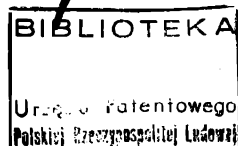


C22b 23/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

40a, 23/02
C22b

Nr 47322

Kl. ~~40 a, 11/50~~
Kl. internat. C 22 b

Forschungsinstitut für NE-Metalle*)

Freiberg/Sa, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób selektywnego utleniania grudy niklowo-żelazowej

Patent trwa od dnia 18 kwietnia 1961 r.

Pierwszeństwo: 20 października 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Wynalazek dotyczy sposobu selektywnego utleniania żelaza zawartego w grudach niklowo-żelazowych w bezpośrednio ogrzewanych piecach wirowych.

Przy otrzymywaniu niklu z uwodnionych krzemianowych rud niklowych o zawartości około 1% Ni według złożonego sposobu, stanowiącego kombinację procesu Kruppa-Renna i sposobu ługowania amoniakalnego, otrzymuje się w pierwszej fazie procesu grudę niklowo-żelazową o zawartości 6—10% Ni i 85—90% Fe, z których frakcja ziarnista poniżej 3 mm jest przerabiana na nikiel metaliczny. Aby uniknąć trudności przy amoniakalnym ługowaniu tych grud i otrzymać produkt łatwo podlegający mieleniu, żelazo powinno być utleniane możliwie całkowicie, nikiel natomiast powinien pozostać w postaci metalicznej.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest dr inż. Wolfgang Knaul.

Znaną jest rzeczą, że takie selektywne utlenianie żelaza jest możliwe w atmosferze pieca, zawierającego parę wodną i wolnej od tlenu w temperaturach powyżej 800°C (1073°K). Proces jest tylko słabo egzotermiczny i wymaga doprowadzania dodatkowego ciepła. Stosuje się przy tym rurowy piec obrotowy, ogrzewany bezpośrednio gazem opałowym. Wymagany środek utleniający dodaje się w postaci pary wodnej, która przepływa wspólnie z wolnymi od tlenu spalinami w przeciwnym kierunku. Za piecem jest przyłączony bezpośrednio zespół redukcyjny, przeznaczony do ponownego redukowania niklu, który ewentualnie uległ utlenieniu.

Zależność sposobu od różnych parametrów, których optymalne nastawienie i dokładne utrzymanie jest niezbędnym warunkiem powodzenia procesu, przysparza trudności przy wykonywaniu go w rurowych piecach obrotowych,

ponieważ poszczególne parametry wywierające wpływ są zależne z kolei od siebie i wszelkie zmiany jednych parametrów pociągają za sobą z konieczności zmianę pozostałych, tak iż tylko niektóre z czynników wpływowych mogą być utrzymane z wystarczającą dokładnością na poziomie wymaganym dla prowadzenia procesu w warunkach optymalnych. Stosunkowo mały ruch wsadu w piecu w temperaturze wymaganej do utrzymania wystarczającej prędkości reakcji i tym samym ekonomicznie uzasadnionej wydajności przyczynia się do powstawania osadów, które zostają jeszcze powiększone o pozostałości złożone z metalicznych resztek na sicie w następującym później procesie przemiału. Na wydajność procesu wywiera również niekorzystny wpływ mały stopień napełnienia pieca, ograniczony przez to, że oddziaływanie fazy gazowej, zawierającej parę na przetwarzanie grud, jest możliwe tylko na powierzchni usypanej warstwy. Konstrukcje pieca, które mają polepszyć mieszanie bryłek, nie przyczyniają się do zwiększenia wydajności. Niekorzystną okolicznością dla selektywnego utleniania jest wreszcie to, że temperatura i atmosfera nie mogą być utrzymane na stałym poziomie na dłuższym odcinku pieca. Wynalazek wskazuje sposób uniknięcia tych trudności przez zastosowanie szczególnej technologii procesu, przy czym do tego celu nadaje się specjalnej konstrukcji piec fluidyzacyjny.

Według wynalazku drobnoziarniste grudki niklowo-żelazowe, najlepiej o frakcji ziarna 0—3 mm, które otrzymuje się w procesie hutniczym rud niklowych w urządzeniach Renna i które mają być przerobione na nikiel metaliczny są utleniane selektywnie w złożu fluidalnym w sposób ciągły za pomocą mieszanki gazowej, zawierającej parę wodną, w ten sposób, że żelazo zawarte w grudach zostaje przetworzone możliwie całkowicie na postać utlenioną bez jednoczesnego utleniania niklu, przy czym gaz nośny, wymagany do utrzymania wspomnianej warstwy, przy uwzględnieniu optymalnych warunków selektywności, posiada określony skład, a obok ciepła wyzwolonego przez utlenienie żelaza, dostarcza głównej części wymaganego ciepła.

Według wynalazku w komorze spalania bezpośrednio pod rusztem spala się gaz opałowy albo olej opałowy z czynnikiem niezdolnym do spalania a zawierającym tlen, najlepiej z powietrzem, za pomocą jednego lub kilku palników znanej konstrukcji, pod ciśnieniem wynikającym z oporu rusztu i złoża fluidalnego. Spalanie

gazu opałowego po zmieszaniu poszczególnych części składowych w komorze dopływowej pod rusztem, może odbywać się dopiero ponad rusztem pieca w złożu fluidalnym. Para wodna, potrzebna jako czynnik utleniający do selektywnego utleniania zawartości żelaza w grudach, jest dostarczana częściowo dzięki zawartości H_2O w spalinach. Główna część jednak jest dostarczana w postaci czystej pary wodnej, wytwarzanej w kotle do podgrzewania, umieszczonym bezpośrednio za piecem przy wykorzystaniu ciepła odpadkowego spalin piecowych i dodaje się do spalin w komorze spalania albo w komorze dopływowej. Zamiast pary wodnej, w przypadku spalania gazu opałowego pod rusztem, można w razie braku kotła zastosować także wodę, która po wtrysnięciu jej lub prowadzeniu poprzez dysze do komory spalania natychmiast wyparowuje. Para lub woda tuż poniżej rusztu pieca fluidyzacyjnego zostaje wtryskiwana do komory spalania albo do komory dopływowej najlepiej w ten sposób, że para w przypadku spalania pod rusztem gazu opałowego albo oleju opałowego działa chłodząco na ruszt, chroniąc go przed przegrzaniem w płomieniu palników. Taka mieszanka gazowa z ewentualnym dodaniem spalin piecowych, doprowadzanych w zamkniętym obiegu, stanowi gaz nośny złoża fluidalnego przed wstecznym prowadzeniem sprężonego gazu piecowego. Pod wpływem burzliwego ruchu grud w tym gazie nośnym, każda poszczególna gruda przez cały czas przebywania w złożu fluidalnym jest otoczona mieszkanką gazową zawierającą parę wodną, dzięki czemu spełnione są najlepsze warunki dla szybkiej i niezakłóconej wymiany między materiałem stałym i ośrodkiem gazowym, jak również uzyskuje się wysoką wydajność przerobu. Oprócz tego na skutek spulchnienia stałego materiału w złożu fluidalnym zapobiega się tworzeniu osadów na ściankach pieca. Przy odpowiedniej prędkości gazu nośnego proces może być prowadzony nawet w wyższych temperaturach niż w obrotowych piecach rurowych, dzięki czemu na skutek wywołanego w ten sposób zwiększenia prędkości reakcji zwiększa się wydajność. Temperatura, ilość dodawanej pary wodnej, ilość gazu nośnego, atmosfera gazowa i stosunek spalania są sterowane za pomocą znanych przyrządów pomiarowych i regulacyjnych.

W celu zwiększenia otrzymywania niklu przy następującym po tym amoniakalnym ługowaniu grud prażonych można, przy prażeniu ewentualnie utlenionego niklu, nieznaczne ilości tych

grud przeprowadzić z powrotem do postaci metalicznej w ten sposób, że grudy te przed opuszczeniem złoża fluidalnego obrabia się dodatkowo słabo redukującym gazem nośnym. Uskutecznia się to najlepiej w reaktorze fluidyzacyjnym o wydłużonej postaci z komorą spalania, podzieloną na dwie lub kilka sekcji. Proces spalania w poszczególnych sekcjach musi być tak sterowany, ażeby do sekcji na wąskiej stronie pieca fluidyzacyjnego, na którą przedostają się grudy, do złoża fluidalnego dopływał gaz nośny, zawierający redukujące części składowe.

Przykład I. Prawidłowo sklasyfikowane grudy niklowo-żelazowe o wielkości ziarna 0—3 mm i zawartości 7,2% Ni i 85,7% Fe utleniane były selektywnie razem lub z podziałem na frakcje 0—1 mm i 1—3 mm w atmosferze gazowej zawierającej parę wodną w temperaturze 900°C (1223°K) w złożu fluidalnym. Średni czas przebywania grud wynosił dla frakcji ziarna 0—1 mm jedną godzinę, a dla frakcji ziarna 1—3 mm i 0—3 mm — dwie godziny. Wymagane ciepło było otrzymywane przez spalanie gazu miejskiego o dolnej wartości opałowej 3200 kcal/m³. Spalanie to odbywało się tuż pod rusztem pieca fluidyzacyjnego w oddzielnej komorze spalania. Jako czynnik spalania zastosowano powietrze. Do gazów spalania dodano jeszcze pod rusztem w komorze spalania tyle pary wodnej lub wody, że przy uwzględnieniu pary wodnej powstającej ze spalania gazu miejskiego, ogólna ilość pary wodnej w mieszance gazowej lub w gazie nośnym wynosiła co najmniej 1 kg na 1 kg grud. Dodana ilość pary wodnej była wytworzona całkowicie w kotle na ciepło odpadowe, wbudowanym do przewodów kominowych pieca. Spalanie było sterowane tak, żeby gaz nośny zawierał jeszcze 1% CO ÷ H₂. Szybkość przepływu gazu nośnego w odniesieniu do temperatury reakcji i swobodnego prześwitu w piecach przy przetwarzaniu grud o frakcji ziarna 0—1 mm wynosiła 2 m/sek, a przy stosowaniu frakcji ziarna 1—3 mm i 0—3 mm wynosiła 3 m/sek. Lotny pył w ilości 14% powstawał tylko przy przerabianiu ziarna frakcji 0—1 mm. Po zmieleniu utlenionych grud wydobytych bezpośrednio ze złoża fluidalnego oraz pyłu lotnego na 0,1 mm pozostaje na sicie metaliczna pozostałość w ilości około 20%, którą wprowadzano znowu do procesu fluidyzacji jako materiał powrotny. Przy następnym ługowaniu drobnej mączki w amoniakalnym roztworze węglanu amonowego pozostawało 0,4% Ni w pozostałości resztkowej.

Przykład II. Grudy sklasyfikowane jak w poprzednim przykładzie były utleniane w takich samych temperaturach, czasach pozostawiania i prędkościach przepływu selektywnie w złożu fluidalnym w ten sposób, że gaz opałowy z powietrzem i parą wodną był domieszany tylko w komorze dopływowej pod rusztem, przy czym gaz opałowy spalał się dopiero nad rusztem w złożu fluidalnym. Stosunek mieszania czynników gazowych, doprowadzonych do komory dopływowej, zachowano bez zmian. Ilość pozostałości na sicie była również taka sama jak w pierwszym przykładzie, a tylko przy następnym ługowaniu drobnej mączki w amoniakalnym roztworze węglanu amonu zawartość niklu w pozostałościach wynosiła 0,9%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnego utleniania grudy niklowo-żelazowej otrzymywanych przy przerabianiu rud niklowych w procesie Kruppa-Renna i przetwarzanych na nikiel metaliczny za pomocą czynnika gazowego, zawierającego parę wodną, w temperaturach powyżej 850°C, najlepiej w temperaturze 900—1000°C, przy czym żelazo jest utleniane możliwie całkowicie, natomiast nikiel pozostaje w postaci metalicznej, znamienny tym, że selektywny proces utleniania prowadzi się w sposób ciągły w piecu fluidyzacyjnym, przy czym gaz nośny potrzebny do utrzymania złoża fluidalnego nie tylko dostarcza ciepła potrzebnego do procesu słabo egzotermicznego, lecz również posiada określony skład, zapewniający selektywność utleniania.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że gaz opałowy lub olej opałowy wraz ze środkiem spalania zawierającym tlen, najlepiej z powietrzem, spala się w oddzielnej komorze spalania pod rusztem pieca fluidyzacyjnego, przy czym do gazów spalinowych, zawierających już parę wodną, wprowadza się dodatkowo pod rusztem tyle czystej pary wodnej lub wody, że ilość pary wodnej w gazie nośnym dopływająca ogółem do złoża fluidalnego wystarcza do utlenienia żelaza.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że grudy, selektywnie utlenione parą wodną, obrabia się jeszcze przed opuszczeniem złoża fluidalnego, słabo redukującym gazem nośnym, ażeby niewielką ilość utlenionego niklu przeprowadzić znowu do postaci metalicznej bez jednoczesnego jednak redukcowania tlenków żelaza.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że w znanym reaktorze fluidyzacyjnym o wydłużonej postaci z komorą spalania, podzieloną na dwie lub kilka sekcji, proces spalania steruje się w poszczególnych sekcjach tak, ażeby w sekcjach, na wąskiej stronie pieca fluidyzacyjnego, na którą są наносzone grudy, do złoża fluidalnego wpływał gaz nośny, zawierający składniki redukujące.
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w komorze dopływowej pod rusztem pieca fluidyzacyjnego, gaz opałowy miesza się ze środkiem spalania najkorzystniej powietrzem, i parą wodną, a gaz opałowy poddaje się spalaniu dopiero powyżej rusztu pieca fluidyzacyjnego, przy czym stosunek mieszania poszczególnych składników gazowych reguluje się tak, że spełnione zostają warunki dla selektywnego utleniania.
6. Sposób według zastrz. 1 i 2 lub 1 i 5, znamieny tym, że na utlenioną część grud, którą przy następującym po tym przemiale grud wyjętych z pieca fluidyzacyjnego otrzymuje się jak tak zwane mliwo zgrubne, przenosi się znowu do pieca fluidyzacyjnego.
7. Sposób według zastrz. 1 i 2 lub 1 i 5, znamieny tym, że utajone ciepło gazów odlotowych wykorzystuje się znowu w procesie fluidyzacji tak, że obok podgrzewania powietrza do spalania, które za pomocą znanej konstrukcji kotła pracującego za pomocą gazów odlotowych pieca doprowadza się z pary otrzymanej z ciepła gazów odlotowych — do pieca fluidyzacyjnego, poprzez dysze w komorze spalania lub poprzez dysze w komorze dopływowej.
8. Sposób według zastrz. 1 i 2 lub 1 i 5, znamieny tym, że część gazów odlotowych pieca fluidyzacyjnego po oddaniu ciepła doprowadza się do umieszczonej za piecem instalacji kotła pracującego za pomocą gazów odlotowych pieca i po sprężeniu — do komory spalania lub też doprowadza się do komory dopływowej, gdzie stanowi ona część składową gazu nośnego.

Forschungsinstitut
für NE-Metalle
Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy

