


 PATENTDIREKTORATET
 TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5408/82

(51) Int.Cl.⁵ C 01 B 25/01

(22) Indleveringsdag: 07 dec 1982

(41) Alm. tilgængelig: 08 jun 1984

(44) Fremlagt: 08 jan 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: F. L. *SMIDTH & CO. A/S; Vigerslev Alle 77; 2500 Valby, DK

(72) Opfinder: Søren *Hundebøl; DK

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Fremgangsmåde og apparat til kalcinering af fosfat

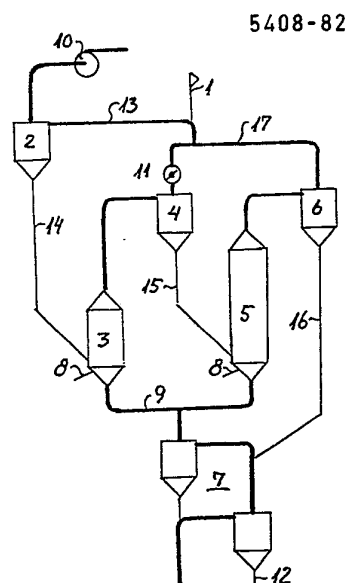
(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3995987

(57) Sammendrag:

5408-82

Fremgangsmåde og apparat til kalcinering af råfosfat til bortbrænding af skadelige, reducerende forbindelser i dette, hvor bortbrændingen sker i to trin i form af to suspensionsreaktorer, en første, mindre reaktor (3) og en i serie med denne via en separator (4) koblet anden, større reaktor (5), til hvis bunde der hver for sig føres forbrændingsluft (9), brændsel (8) og forvarmet råmateriale (14), (15), der tilsammen inde i reaktorerne skaber en suspension, i hvilken bortbrænding af organiske bestanddele og sulfid sker, idet suspensionen bevæger sig fra bunden og op efter i den enkelte reaktor med en hastighed af mindst 2 m/sek, og idet reaktionstemperaturen i begge reaktorer ligger i intervallet 700°-850°C. Forbrændingsluft tilføres parallelt reaktorerne (3), (5) gennem et ledningssystem (9), som forbruger kølerluft fra en køler (7).



Opfindelsen angår en fremgangsmåde og et apparat til kalcinering af råfosfat d.v.s. fjernelse af organiske bestanddele og uddrivelse af CO₂ ved brænding i en suspension bestående af det behandlede råmateriale, brændsel og luft, hvor råfosfaten indeholder organiske bestanddele i en mængde, som kan forhindre en direkte udnyttelse af den til f.eks. fremstilling af fosforsyre efter vådprocessen.

Det er kendt at fjerne nævnte bestanddele ved kalcinering, eftersom deres brændværdi kan yde et væsentligt tilskud til den nødvendige kaloriemængde for tørring og opvarmning af råmateriale, som almindeligvis består af carbonat-apatit. Sådanne kendte metoder kan være baseret på kalcinering i fluid-bed reaktorer, se f.eks. US 3995987, eller kalcinering i ét trin i en suspensionsreaktor, se f.eks. FR 2486924. En fluid-bed reaktor (reaktor med fluidiseret leje), som benyttes ifølge US 3995987, er karakteristisk ved en ristformet bundplade, på hvilken det under behandling værende materiale holdes i en fluidiseret tilstand af en gasstrøm, der ledes ind gennem bundpladen. I den fluidiserede tilstand opfører materialet sig ganske som en væske.

Fluidiseringen kan alt efter størrelsen af den gennempressede gasmængde være homogen (små gasmængder) eller heterogen (større gasmængder). I sidst nævnte tilfælde vil en ikke ringe del af gasmængden passere igennem det fluidiserede leje som gasbobler, der brister, når de når overfladen af materialelaget, hvoraf fremgår, at med stigende heterogenitet vil stigende mængder gas ikke komme i kontakt med materialet. Ligeledes er det karakteristisk for fluid-bed reaktoren, at der rives en del støv ud af materialet på det fluidiserede leje, og at denne støvmængde stiger med gasmængden. Finkornet brændsel kan ligeledes blive revet ud af materialelaget og vil brænde i rummet umiddelbart over dette ("fribordet"), hvorved der her kan opstå så høje temperaturer, at støvet, d.v.s. en del af det under behandling værende materiale, ødelægges. Den i reaktoren til dette formål krævede gode temperaturkontrol opnås i fluid-bed reaktorer således kun i selve materialelaget på det fluidiserede leje. Brugen af fluid-bed reaktorer medfører imidlertid høje investeringsomkostninger for udstyret og kræver et stort kraftforbrug på 3 gange eller mere af kraftforbruget i en suspensionsreaktor til overvindelse af de store tryktab, som opstår under processen, mens

brugen af ét-trins suspensionsreaktoranlæg jfr. FR 2486924 trods billigere anlægs- og driftsomkostninger indebærer risiko for, at der dannes sulfid ved reduktion af svovlholdige mineraler, ligesom forskellige metalioner kan blive reduceret fra et højt oxidationstrin til et lavere. Et kalcineret produkt, som har et højt sulfidindhold, og som tillige indeholder andre reducerende forbindelser, er lidet egnet til fremstilling af fosforsyre efter vådprocessen, idet de reducerende forbindelser vil kunne forårsage korrosion på vitale dele i et forforsyranlæg.

10

Det er derfor formålet med opfindelsen at angive en fremgangsmåde og et apparat til bortbrænding af forurenende bestanddele i råfosfat (carbonat-apatit), hvorved de ovenfor nævnte ulemper undgås. Dette opnås ifølge opfindelsen ved en fremgangsmåde som angivet i krav 1's kendetegnende del og et apparat som angivet i krav 5's kendetegnende del.

15

Ved at anvende suspensionsreaktorer i processen opnår man en stemmelstrømningseffekt af suspensionen inde i den enkelte reaktor, såfremt denne er af typen, hvor råmateriale og brændsel tilføres i eller nær bunden, mens man ved en fluid-bed reaktor eller en suspensionsreaktor med brændselstilførsel i toppen ville opnå en fuldstændig opblandingseffekt. Stempelstrømningseffekten i suspensionsreaktoren indebærer, at man kan styre opholdstiden for det behandlede materiale i reaktoren, således at alle partiklerne kan gives omtrent samme opholdstid. Da sulfidindholdet i den enkelte partikel afhænger af partiklens opholdstid i reaktoren (kort opholdstid - stort sulfidindhold, lang opholdstid - lille sulfidindhold), afpasses opholdstiden i denne til det optimale for at opnå et lavt sulfidindhold i produktet. I suspensionsreaktoren med fuldstændig opblandingseffekt vil dette betyde, at de enkelte partiklers opholdstid i reaktoren strækker sig fra den ekstremt korte til den ekstremt lange opholdstid. Herved får nogle partikler en meget kort opholdstid, der giver maksimalt sulfidindhold, hvilket medfører, at de efter kalcineringen må fortyndes med partikler, der har haft lang opholdstid, for at sikre, at man i hvert fald opnår et produkt med et middel sulfidindhold.

20

25

30

35

Sulfidfjernelsen forudsætter ilt, og kan kalcineringen ske i en

atmosfære med høj iltprocent, vil nedbrydningen af sulfid blive accellereret. Hvis kalcineringen derfor skulle foregå kun i én reaktor, måtte denne dels arbejde med en høj iltprocent, hvilket forringer varmekonominen, dels have en betydelig størrelse. Ifølge
5 opfindelsen sker processen derfor i to trin ved at anvende to reaktorer af forholdsvis beskeden størrelse til den.

Anvendelsen af en suspensionsreaktor som en ren transportreaktor er en mekanisk meget simpel løsning, idet suspensionsreaktoren sammen-
10 lignet med fluid-bed reaktoren ikke har nogen ristformet bundplade, intet egentligt materialelag, ingen "væskeoverflade" og intet "fribord". Hele materialemængden transporteres lodret opad gennem reaktoren, og gashastigheden i denne er så høj, at selv den største partikel transporteres med gassen. Da således den enkelte partikel
15 under passagen gennem reaktoren svæver i gassen, er der under hele opholdet i reaktoren en permanent god kontakt mellem gas og partikel. Der er en god temperaturudjævning i reaktorummet som et hele (intet overophedet "fribord"), og materialeopholdstiden i reaktoren er meget kort.

20 Opfindelsen forklares nærmere i det følgende under henvisning til den vedføjede tegning, der skematisk viser et eksempel på et to-trins kalcineringsanlæg.

25 Med (3) betegnes en første og med (5) en anden reaktor, hvor begge reaktorer er koblet i serie og udgøres af suspensions- eller "flash"-kalcinatorer med tilledning af forbrændingsluft, råmateriale og brændsel i eller nær bunden. Råmateriale tilføres derfor gennem henholdsvis ledningerne (14) og (15), mens fast, flydende eller
30 gasformigt brændsel tilføres gennem brænderne (8). Forbrændingsluft tilføres parallelt reaktorerne gennem ledningerne (9) fra en efter den anden reaktor (5) koblet køler (7), som i det viste eksempel er en cyklonkøler. Råmateriale tilføres anlægget ved (1) og forvarmes i ledningen (13) og cyklonen (2) af reaktoravgasser, der tilføres
35 gennem rørsystemet (17). En ventilator (10) i forbindelse med et indstilleligt spjæld (11) dirigerer luft/gasstrømmen gennem anlægget. Det færdigkalcinerede produkt ledes ud af anlægget ved (12).

Ved gennemførelsen af processen tilføres det forvarmede og tørrede

råmateriale, carbonat-apatit råfosfat, den første reaktor (3) opvarmes i denne til en kalcineringsstemperatur på 700 - 850°C, hvorunder hovedparten af de i råmaterialet indeholdte organiske bestanddele bortbrændes. Materialets opholdstid i den første og
5 mindre reaktor er ifølge opfindelsen relativ kort og begrænset til 1,5 - 4 sekunder, hvorfor sulfidindholdet i det behandlede materiale stiger til omtrent det maksimale. Iltprocenten inde i reaktoren (3) har ingen indflydelse herpå, hvorfor denne reaktor arbejder med en lav iltprocent på 0-3, og dermed et begrænset luftoverskud, hvilket
10 reguleres ved hjælp af ventilatoren (10) og spjældet (11). Fra reaktoren (3) ledes det varme materiale indeholdende en restmængde organiske bestanddele og sulfid via separatoren (4) til den noget større anden reaktor (5) med en for materialet relativ lang opholdstid på mindst det dobbelte af tiden i første reaktor (3).
15 Reaktoren (5) arbejder med en høj iltprocent, der i praksis er mindst den dobbelte af iltprocenten i reaktoren (3), og ligeledes i temperaturintervallet 700-850°C. Den høje iltprocent opnås ved, at det behandlede materiale ved tilledningen til reaktoren (5) allerede har en høj temperatur, hvorfor iltforbruget til forbrænding af
20 brændsel i denne reaktor er lavt. Den høje iltprocent sikrer den optimale fjernelse af restmængden af organiske bestanddele og sulfid. Fra reaktoren (5) ledes materialet via separatoren (6) til køleren (7), forinden det ledes bort som kalcineret produkt ved (12). Den forbrugte, varme kølerluft genanvendes som forbrændings-
25 luft i reaktorerne.

Erfaringer fra forsøg med processen har vist, at valg af kalcineringsstemperaturer i de to reaktorer udgør et kritisk parameter, idet der for hvert råmateriale kun findes én optimal reaktionstemperatur. Vælges en for høj temperatur, sker der en
30 sammensintring og omlejring af krystallerne i det behandlede konglomerat af carbonat-apatit, hvorved porerne og sprækkerne i konglomeratet gradvist lukkes, således at iltmolekylerne ikke kan trænge ind til de organiske bestanddele og det sulfid, der skal
35 omsættes. Vælges en for lav temperatur, forløber de ønskede processer langsomt og vil kræve en meget lang opholdstid i reaktorerne, samtidig med at den lave temperatur ikke vil sikre sulfidfjernelse tilnærmelsesvis i samme takt som den forårsager nyt sulfid dannet i materialet.

Den optimale reaktionstemperatur for processen må derfor søges i intervallet 700-850°C, hvor den vælges lavest for geologisk unge råfosfater og højest for gamle råfosfater. Det har ydermere vist sig, at denne optimale temperatur tjener til bevarelsen af et passende restindhold af CO₂ i carbonat-apatiten, hvorved en passende reaktivitet i den til fosforsyrefremstillingen benyttede "attack"-tank sikres, samtidig med at den ved kontakt med syren udviklede CO₂ kan medvirke til en ønskværdig køling under syrefremstillingen.

10

Som eksempel på, hvad der kan opnås ved to-trins kalcinering i sammenligning med et-trins kalcinering gives følgende eksperimentelle data:

15

	%C	%sulfid	%CO ₂	%P ₂ O ₅	BET(M ² /g)
Udgangsmateriale, tørt	1,8	0,02	5,3	30,5	15,0
En gang kalcineret v. 750°C, 2 sec.	0,40	0,08	4,8	32,5	8,0
En gang kalcineret v. 900°C, 2. sec.	0,09	0,23	1,5	34,4	0,6
To-trins behandlet v. 750°C, 2+6 sec.	0,07	0,06	1,7	34,0	1,7

20

25

30

35

Udgangsmaterialet er marokkansk Youssoufia-phosphat, der yderligere indeholder 15-18% fugt, som må tørres bort, førend kalcinering kan finde sted. Ved ét-trins behandling i flash kan man ved ca. 750°C opnå et produkt, som er nogenlunde acceptabelt med hensyn til sulfid, men kulstof og CO₂-indholdet er højt. Søger man at få

sidstnævnte nedbrudt ved at sætte temperaturen op til f.eks. 900°C, vokser sulfidindholdet kraftigt. En lignende effekt har en to- eller tredobling af opholdstiden. Kun ved to-trinsbehandlingen fås acceptable kulstof-(CO₂) og sulfidværdier samtidigt.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til bortbrænding af organiske bestanddele og sulfid i råfosfat for at undgå skadelige, reducerende forbindelser i dette, k e n d e t e g n e t ved, at bortbrændingen sker i to trin (3, 5), hvor trinene hver for sig foregår i en suspensionsreaktor, i hvilken råmaterialet (1) suspenderes og transporteres i en luft- eller gasstrøm, som i reaktoren bevæger sig med en hastighed af mindst 2 m/sek, og til hvilken luft- eller gasstrøm der ledes brændsel (8), således at de organiske bestanddele og sulfidet i råmaterialet bortbrændes sammen med brændslet, hvorefter det behandlede materiale udskilles fra den enkelte reaktor (3, 5) ved hjælp af mindst en separator (4),(6), hvorhos råmaterialet transporteres delvis suspenderet i luft- eller gasstrømmen fra det første til det andet reaktortrin, samtidig med at luft eller gas som bæremedium og forbrændingsluft parallelt ledes gennem de to trin.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionstemperaturen ligger i intervallet 700°-850°C i hver af de to suspensionsreaktorer (3, 5), og at det første reaktortrin (3) arbejder med en iltprocent på 0-3 og med et mindre luftoverskud end det andet reaktortrin (5), i hvilket iltprocenten er større end og mindst den dobbelte af første trins.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at opholdstiden for det i reaktortrinene behandlede materiale i første trin er mindst 1,5 - 4 sekunder og i andet trin mindst det dobbelte af tiden iførste trin.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at luft- eller gasstrømmen fra hvert af de to reaktortrin udnyttes til tørring og forvarmning af det til anlægget tilførte råmateriale (1), forinden dette ledes til første reaktortrin (3).
5. Apparat til udførelse af fremgangsmåde i henhold til de foregående krav med to i serie koblede reaktorer (3) og (5), med en efter den anden reaktor (5) koblet køler (7) til nedkøling af det behandlede materiale med ledninger (9) til parallelt at tilføre reaktorerne forbrugt kølerluft som forbrændingsluft med midler (13),

(17) til at udnytte de varme afgangsgasser fra reaktorerne (3), (5) til forvarmning af det til anlægget tilførte råmateriale (1) og med midler (8), (9), (14) og (15), der tilfører brændsel, forbrændingsluft og forvarmet materiale til eller nær reaktorerne, k e n d e t e g n e t ved, at de to reaktorer er suspensionsreaktorer, idet den første og mindre udgør et første reaktortrin (3) og den anden og større udgør et andet reaktortrin (5), og ved mindst én separator (4), (6) til udskillelse af det i den enkelte reaktor (3), (5) behandlede produkt fra luft- eller gasstrømmen og ved en ledning (15) til at transportere det behandlede materiale delvis i suspension fra det første til det andet reaktortrin.

15

20

25

30

35

