov. Súčasne pracuje 7 pecí, 1 je vždy v rezerve, prípadne v oprave. Denne sa spracuje 1000 ton pyritu, dávajúc okrúhle 300 ton síry, t. j. výťažok je asi 80 %. Do roka sa tu spracuje 330.000 ton pyritu, ktorý poskytuje:

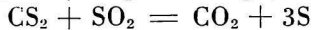
15.800 ton medeného kameňa s 38 % Cu = 6000 ton,

111.000 ton síry,

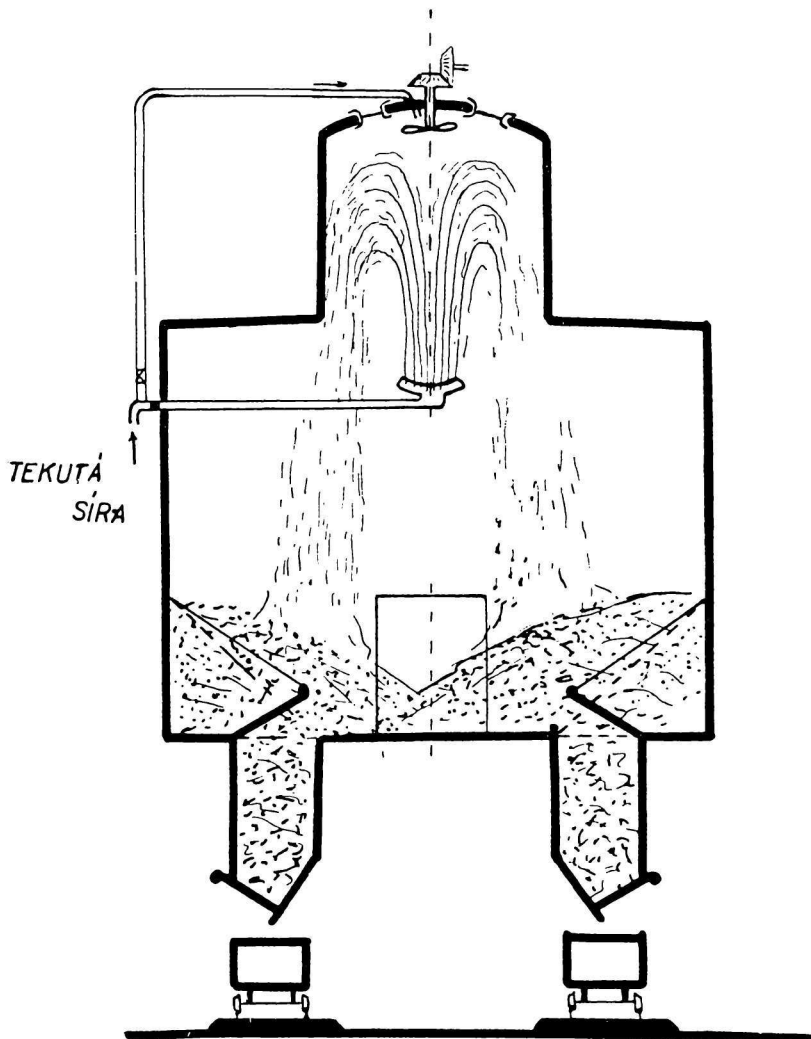
280.000 ton strusky s obsahom 41 % Fe.

Plyny so sírnymi parami odchádzajú teplotou asi 500° v hornej časti pece, vedú sa širokými podzemnými kanálmi na elektro-

filtre (60.000 V), ďalej na katalytickú pec, aby z plynov COS, CS₂, SO₂ a H₂S, ktoré v peci vznikajú vedľajšími reakciami, mohla sa regenerovať síra. V podstate je to Clausova pec, kde sa katalyzujú tieto schémy:



Tým sa získa ďalší podiel síry, takže výťažok síry stúpne až na 80%; zvyšok síry stráca sa zčasti v plynoch, zčasti v medenom kameni a v struske.



Obr. 5. Granulátor na síru.

Za katalytickou pecou prejdú plyny stojatým vodotrúbnatým kotlom, kde sa jednak kondenzujú sírne pary, jednak sa vyrobí vodná para 4,5 atp v takom množstve, že stačí zaokryť nielen celú spotrebu energie v závode, ale ešte jej ostane nazvyš. Plyny postupujú ďalej chladiacou komorou a nízkou sprchovou vežou, kde sa z plynu vypierajú zvyšky síry sprechou tekutej síry. Potom sa plyny zohrejú na 200°C a mňajú druhú katalytickú pec, idú na druhú sprchovú vežu a konečne sa ich obsah SO₂ zneškodňuje v betónových vežiach, vyložených kyselinvzdornou výstiolkou a vyplnených CaCO₃, kde vodná sprcha absorbuje SO₂ na sulfitový lúh. Tento sa nezužitkuje a vypúšťa do mora. Do roka sa stráca asi 10.000 ton síry.

Časť vyrobenej síry sa rafinuje vo vykúrených bubnoch, opatrených lopatkovým miešadlom, s vápenným mliekom, čím obsah As klesne na 0,02%.

Napokon sa síra prečerpá dvojitým, asi 50 m dlhým potrubím, vykúreným parou, tlakom 4,5 atm. alebo do usadzovacích jám, kde stuhne na blokovú síru, alebo do granulačnej veže, kde sa premení na drobné granálie.

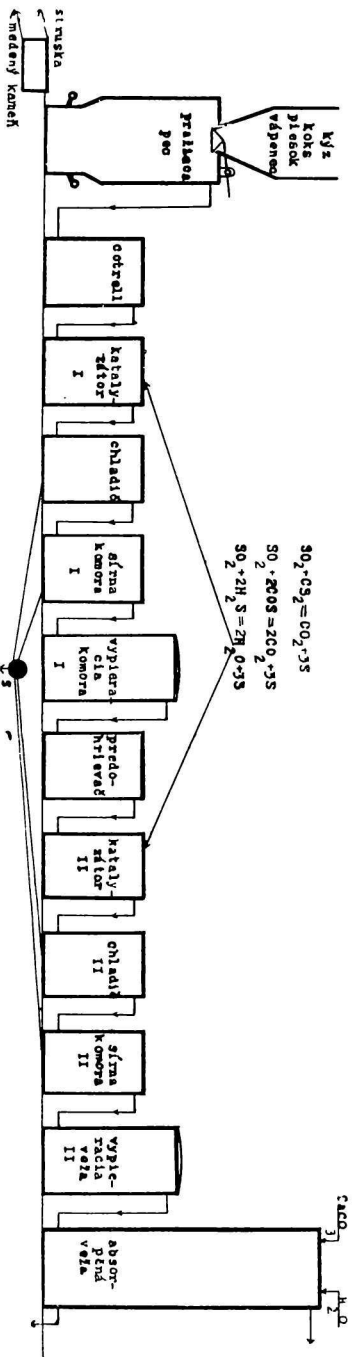
Granulátor (obr. 5.) rieši výrobu granálií veľmi originálne. V podstate je to betónová veža 10 m vysoká a 10 m v \varnothing , hore zakončená v kopulu, do ktorej hornej časti privádza sa prúd tekutej síry a nechá sa rozprašovať v podobe fontány. V prípade potreby možno produkciu granálií zvýšiť rozprašovaním odstredivkou.

Zrnitá Orkla-síra je veľmi čistá, obsahuje min. 99,7% S, max. 0,024% popola, 0,015% As a 0,014% Se.

Exportuje sa hlavne do Švédska, Fínska, Belgicka a Švajčiarska do colulózick a do tovární na CS₂. Za poslednej vojny dovážala sa Orkla-síra aj do bratislavskej Dynamitky.

S ú h r n.

V článku je podaný historický vývoj a podstata Orkla-procesu. Ide o veľmi orginálny, ale národohospodársky neracionálny spôsob výroby síry z pyritu, pričom jeho obsah železa prichádza úplne nazmar. V Škandinávií však, kde je hojnosť bohatých železných rúd a kde niet odbytu ani pre kyzové výpalky, táto výroba obstojí. Pyrit sa podrobuje redukčnému praženiu za prísady koksu, kremeňa a vápenca v šachtových peciach, čím na jednej strane sa získava elementárna síra a na druhej strane medený kameň, ktorý sa spracúva na meď a železitá struska, ktorá ide ako odpad do mora.



Obr. 6. Celková dispozícia orklaproducentu.