

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 127818

Int. Cl. C 21 c 7/00 Kl. 18b-7/00
C 22 c 33/00 40b-33/00

Patentsøknad nr. 5198/68 Inngitt 27.12.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1969

Søknaden utlagt og utlegningssskrift utgitt 20.8.1973

Prioritet begjært fra: 29.12.1967 Japan,
nr. 84730/67

Nippon Kokan Kabushiki Kaisha,
No. 2-1-chome, Ootemachi, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japan.

Oppfinnere: Kázuo Yamagishi, No. 52, Himeno, Takaoka-shi,
Toyama-ken, Toshitugu Banha, No. 139, Ida-Nakano-
machi, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken og Takeji Nakajima,
No.558, Yahata, Chigasaki-shi, Kanagawa-ken,
alle: Japan.

Fullmektig: Siv.ing. Audun Kristensen.

Frengangsmåte for fremstilling av oksydert
ferro-krompulver.

Foreliggende oppfinnelse angår en frengangsmåte for fremstilling av oksydert ferro-krompulver ved fordelaktig og effektiv oksydasjon av ferro-krompulver med høyt karboninnhold, idet et slikt ferro-krompulver med fordel anvendes som råmaterial for fremstilling av ferro-krom med lavt karboninnhold ved hjelp av vakuum-dekarboniseringsmetoden.

Det er vanlig å anvende oksydert ferro-krom med høyt karboninnhold når ferro-krom med lavt karboninnhold fremstilles ved vakuum-dekarboniseringsmetoden. Der er foreslått adskillige oksyderingsmetoder som f.eks. fullstendig oksydering eller delvis oksydering

127818

av overflaten av ferro-krom med høyt karboninnhold. Ved det tilfelle hvor man anvender metoder som i størst mulig grad fullstendig oksyderer ferro-krom med høyt karboninnhold vil man ofte bare oppnå delvis oksydasjon og det er derfor ofte nødvendig at ferro-krom-råmaterialet med høyt karboninnhold males til partikkelstørrelse mindre enn 325 Tyler mesh, ved siden av at det for å bevirke fullstendig oksydasjon er nødvendig å anvende temperaturer så høye som fra 1400 til 1680°C, hvilket teknisk er ganske vanskelig. Ved den metode som bare delvis oksyderer overflaten av det nevnte ferro-krom med høyt karboninnhold, vil dets oksydasjonsgrad ofte være for liten og derfor reduseres dets anvendelighet. Da begge disse metoder krever store varmemengder tilført utenfra, vil de ha visse mangler som f.eks. store omkostninger og ukontrollerte temperaturforhold forekommer i ferro-kromlaget med høyt karboninnhold slik at sintring og smelting forekommer lokalt og fører til ujevn oksydasjon.

Den foreliggende oppfinnelse er utviklet for å avhjelpe de ovennevnte mangler, og har tilveiebragt en metode som muliggjør oppnåelse av produkter som har hvilken som helst ønskelig oksydasjonsgrad. Det ble funnet at oksydasjonsreaksjonen var en eksotermisk reaksjon som hovedsakelig fant sted ved selvunderholdende forbrenning av det tilstedeværende krom, og ved å utnytte reaksjonsvarmen kunne den ønskede omsetning utføres med meget liten eller ingen ekstra varmetilførsel, og ved nøyaktig å styre reaksjonen kunne hvilke som helst oksydasjonsgrader fra fullstendig oksydasjon til delvis oksydasjon oppnås etter ønske. Ved å anvende den fluidiserte røstemetode for oksydasjonsprosessen for ferro-krom med høyt karboninnhold ble det oppnådd tilfredsstillende resultater ved en rekke praktiske studier og eksperimenter hvorunder temperaturen i ferro-krompulveret med høyt karboninnhold og gassen i den fluidiserte sone selektivt holdes mellom 800 og 1050°C. Ved at ferro-krom suspenderes i en oppstrømmende atmosfære av gass som fører med seg fritt oksygen, som f.eks. luft, oksyderes ferro-krompartiklene nøyaktig og effektivt til det ønskede oksyderte ferro-krompulver.

Foreliggende oppfinnelse vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av oksydert ferro-krompulver, og det særegne ved

127818

fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at ferro-krompulver, med en diameter hovedsakelig mindre enn 0,149 mm suspenderes i en oppoverstrømmende oksygenholdig gass for å danne en fluidisert sone i hvilken pulveret under normalt trykk og ved selv-underholdende forbrenning, som skyldes varmeutviklingen fra oksydasjonen av krom, opphetes til en temperatur i området 800-1050°C og oksyderes uten tilførsel av varme utenfra.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen tar sikte på å eliminere manglene ved de tidligere kjente metoder, og hovedformålet for oppfinnelsen er å oppnå økonomisk fordelaktig oksydasjon av ferro-krompulveret. Som angitt ovenfor har oksydasjonen av denne type ferro-krompulver ved de tidlige kjente metoder vært forbundet med mangler som f.eks. at disse metodene har vært dyre og omstendige. Ved den foreliggende oppfinnelse ble oksydasjonsreaksjonen funnet å være en eksotermisk reaksjon som hovedsakelig fant sted med krom og ved å utnytte den reaksjonsvarme som utvikles gjennomføres den ønskede omsetning i forbrenningssonen med meget liten eller ingen ekstra varmetilførsel og etter at oksydasjonsreaksjonen er kommet igang styres bare temperaturen. Denne eksoterme reaksjon er en forholdsvis svak forbrenning. Ved hjelp av de forskjellige praktiske studier og prøver ved anvendelse av den fluidiserte røstemetode for oksydasjonsprosessen kunne en nøyaktig styrt oksydasjon gjennomføres innen det relativt lave temperaturområde fra 800 til 1050°C, slik at ikke temperaturen behøvde å være så høy som 1400 til 1680°C. Dette temperaturområde medfører ikke vanskeligheter med hensyn til varmebestandighet, adiabatisk egen-skaper, vedlikehold eller kontroll, og er altså økonomisk på disse punkter. Den foreliggende oppfinnelse muliggjør også kontinuerlig produksjon slik at produktiviteten økes, og oppfinnelsen har således teknisk betydning.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen tillater vilkårlig og passende valg av oksydasjonsgraden for de produserte ferro-krompulvere. De fremstilte ferro-krompulvere kan således velges med oksydasjonsgrader etter behov og oksydasjonsgradene kan fritt bestemmes fra fullstendig oksydasjon til delvis oksydasjon, slik

127818

at det er mulig å oppnå de ønskede produkter med riktige oksydasjonsgrader. Reaksjonstemperaturen på 800 - 1050°C kan innstilles etter ønske f.eks. ved å innføre forbrenningsgass eller annen inaktiv gass i ovnen slik at mengder av tilført oksygen reduseres, og temperaturen kan senkes med vann eller fuktighet, eller heves ved hjelp av ekstra tilført brennstoff. Reaksjonstiden kan også fritt styres ved å styre den mengde råmaterial som tilføres. De erholdte pulvere med ønskede oksydasjonsgrader vil alltid være egnet for de forskjellige slags anvendelser, og fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan anvendes i vid utstrekning for fremstilling av oksydert ferro-krompulver som kan anvendes innen en rekke områder.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen for fremstilling av oksydert ferro-krompulver med høyt karboninnhold, lar seg lett gjennomføre, idet den som nevnt gjennomføres ved de lavere temperaturer fra 800 til 1050°C med enkel drift i sammenligning med tidligere anvendte fremgangsmåter og apparater som krever behandlings-temperaturer i det høyere område fra 1400 til 1680°C. Ved at ferro-krompulveret holdes suspendert i den oppstrømmende gass med fritt oksygeninnhold, blir temperaturfordelingen nesten ensartet, slik at det unngås delvis sintring og smelting på grunn av overopphetning eller soner hvor det ikke er foregått oksydasjon. Som nevnt ovenfor styres temperaturen lett og det er bare nødvendig å holde øye med innholdet av vann, fuktighet eller forbrenningsgassene. Driften frembyr således ingen særlige vanskeligheter.

Fremgangsmåten muliggjør kontinuerlig produksjon, slik at det ikke bare oppnås høy produktivitet, men også automatisk, nøyaktig og balansert drift. Ved den foreliggende fremgangsmåte tilføres bare ferro-krompulveret kontinuerlig til ovnen hvor det oksyderes i ønsket grad, og fremgangsmåten tar sikte på høyeffektiv produksjon såvel som jevn og regulert drift i et automatisk og moderne produksjonsanlegg.

Oppfinnelsen vil forstås lettere ved hjelp av den følgende beskrivelse, særlig i forbindelse med den vedføyde tegning, som skjematisk viser et apparat for utførelse av oksydasjons-

127818

frengangsmåten i henhold til oppfinnelsen. Det er ved de praktiske forsøk fastslått at hvis temperaturen i ferro-krompulveret og gassen i den fluidiserte faststoffsone overstiger 1050°C , blir styring av temperaturen sterkt vanskeliggjort og spesielt foregår reaksjonene med så stor hastighet at temperaturen hurtig stiger og følgelig vil ferro-krompulverne begynne å sintre og smelte. Omvendt, hvis temperaturen er mindre enn 800°C , foregår ikke den ønskede oksydasjon jevnt og de ønskede oksydasjonsgrader vil heller ikke på hensiktsmessig måte kunne oppnås. Når oksydasjonen eller røstingen av ferro-krompulveret med høyt karboninnhold gjennomføres innenfor det angitte temperaturområde er det mulig å gjennomføre gradvis oksyderende røsting av ferrokrompulveret ved selvforbrenning i et termisk homogent fluidisert lag, dvs. i den fluidiserte sone, videre kan man nøyaktig styre temperaturene for faststoffer og gasser i denne fluidiserte sone, og den ønskede oksydasjonsgrad kan oppnås sikkert uten svikt i oksydasjonen eller sintring og smelting. Ved praktisk igangkjøringen ferrokrompulvere som er delvis oksydert opp til 30% slik at det fordelaktig muliggjøres en unngåelse av sintring som forekommer ved vanlige råmaterialpulvere ved igangkjøring, og vanlige rå ferro-krompulvere tilføres således først etter at temperaturen etter igangkjøringen har steget opp til 800°C . Ferro-krompulveret har sterk tendens til agglomering og sintring ved de lavere temperaturer fra 600 til 800°C og selv om utgangstilførselen av delvis oksydert ferrokrompulver skulle ha mindre tendens til å sintre holdes gasshastigheten i det minste over 11 cm/sek. slik at de betingelser med fullstendig fluidisering sikres. Mens temperaturen stiger holdes gasshastigheten i den fluidiserte sone med tørrstoffene fordelaktig på omtrent 15 cm/sek., og fordelaktig holdes strømningshastigheten for den oppoverstrømmende oksygenholdige gass i området 11 - 40 cm/sek.

Ved driftstemperaturene mellom 800 og 1050°C holdes gasshastigheten så stabil som mulig på fordelaktig fra 15 til 20 cm/sek.

På denne måte ble det fastslått at det under enhver omstendighet var mulig fullstendig å unngå sintring av ferro-krompulveret.

127818

Den vedføyde tegning illustrerer skjematisk det apparat som anvendes for den praktiske gjennomføring av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen. De rå ferro-krompulvere finknuses og veies og føres så inn i trakten 8 hvorfra de tilføres til reaktorovnen 1 ved hjelp av transportøren 9. Reaktorovnen 1 danner en forholdsvis fortynnet fluidisert sone 16 i den øvre del og er forsynt med en blåsekasse 14 i den nedre del. Luft og inaktive gasser som f.eks. forbrenningsgass og nitrogen sendes inn i ovnen gjennom ledningen 23 med reguleringsventilen 19 og ledningen 28 for den resirkulerte gass har reguleringsventilene 20, 29, og den fluidiserte sone eller laget 15 for faststoffene skal dannes mellom den fluidiserte sone 16 og den nevnte blåsekasse 14. I ledningene er der anordnet en sentrifugalpumpe 5 for luft, en strømningsmåler 40, en sentrifugalpumpe 6 for inaktiv gass og en strømningsmåler 41. Luft for å underholde oksydasjonsreaksjonen og også for å fortsette oppvarmingen tilføres under trykk til blåsekassen 14 og strømmer oppover gjennom en vindfordeler 35 og leveres fordelt inn i den fluidiserte sone 15. Denne luft som tilfører oksygen for å fremme oksydasjonsreaksjonen og opprettholde de fluidiserte betingelser tilfører på styrt måte den beregnede mengde oksygen til ovnen. Følgelig suspenderes de rå ferro-krompulvere i fluid-suspensjon omtrent som en kokende væske i den fluidiserte sone 15 mellom vindfordeleren 35 og utløpet 11, dvs. i denne del holdes de under vanlige fluidiserte betingelser for faste stoffer. I denne forbindelse er som nevnt 15 til 40 cm pr. sek. generelt den passende gasshastighet for å opprettholde disse fluidiserte faststoffbetingelser. En åpning til reaktorkammeret ved utløpet 11 reguleres ved f.eks. lag av mursten ved åpningsdelen eller ved f.eks. en terskel slik at høyden av laget med den fluidiserte sone 15 og volumet av dette kan endres. Igangkjøringsbrenneren 31 er anordnet i den øvre del av denne fluidiserte sone 15 i ovnen 1 og stoppes etter at ovnstemperaturen er hevet til 800°C ved hjelp av gassformet eller flytende brennstoff. Etter å ha nådd den ønskede temperatur opprettholdes ovnstemperaturen på grunn av selvforbrenning med eksoterm reaksjon. Hjelpébrenneren 17 er anordnet i den nedre del av ovnen 1 og anvendes passende for å endre temperaturnivået ved små endringer av temperaturen, men den anvendes knapt under kontinuerlig drift. Flytende eller gassformet brensel tilføres den fluidiserte sone eller laget 15 gjennom røret 22, reguleringsventilen 18 og

127818

passerer på styrt måte gjennom hjelpebrenneren 17. Forbrennings-temperaturen styres ved å måle temperaturen i det fluidiserte lag 15 med det termoelektriske termometer 32 som separat er anordnet i ovnen 1, eller ved å måle temperaturen i de fortynnede suspensjoner i toppen av ovnen med et annet termoelektrisk termometer 33. Temperaturen styres som tidligere nevnt slik at for avkjøling føres inaktive gasser som f.eks. forbrenningsgass eller nitrogenholdig gass til ovnen 1 slik at mengden av oksygentilførsel reduseres, eller ved at fuktighet tilføres den inaktive gass som føres til oven 1, eller ved at en eller flere av disse midler samvirker med vann som føres direkte inn i ovnen ved hjelp av reguleringsventilen 30 anordnet i ovnen 1, eller ved styring av mengden av tilført råmateriale eller dets oppholdstid i ovnen, eller ved oppvarming ved å føre flytende eller gassformet brennstoff fra hjelpebrenneren 17 inn i ovnen. Den fluidiserte tilstand opprettholdes videre ved å måle og kontrollere trykket i de respektive deler av ovnen med manometeret 36 til 38. Røstet og oksydert ferro-krompulver sendes ut fra det nedre utløp 11 inn i en kjøler 47 og etter avkjøling tømmes pulveret ut ved hjelp av transportøren 13. En del oksydert pulver rives med av forbrenningsgassen og tømmes ut fra ledningen 24 på toppen av ovnen, og oppsamlles i cyclonen 2 anordnet i ledningen 24 slik at det overføres fra kjøleren 12 gjennom den nedre del gjennom synkerøret 12' til transportøren 13, eller gjennom tilførselsinnretningen 10 hvis det skal resirkuleres. Hvis de oksyderte pulvere er så fine at cyclonen 2 ikke kan samle dem opp ledes de videre til gasskjøleren 3 gjennom ledningen 25 for å avkjøles og passerer videre gjennom ledningen 26 til posefilteret 4 slik at de kan bli oppsamlet fullstendig der. Forbrenningsgassen som trekkes ut på den måte sirkuleres delvis gjennom reguleringsventilen 20 i resirkulasjonsgassledningen 28 fra sentrifugalpumpen 6 til blåsekassen 14, og forbrenningsgassen er da passende fuktet av fukteinnetningen 45, og forbrenningsgassen tømmes fortrinnsvis ut til skorstener 42, 43 ved hjelp av en vifte 7. Der i ledningen 27 er anordnet termoelektriske termometere 34 og manometer 39 for overvåking.

For bedre å forstå oksydasjonsmetoden i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan oksydasjonsgradene av det oksyderte ferro-krompulver av-passes etter ønske ved hjelp av reaksjonstemperatur og

127818

reaksjonstid. Reaksjonstiden avhenger i det ovenfor angitte fluidiserte lag 15 av at man opprettholder den innstillbare ønskede standar temperatur innenfor det kritiske temperaturområde fra 800 til 1050°C, og den ønskede optimale temperatur holdes gjerne ved 900 til 970°C, praktisk innenfor dette ønskede temperaturområde med spillerom $\pm 20^\circ\text{C}$, fortrinnsvis $\pm 10^\circ\text{C}$. Foreliggende oppfinnelse dekker hele området fra et molforhold O/C i de oksyderte ferro-krompulvere på fra 1,0 til den teoretiske oksydasjon som ligger nær 100%. Den praktiske gjennomføring av reaksjonen er undersøkt grundig med hensyn til denne forsiktige oksydasjon av ferro-krom og det er lyktes å foreta en fordelaktig industrialisering av den vanskelig kontrollerbare oksydasjonsreaksjon for ferro-krom med høyt karboninnhold. I det følgende gjengis en del utførelseseksempler på fremgangsmåten og apparatet i henhold til oppfinnelsen.

Eksempel 1.

Tabell 1 viser den kjemiske sammensetning av ferro-krom med høyt karboninnhold med partikkelstørrelse mindre enn 0,149 mm.

<u>Tabell 1</u>	<u>Sammensetning i %</u>
Cr	61,2
C	7,6
Si	0,8
P	0,029
S	0,030
Andre	30,341
Total	100,000

I den fluidiserte røstereaktorovn 1, hvis indre diameter er 1,1 meter, tilføres det ovennevnte ferro-krompulver med høyt karboninnhold i en mengde av 120 kg/time og et ferrokrompulver som er delvis oksydert til 30% oksydasjonsgrad anvendes som igangsettingsmiddel, og luft i en mengde av 9,5 Nm³/min umiddelbart etter igangsettingen ble gradvis redusert til 2,5 Nm³/min ved 800°C og deretter ble den tidligere forklarte driftsmetode anvendt. Reaksjonen foregikk glatt uten noen sintring eller smelting under denne driftsmåte med egenforbrenning ved temperaturer på

127818

870 $\pm$ 20°C i den fluidiserte faststoffsone 15, og mengder tilført luft for fluidiseringen og oksydasjonen var 3,0 Nm³/min i gjennomsnitt.

Mengden av oksydert pulver ved det nedre utløp 11 og posefilteret 4 var henholdsvis omtrent 105 kg/time og 25 kg/time. Tabell II viser den kjemiske sammensetningen av blandingen.

<u>Tabell II</u>	<u>Sammensetning i %</u>
Cr	53.4
C	6.0
Si	0,7
P	0.027
S	0.023
O	9.7
N	Spor
Andre	30.15
Total	100.000

Den ovennevnte kjemiske analyse gir et beregnet moforhold for O/C på 1.21. I denne forbindelse var den kjemiske sammensetning av de oksyderte pulvere nesten jevn.

Partikkelstørrelsen for de oppnådde oksyderte ferro-krompulvere var mindre enn 0.149 mm, slik at noen ytterligere knuseprosess ikke var nødvendig. Oppnådd oksydert ferro-krompulver med oksydasjonsgraden 1.21, ble brikettet og ble så ført inn i en vakuum-dekarboneringsovn, og ble dekarbonisert ved temperatur 1200 til 1400°C og et trykk på 3 til 0,1 mm Hg, idet den kjemiske sammensetning for de oppnådde produkter er som i tabell III. Som et eksempel på et ønsket ferro-kromprodukt med lavt karboninnhold kan nevnes det annet produkt i JIS (Japanese Industrial Standard) G 2303.

127818

Tabell IIISammensetning i %

Cr	67.8
C	0.007
Si	0.7
P	0.027
S	0.011
Uløselig. (syre)	2.407
N	0.005
Andre	29.05
Total	100.000

Eksempel 2.

De samme ferro-krompulvere med høyt karboninnhold som i eksempel 1 ble tilsvarende ført inn i den fluidiserte røsteovn i en mengde av 100 kg/time, og oksydert mens forholdene ble holdt slik at de brant av seg selv ved en reaksjonstemperatur på $970 \pm 20^{\circ}\text{C}$ med samme arbeidsmåte som nevnt i eksempel 1. Den mengde av luft som ble tilført for fluidisering og oksydasjon var $3.3 \text{ Nm}^3/\text{min}$ i gjennomsnitt, og reaksjonen foregikk glatt uten noen sintring og smelting. Den mengde av oksydert pulver som kommer ut fra nedre utløp og posefilteret var rundt 105 kg/time og 25 kg/time. Tabell IV viser den kjemiske sammensetningen av blandingen.

Tabell IVSammensetning i %

Cr	47.5
C	1.3
Si	0.6
P	0.022
S	0.020
O	27.2
N	Spor
Andre	23.358
Total	100.000

På basis av den ovennevnte kjemiske beregnede analyse var oksydasjonsgraden omtrent 90% av den teoretisk mulige verdi.

127818

Dette eksempel viser at foreliggende oppfinnelse gir fullstendig oksyderte ferro-krompulvere, og den vel kjente teknikk med vakuum-dekarbonisering kan godt brukes.

Den i det foregående omhandlede prosess anvendes den fluidiserte røstemetode for oksydasjon av det ferro-krompulver med høyt karboninnhold som skal overføres til ferro-krom med lavt karboninnhold. Den eksoterme reaksjon lar seg lett styre, hvilket tidligere har vært vanskelig når den eksoterme reaksjon anvendes uten tilførsel av vesentlige mengder nytt brennstoff. Ovnstemperaturen holdes på 800 til 1050°C uten at sintring eller smelting hindrer fluidisering eller oksydering. Oksydasjonsgraden kan velges økonomisk og fordelaktig og det er praktisk mulig å oksydere innen vide grenser for molforholdet O/C og opptil teoretisk nesten 100%. Det er således mulig på fordelaktig måte å oppnå ferro-krom passende for dekarboniseringsbehandling. Ved at man anvender lavere behandlingstemperatur er oppfinnelsen økonomisk fordelaktig, hvilket er et industrielt viktig moment.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av oksydert ferro-krompulver, k a r a k t e r i s e r t v e d at ferro-krompulver, med en diameter hovedsakelig mindre enn 0,149 mm suspenderes i en oppoverstrømmende oksygenholdig gass for å danne en fluidisert sone i hvilken pulveret under normalt trykk og ved selv-underholdende forbrenning, som skyldes varmeutviklingen fra oksydasjonen av krom, opphetes til en temperatur i området 800 - 1050°C og oksyderes uten tilførsel av varme utenfra.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen i den fluidiserte sone holdes ved 800 - 1050°C $\pm$ 20°C ved at det i sonen innføres en inaktiv gass, som f.eks. forbrenningsgass eller nitrogenholdig gass, for derved å redusere oksygentilførselen, eller ved å innføre vann eller fuktighet for

127818

avkjøling, eller ved å innføre hjelpebrennstoffer for å øke temperaturen, samt styring av tilført mengde ferro-krompulver slik at oppholdstiden og oksydasjonsgraden av ferro-krompulveret reguleres etter ønske.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at strømningshastigheten for den oppoverstrømmende oksygenholdige gass er på mer enn 11 cm/s fra like etter reaksjonens begynnelse, og at strømningshastigheten holdes i området 11 - 40 cm/s under reaksjonen.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2831761 (75-28)

127818

