



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 143168

DANMARK



(51) Int. Cl.³ F 27 B 7/02
C 22 B 5/00

(21) Ansøgning nr. 111/74 (22) Indleveret den 9. jan. 1974

(24) Løbedag 9. jan. 1974

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 6. jul. 1981

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
9. jan. 1973, 7300240, SE
9. jan. 1973, 7300241, SE

(41) Alm. tilg. 10. jul. 1974

(71) GRAENGES AKTIEBOLAG, 18 Gustav Adolfs torg, Stockholm, SE.

(72) Opfinder: Karl Jonas Valter Svensson, 12 Grindvaegen, Strossa, SE.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til kontinuerlig gennemførelse af varmekrævende processer, specielt endotermiske metallurgiske reduktionsreaktioner, i en varmeisoleret reaktionsbeholder.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til kontinuerlig gennemførelse af varmekrævende processer, specielt endotermiske metallurgiske reduktionsreaktioner, i en varmeisoleret reaktionsbeholder, der er udformet som en mekanisk ovn, som drejes med en lavere hastighed end den, hvormed chargen nærmest ovnvæggen ender med at bevæge sig i forhold til denne, ved hvilken fremgangsmåde de indgående reaktionskomponenter kontinuerligt indføres i ovnen ved omgivelsernes temperatur eller forvarmede, og de resulterende reaktionsprodukter kontinuerligt føres ud, idet ind- og udføringen sker således, at luftens adgang til ovnrummet forhindres.

Opfindelsen muliggør kontinuerlig drift ved udførelse af en hel række processer, som i dag vanskeligt kan udføres kontinuerligt, f.eks. endotermiske reduktionsreaktioner, såsom mellem faste kulstofholdige reduktionsmidler og faste oxidiske materialer.

Frengangsmåden er således velegnet til industriel udførelse af den såkaldte segregationsproces, ved hvilken kobber- eller nikkelforureninger reduceres uden smeltning af deres oxidiske malme i form af metalliske korn af en sådan størrelse, at de senere kan fraskilles fra malmen ved hjælp af flotation eller, når det gælder nikkel, endog ved magnetisk separation. Frengangsmåden ifølge opfindelsen er særlig egnet ved segregation af garnieritisk nikkelmalm.

Laboratorieforsøg har påvist muligheden af at anvende segregationsmetoden til udvinding af nikkel af oxidiske malme. Disse forsøg viser, at man ved at blande oxidisk nikkelmalm med CaCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ og koks, alt i findelt form, og derpå ophede blandingen i en nitrogenatmosfære til ca. 1000°C og holde blandingen ved denne temperatur i passende tid, kan få nikkel udskilt sammen med en lille mængde af jernet i form af partikler, som kan fraskilles fra malmen ved hjælp af flotation eller magnetisk koncentrerings.

Der er dog ikke fremkommet nogen industrielt anvendelig frengangsmåde. En vanskelighed ved segregationsprocessens industrielle tilpasning er opretholdelsen af den egnede atmosfære i ovnen. Processen synes at fungere bedst, når der opretholdes en autogen atmosfære, d.v.s. at de under processen udviklede gasarter alene kommer til at danne ovnatmosfæren.

Ved segregation af kobbermalme ifølge den såkaldte TORCO-metode har man løst problemet, hvorledes segregationsprocessen skal kunne udnyttes industrielt, ved at man først forvarmer malmen til tilstrækkelig høj temperatur og derpå indfører den sammen med reagenserne i et særligt ovnrør, hvor processen finder sted uden varmetilførsel. Denne frengangsmåde er ikke egnet til nikkelmalm, da den ville forudsætte en forvarmning til $1200-1300^\circ\text{C}$. Imidlertid har det vist sig, at en forvarmning af malmen over 900°C nedsætter nikkeludbyttet ved segregationen, og dette desto mere, jo mere forvarmningstemperaturen bringes til at overstige 900°C . Helt bortset fra dette forhold er det dog helt umuligt at forvarme garnieritmalm til $1200-1300^\circ\text{C}$, da en kraftig sintring af malmen finder sted allerede, når temperaturen overstiger 1150°C .

Den foreliggende opfindelse går ud på at muliggøre gennemførelsen af segregationsprocessen for nikkelmalme i industriel målestok under op-

timale betingelser, specielt med hensyn til ovnatmosfæren, samtidig med at man foretager en vidtgående nedmaling af malmen. Nedmalingen er nødvendig, for at man skal kunne frigøre ferronikkelpartiklerne fra gangarter, så de senere kan skilles mekanisk fra hinanden.

Dette opnås ifølge opfindelsen ved, at opvarmningen af ovnchargen til den temperatur, som kræves til gennemførelse af processen, udelukkende sker ved hjælp af den varme, ovnchargen tilføres ved ovns rotation.

En ovn til gennemførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan bestå af et liggende, cylinderformet ovnkammer med udefter svagt frem-springende endebunde, som er forsynet med centralt anbragte til- og afgangsindretninger for gods til og fra det i øvrigt helt lukkede ovnkammer, og ovnkammeret og endestykkerne kan bestå af et kraftigt svøb med et indvendigt anbragt, varmeisolerende lag, som dækkes af et varmebestandigt, slidstærkt og mod reaktionsgasserne korrosionsbestandigt for, idet til- og afgangsindretningerne er forsynet med tætningsorganer til forhindring af luftadgang til ovnkammeret.

Under forudsætning af, at malm kalcineres ved 700-900°C og derpå uden at afkøles indføres i den mekaniske roterovn sammen med de nødvendige reagenser, kan man normalt regne med, at 200-300 kWh skal tilføres ovnen pr. ton kalcineret malm til gennemførelse af segregationsprocessen. Dette er det halve af den energimængde, som medgår til at smelte den varme kalcinerede malm i en elektrisk ovn og fremstille ferronikkel, hvilket er den for tiden sædvanligt anvendte fremgangsmåde til behandling af garnieritmalm.

Eksempler på forskellige udførelsesformer for gennemførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen er vist på tegningerne, hvor

fig. 1 viser et udførelseseksempel, hvor det tilførte gods til den mekaniske ovn først forvarmes og eventuelt kalcineres i en anden ovn,

fig. 2 en lignende udførelsesform, men i dette tilfælde afkøles afgående gods fra den mekaniske ovn i en rekuperativ varmeudveksler med luft. Denne forvarmede luft anvendes derpå som forbrændingsluft i den første ovn,

fig. 3 en udførelsesform, hvor det indgående gods uden forvarmning behandles i den mekaniske ovn,

fig. 4 et udførelseseksempel, hvor forvarmningen sker ved hjælp af varmeudvekslere på til- og afgangssiden. På afgangssiden forvarmer det afgående gods luften, som derpå anvendes til forvarmning af det indgående gods.

I samtlige figurer er anført én og samme udførelsesform for den mekaniske ovn, forsynet med forskellige hjælpeindretninger til gennemførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Enkeltheder, som er fælles for de forskellige figurer, har på denne måde fået samme betegnelser.

Som det fremgår af figurerne, har ovnen form af en ret cylinder 1 med horisontal akse 2 og udad svagt ophøjede endevægge 3. Den er til noget mindre end det halve rumfang fyldt med gods og malelegemer 4. Opvarmningen af godset sker ved, at ovnen roterer om sin horisontale akse.

Ovnen består yderst af en kraftig stålkappe 5, inden for hvilken der findes et varmeisolerende lag 6, og derindenfor et varmebestandigt for 7 med stor bestandighed over for mekanisk slid, og som i øvrigt har god resistens under de i ovnen herskende tilstande, eksempelvis et for af smeltestøbt aluminiumoxid eller siliciumkarbid. I hvert af endestykkerne findes en centralt anbragt tap, der er udformet med en ligeledes centralt placeret rund åbning 8, 9, hvor den ene åbning 8 er noget større end den anden åbning 9. I øvrigt er ovnen helt lukket. Gennem den mindre åbning 9 indføres de for reaktionens gennemførelse nødvendige faste stoffer, og gennem den større åbning 8 udtages de faste reaktionsprodukter. I de tilfælde, hvor en gas udgør en af reaktionskomponenterne, kan det under visse omstændigheder være fordelagtigt at føre den ind gennem åbningen 8 og ud igennem åbningen 9. Den indførte gas kommer da sammen med den i ovnen eventuelt udviklede gas til at bevæge sig i modstrøm i forhold til det faste gods. Også når ingen komponenter indføres gasformige i ovnen, kan det være hensigtsmæssigt at udtage de ved reaktionen dannede gasser gennem åbningen 9.

Tilførslen af det faste materiale til ovnen kan passende ske ved hjælp af en fødesnegl 10 fra en silo 11, i hvilken den indgående godsblanding lagres.

Fig. 1 og 2 illustrerer fremgangsmåder, der er bekvemme ved gennemførelse af segregationsprocessen for nikkelmalme af garnierittypen, som udover at indeholde mindst 20% vand som overfladefugtighed indeholder mindst 10% kemisk bundet vand. For at fjerne dette vand kalci-neres malmen, passende efter at den er forbehandlet ved delvis tør-ring, sigtning og knusning, ved en temperatur på 700-900°C og over-føres derpå i varm tilstand sammen med de nødvendige reagenser til den mekaniske ovn.

I fig. 1 og 2 forudsætter man således, at malmen først forvarmes i en ovn 12, fra hvilken godset falder ned i siloen 11. Ovn 12 tilføres varmluft af en ventilator 34 gennem en rørledning 38. Fødesneglen 10 kan så passende udføres med vandkølet aksel. Til siloen 11 kan man også tilføre andre komponenter, som bedre tilsættes efter forvarmnin-gen, f.eks. kul og kalцийklorid ved nikkelsegregationsprocessen, fra en særskilt silo 13.

I fig. 3 er det forudsat, at også en flydende komponent tilføres ovnen, hvilket sker gennem et rør 40, som er ført igennem fødesneglens hule aksel 41. Væsken pumpes med en pumpe 42 fra beholderen 43. Rø-ret 40 tætnes imod akslen ved hjælp af en pakdåse 44. Hvis den i ov-nen indførte og/eller dannede gas skal udtages gennem tilgangsåbnin-gen 9, kan dette gøres på principielt samme måde, d.v.s. gennem føde-sneglens hule aksel 41.

Siloen 11 i fig. 3 og 4 fødes af en båndtransportør 45. Niveauet i siloen 11 kontrolleres med en niveaumåler 14, f.eks. af gammastråle-typen.

Lejringen af ovnlegemet 1 udføres passende ved hjælp af såkaldte hy-drostatiske lejer 15 på til- og afgangstappene. Lejetappene er på samme måde som ovnlegemet i øvrigt forsynet med et varmeisolerende lag og indenfor dette en foring af ildfast, slidbestandigt materiale. Lejerne køles desuden af den cirkulerende olie, som bærer lejetappene. For at lette til- og afgang af godset igennem tappene kan indersiden af foret være udformet, så det danner en mere eller mindre sammen-hængende skruegange 16 i tappene.

Som vist i fig. 1 og 4 kan ovnsens afgangstap direkte munde ud i en silo 19. Siloen er helt lukket, bortset fra gasafgangen 37.

31 betegner en til ledningen 37 tilsluttet afgasrenser og -opsamler. Godsniveauet kontrolleres og styres med niveaumålere 20, f.eks. af gammastråletypen. Afgangen fra siloen kan ske ved hjælp af en fødeindretning 21 af celle- eller skruetypen.

Afgangen af det varme gods i siloen efter ovnen kan eksempelvis ske ved hjælp af en transportsnegl eller en celleføder 21. I tilfælde af, at det er vigtigt at beskytte det varme gods mod oxidation, er det bekvemt at lade godset falde ned i en rende 22. Så snart godset er begyndt at falde, rammes det af en bred vandstråle 23, som er rettet parallelt med rendens længderetning. Vandmængden i strålen afpasses således, at godset hurtigt nedkøles til under 100°C , uden at dampdannelsen bliver generende. Såvel siloens yderside som transportsneglens aksel og kappe kan, hvis det er nødvendigt på grund af temperaturen af det fraførte gods, udføres vandkølede.

Ovngassernes volumen er i reglen ringe. Siloen 19 til det afgående gods forsynes på passende måde med et støvkammer 36, hvor hovedmængden af støvet, som følger med gasserne, kan sætte sig. Hvis ovngasserne udtages gennem tilførselsåbningen 9, bør der også findes en tilsvarende indretning der.

Ved en anden måde at udføre fremgangsmåden på, som er vist i fig. 2 og 4, afkøles godset indirekte foran siloen, og den udvundne varme udnyttes til forvarmning af forbrændingsluft til en tidligere forvarmningsovn (fig. 2) eller til at forvarme det indgående gods til ovnen (fig. 4). Såvel afkølingen som forvarmningen ifølge fig. 4 kan ske ved hjælp af hver sin tromle med en indre 24 og en ydre kappe 25 af varmebestandigt materiale. De indre kapper er fast monterede såvel på afgangs- som på tilgangstappene ved hjælp af en flange 26. De indre kapper 24 er på indersiden forsynet med skruegænger 27, som transporterer gods frem ved tromlens rotation. I rummet mellem tromlens to koncentriske kapper 24, 25 findes en pladespiral 28, hvis korte sider er fast forbundet med kapperne 24, 25 eller i hvert tilfælde tætner imod kappeoverfladerne. Nær ved den ende på den ydre kappe, som er længst borte fra ovnen, sidder en løbering 29. Løberingen hviler på ruller 30. Den ydre kappe går ikke helt frem til

den indre kappes ender, men slutter noget før denne. Til tætning mod flangerne 26, 32 sidder der et fast spiralformet hus 33 ved tilførselsenden på køletromlen og ved såvel til- som afgangsenderne på forvarmningstromlen i fig. 4. Det førstnævnte hus er i fig. 2 forbundet med en ventilator 34', som gennem en rørledning 38' blæser den forvarmede luft ind i forvarmningsovnens 12, hvor den anvendes som forbrændingsluft. I fig. 4 er det samme hus ved hjælp af en rørledning 38'' forbundet med det tilsvarende hus 33 ved forvarmningstromlens afgangsende. Huset, som sidder på denne tromles tilgangsende, er tilsluttet en anden ventilator 39. Begge ventilatorerne 34, 39 suger luften fra køletromlens afgangsende til dens indgangsende gennem det spiralformede rum, som dannes af pladespiralen 28 og de to kapper 24, 25. I fig. 4 suges den forvarmede luft via rørledningen 38'' gennem forvarmningstromlen og afkøles, før den passerer ventilatoren 39.

Såvel ved tilgangsenden af ovnen som ved afgangsenden findes der tætninger 35, som forhindrer luften i at komme ind i ovnen eller i berøring med det varme reaktionsprodukt. Ved at godset i siloen 11 før ovnen og godset i siloen 19 efter ovnen holdes over et vist niveau, forhindrer man ovngasserne i at trænge ud eller luften i at trænge ind gennem fødeindretningerne 10, 21. Ovngasserne føres bort gennem en gasafgang, hvor trykket holdes på et sådant niveau, at det omtrent er det samme i reduktionsovnens som i den omgivende atmosfære.

Driften af ovnen kan ske på flere måder. En ud fra et teknisk og økonomisk synspunkt god måde er at drive ovnen ved hjælp af en - eller ved store effekter - to tandkranse, som er fastgjort til ind- og/eller afgangsendestykkerne i samme flangesamlinger, ved hjælp af hvilke endestykkerne er fæstnede til kappen. Overføringen af kraften til tandkransene sker da på kendt måde ved et drev eller en tandhjulsudveksling og motor.

I stedet for at fastgøre tandkransen til endestykkerne kan man fæstne den til lejetappene udenfor lejerne. På denne måde bliver ovndiametere ikke begrænset af tandkransens diameter.

En helt anden måde at drive ovnen på er at gøre det direkte ved hjælp af en lavfrekvent elektrisk synkronmotor, hvis stator 17 omgiver ovnkappen, og hvis rotor 18 er fæstnet til denne, som vist i fig. 1-4. Man kan også i dette tilfælde tænke sig, at motoren er anbragt på

ovntappen. Den direkte drift er specielt interessant ved meget store effekter. Den har desuden den fordel, at ovnens omdrejningstal kan varieres efter ønske. Ved hjælp af omdrejningstal-reguleringen kan den tilførte energi pr. ton gods, som passerer gennem ovnen, reguleres ved konstant føddning, hvilket ikke kan gennemføres ved den tidligere beskrevne drift uden anvendelse af specielle drivmotorer.

For at man ved standsning, vedligeholdelse eller inspektion skal kunne afkøle ovnen, er det nødvendigt at kunne drive denne med lavt omdrejningstal af størrelsesordenen 0,1-0,01 af det normale. Ved at man ved dette omdrejningstal føder ovnen med en normal mængde af ikke forvarmet indgående gods, bliver ovnen relativt hurtigt nedkølet. Dette kan gennemføres ved kendt teknik ved alle drivindretninger.

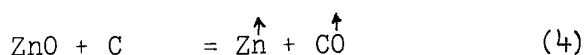
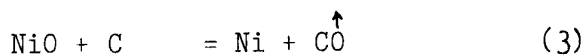
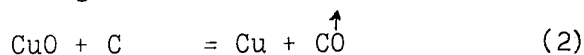
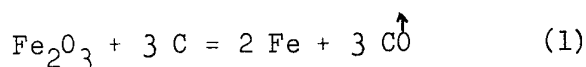
Ovnen roterer med et omdrejningstal, som er lavere end det såkaldte kritiske omdrejningstal, over hvilket chargen nærmest ovnvæggen holder op med at bevæge sig i forhold til væggen.

Med et omdrejningstal, som ligger under det kritiske, får chargen en kraftig bevægelse ved ovnens rotation. Ved at gøre ovnens diameter og længde tilstrækkeligt store og varmeisolere ovnens vægge i tilstrækkelig grad er det muligt at frembringe den for processens gennemførelse nødvendige varme ved hjælp af reaktionsblandingsens egen bevægelse inde i ovnen. Samtidig bevirker godsets omtumling, at det blandes effektivt, og at det sønderdeles mekanisk, d.v.s. at det nedmales. Begge omstændigheder letter forløbet af den kemiske reaktion.

Da rumvægten af reaktionsblandingen i reglen er lav, er det oftest fordelagtigt at tilføre ovnen en vis mængde fremmede malelegemer. Disse skal være bestandige over for den i ovnen herskende atmosfære og fremdeles bestå af et så tungt materiale som muligt, da ovnens effektforbrug og dermed også varmeudviklingen i ovnens charge øges. Effektforbruget øges også med øget mængde malelegemer, indtil 50% af ovnvolumenet er fyldt med malelegemer. Da reaktionsblandingsens opholdstid i ovnen bliver mindre, når fyldningen med malelegemer forøges, og denne formindskelse kan påvirke reaktionen negativt, er det imidlertid i almindelighed bedst, at man nøjes med en fyldning med malelegemer, der er lavere end 50% af ovnens volumen. Selv en relativt lille mængde tunge malelegemer forøger ovnens effekt betydeligt, ved at effekten

vokser proportionalt med produktet af chargens vægt og afstanden mellem ovnens rotationsakse og chargens tyngdepunkt, og idet de tunge malelegemer fortrinsvis indtager beliggenheder, der er langt fra rotationsaksen. Et passende materiale i malelegemerne ved nikkelsegregationsprocessen er ferronikkel, der er fremstillet f.eks. ved smeltning og støbning af det ferronikkelpulver, som fås ved segregationsprocessen, da dette er stabilt i den korroderende atmosfære, som findes i ovnen. Et andet brugbart materiale er aluminiumoxid. Hvis man anvender malelegemer, er det bedst, at man allerede fra begyndelsen knuser malmen så langt ned, som dette er praktisk muligt, eftersom man i så fald kan anvende mindre malelegemer, og disse slider mindre på foret.

Selv om opfindelsen herefter er beskrevet i forbindelse med segregationsprocesen, er dens anvendelse imidlertid ingenlunde begrænset til denne, men den kan med fordel anvendes ved gennemførelse af en lang række andre reaktioner. Eksempler på sådanne er følgende:

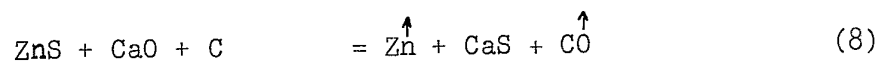
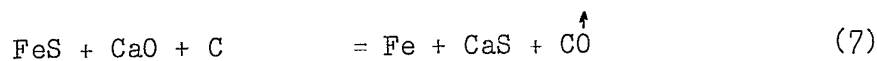
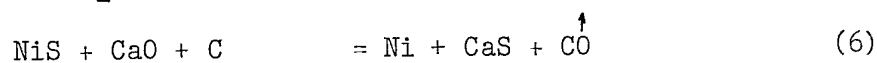
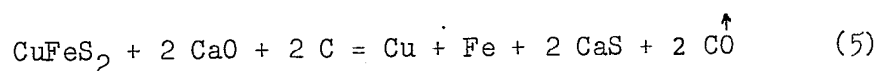


Reaktioner ifølge formlerne (1), (2) og (3) sker ved en sådan temperatur, at der normalt ikke sker nogen smeltning af godschargen. Ved reaktionen ifølge formel (4) kommer zinken til på kendt måde at bortgå i gasform, men der behøver ikke at ske nogen smeltning af chargen.

Opfindelsen gør det ligeledes muligt at reducere hovedmængden af jernindholdet i tatanomagnetit og ilmenit i form af et metallisk pulver, som kan fraskilles ad magnetisk vej. Det umagnetiske restprodukt kan derpå på mere økonomisk måde end det oprindelige materiale anvendes til fremstilling af titanoxid og eventuelt af vanadinoxid. For at opnå tilstrækkelig størrelse af jernpartiklerne er det kendt, at visse tilsætninger, såsom borax, natriumcarbonat, flussspat, phosphor, svovl og andre, virker i positiv retning.

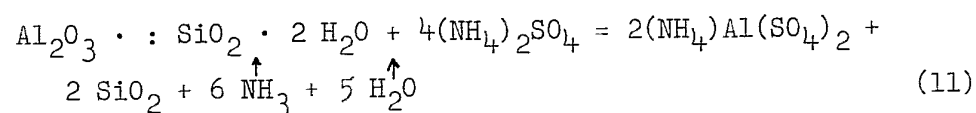
Den nye fremgangsmåde frembyder endvidere løsning af et af tidens alvorligste miljøproblemer. Det er nemlig muligt ved hjælp af denne fremgangsmåde at udvinde kobber, nikkel, zink, jern m.fl. metaller direkte af deres sulfidiske koncentrat, samtidig med at svovlet bindes som calciumsulfid.

Eksempler på sådanne reaktioner er følgende:



CaS kan derpå sammen med NaCl, CO₂, vand og luft anvendes til fremstilling af NaCO₃, S og CaCl₂ ifølge en fremgangsmåde, som er beskrevet i U.S. Bureau of Mines Report of Investigation 6928.

Eksempler på andre reaktioner, hvor fremgangsmåden ifølge opfindelsen frembyder væsentlige fordele, er følgende:



Ved reaktionerne (9) - (11) er det af stor betydning, at man kan opnå de gasformede produkter i en så ren og koncentreret form som muligt, hvilket har vist sig at være umuligt ved de hidtil anvendte ovnkonstruktioner. Med den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen benyttede ovn går det derimod godt.

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåde til kontinuerlig gennemførelse af varmekrævende processer, specielt endotermiske metallurgiske reduktionsreaktioner, i en varmeisoleret reaktionsbeholder, der er udformet som en mekanisk ovn, som drejes med en lavere hastighed end den, hvormed chargen nærmest ovnvæggen ender med at bevæge sig i forhold til denne, ved hvilken fremgangsmåde de indgående reaktionskomponenter kontinuerligt indføres i ovnen ved omgivelsernes temperatur eller forvarmede, og de resulterende reaktionsprodukter kontinuerligt føres ud, idet ind- og udføringen sker således, at luftens adgang til ovnrummet forhindres, k e n d e t e g n e t ved, at opvarmningen af ovnchargen til den temperatur, som kræves til gennemførelse af processen, udelukkende sker ved hjælp af den varme, ovnchargen tilføres ved ovnens rotation.

Fremdragne publikationer:

Dansk patent nr. 39398
Tysk offentliggørelsesskrift nr. 2144302
USA patent nr. 3007690.

FIG. 1

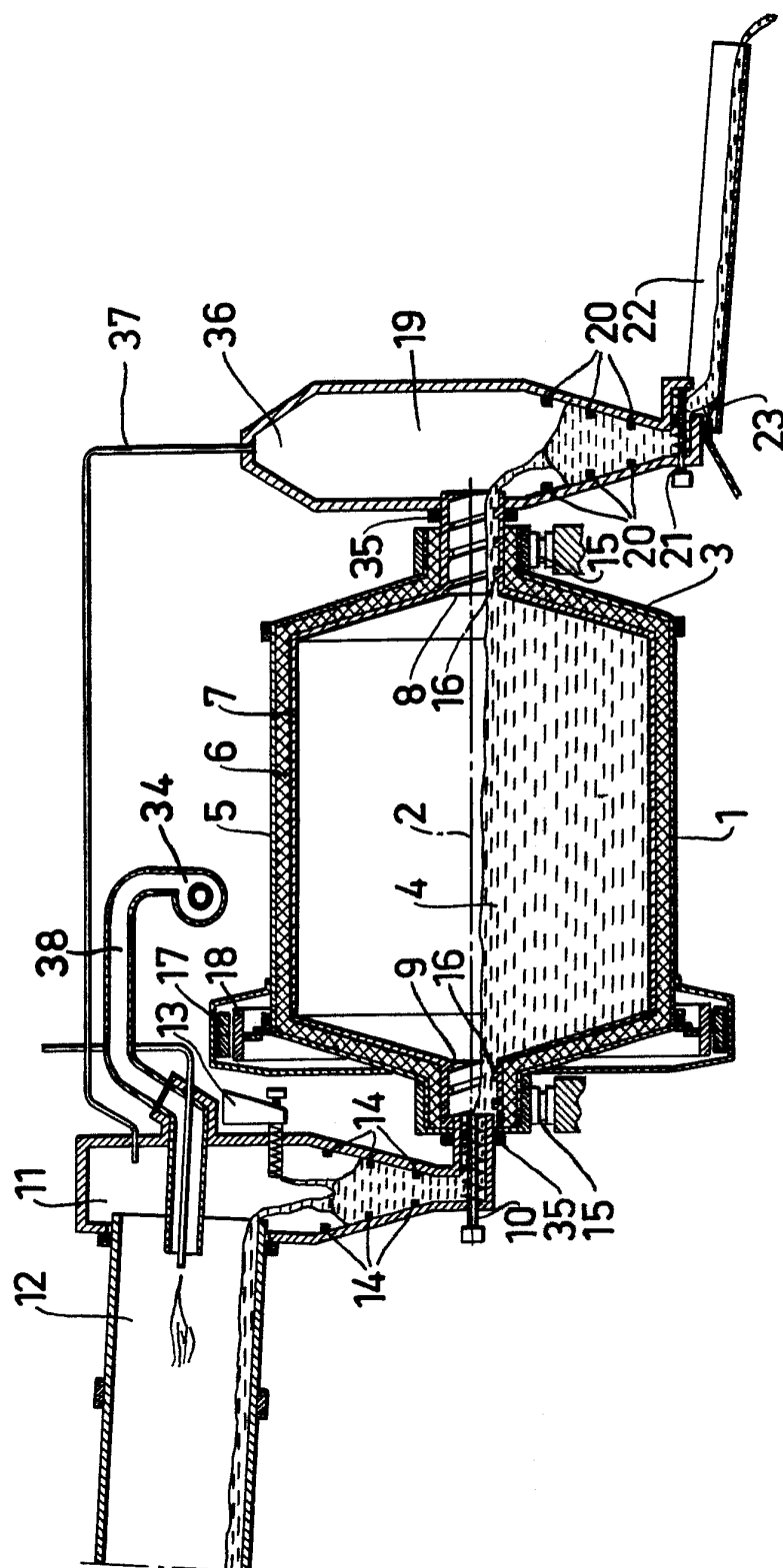


FIG. 2

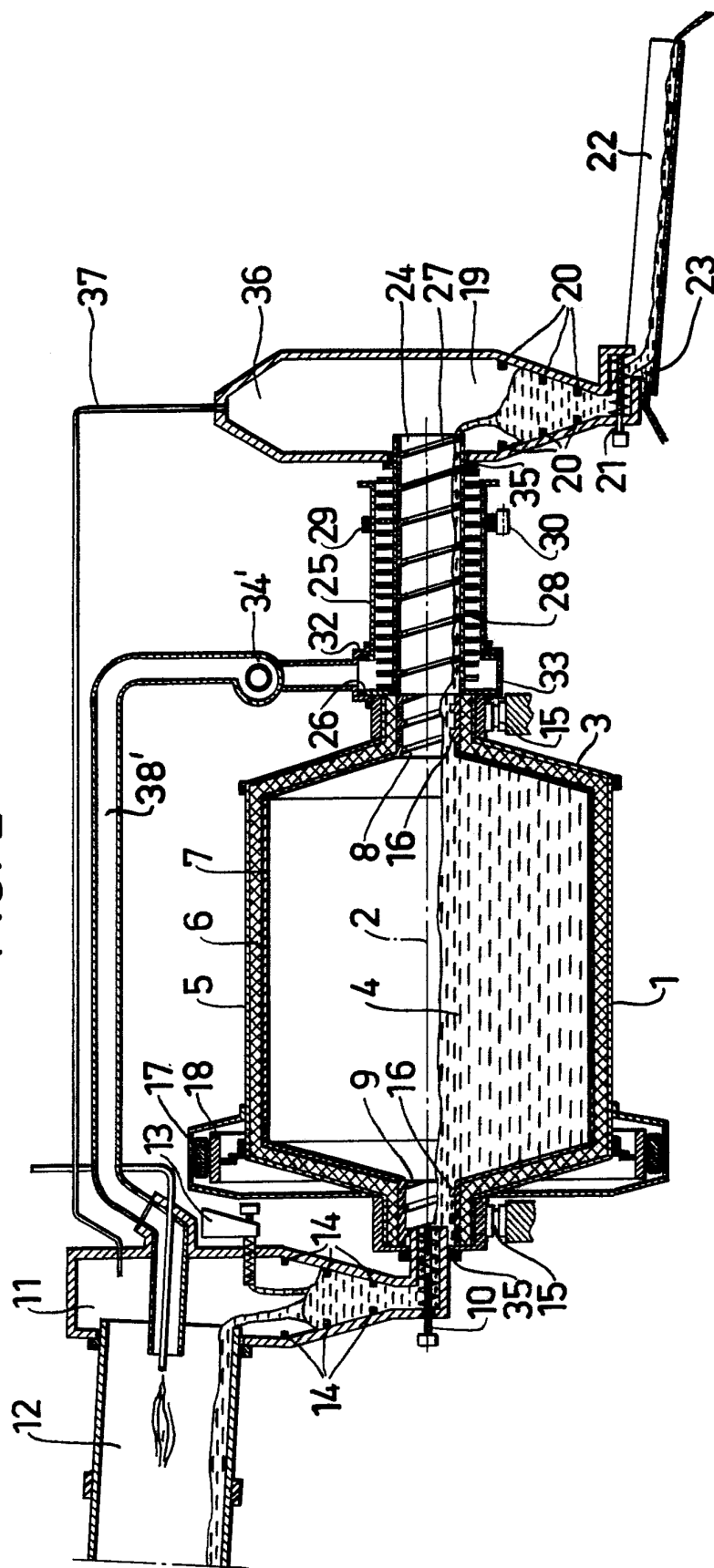


FIG. 4

