



**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64557**

C (45) Patentti myönnetty 12 12 1983  
Patent redölat

(51) Kv.lk. 3<sup>3</sup> Int.Cl. 3<sup>3</sup> C 01 G 49/06, C 01 B 7/03,  
B 01 J 8/28

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	791309
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	23.04.79
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag	23.04.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	25.10.79
(44) Nähtävöskäpänön ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	24.04.78

USA(US) 899696

- (71) E. I. du Pont de Nemours and Company, 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898, USA(US)
- (72) James William Reeves, Wilmington, Delaware, Robert Watson Sylvester, Wilmington, Delaware, David Francis Wells, Avondale, Pennsylvania, USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä ja reaktori kloorin ja rautaoksidin valmistamiseksi ferrikloridista - Förfarande och reaktor för framställning av klor och järnoxid av ferriklorid

Tämä keksintö koskee parannettua menetelmää ja laitteistoa kloorin ja rautaoksidin valmistamiseksi rautaklorideista. Erityisesti keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdanto-osan mukaista menetelmää ja patenttivaatimuksen 2 johdanto-osan mukaista reaktoria, jossa ferrikloridia käsitellään höyryfaasissa hapella monivaiheisessa uudelleenkierrätys-leijukerros-reaktorissa.

Useat teolliset prosessit, kuten ilmeniittimalmien suora klooraus titaanidioksidin valmistamiseksi, tuottavat sivutuotteena suuria määriä rautaklorideja. Näiden rautakloridien sijoittaminen tuo mukanaan saastepulmia ja edustaa taloudellista tappiota rautaklorideihin sisältyvän kloorin osalta.

Monivaiheista uudelleenkierrätys-leijukerrosreaktoria, jossa rautakloridit muutetaan klooriksi ja rautaoksidiksi, on kuvattu Reeves et al:n US-patentissa 3 793 444. Reaktori on jaettu vyöhykeisiin reikäisillä elimillä, joiden lävitse on joukko reikiä, joiden kautta kaasu ja hiukkasmaisen aine virtaavat. Kukin vyöhyke toimii kaasun ylöspäin suuntautuvalla pintanopeudella 0,06-0,6 m/s ja sisältää rautaoksidia sisältävien leijukerrosihiukkasten muotos-taman tiheän leijuvaan massan.

US-patentti 3 793 444 käsittelee reaktoria, jossa vyöhykkeet ovat poikkileikkausmitoiltaan samanlaiset sekä reaktoria, jossa poikkileikkausmitat kasvavat vyöhykkeestä toiseen, kun edetään reaktorin sisäänmenosta sen ulostuloon. Reaktorista poistuvat virtauksen mukana olevat kiinteät ainekset kuljetetaan pneumaattisesti alavirtaan laitteistoon kaasujen erottamiseksi kiintoaineesta ja osan kiintoaineesta kierrättämiseksi uudelleen reaktorin leijukerrokseen. Olemme nyt havainneet, että kun tällaista reaktoria käytetään teollisessa mittakaavassa, reikäiset jakajat muodostavat ei-toivotun lisäpaineputouksen järjestelmässä ja niillä on taipumus tukkeutua.

Harris et al:n artikkelissa "Process for Chlorination of Titanium Bearing Metals and for Dechlorination of Iron Chloride", julkaisussa World Mining and Metals Technology, Alfred Weiss, toim. The Society of Mining Engineers, New York, kappale 44, s. 693-712, elokuu 1976, esitetään, että Bureau of Mines on tutkinut prosessia, jossa ferrikloridia käsitellään höyryfaasissa hapella yksivaiheisessa, tiheäleijukerrosreaktorissa. Prosessia kuvataan yksityiskohtaisemmin Paige et al:n artikkelissa "Recovery of Chlorine and Iron Oxide from Ferric Chloride", Journal of Metal, s. 12-16 (marraskuu 1975). Tässä prosessissa esikuumennettua happea syötetään kuumennusosan pohjaan, joka sisältää tiheän leijukerroksen rautaoksidia ja missä voidaan polttaa valinnaista polttoainetta. Ferrikloridi ruuvisyötetään kuumennusosan huippuun, joka on kytketty reaktiovyöhykkeen pohjaan. Reaktiovyöhykkeellä on suurempi poikkileikkaus kuin kuumennusvyöhykkeellä. Ferrikloridi höyrystetään ja sitten se reagoi hapen kanssa, kun nämä molemmat aineet kulkevat reaktorin tiiviin leijukerros-reaktiovöhykkeen läpi. Poistokaasut johdetaan reaktiovyöhykkeestä syklonierottimeen mukaan tulleiden kiinteiden aineiden poistamiseksi. Erotetussa virtauksessa osa rautaoksidi-kerrosainetta ja tuotetta, joka kootaan kuumennusosan pohjalle, käsitellään natriumkloridikatalyytillä ja sitten uudelleenkierrätetään reaktoriin määrä, joka on noin 25 paino-% ferrikloridisyötöstä. Kirjoittajat korostavat, että tämä prosessi toimii tyydyttävästi laboratoriomittakaavassa, mutta että yhä kaivataan teollista prosessia jäteferrikloridin konvertoimiseksi kloorin poistolla.

Vaikka ennestään tunnetaan leijukerrosreaktoreita, jotka toimivat laimealla faasilla (esim. kiinteiden aineiden osuus on alle 0,05 ja kaasun ointanopeuksilla noin 4,5-9 m/s), tällaisia reaktoreita ei ole käytetty rautakloridien muuttamiseksi klooriksi ja rautaoksidiksi. Olemme havainneet, että tällaiset yksivaiheiset laimeafaasi-reaktorit olisivat sopimattomia rautakloridien muuttamiseen klooriksi ja rautaoksidiksi teollisessa mittakaavassa johtuen vaikeuksista syöttää riittävästi lämpöä reaktiolämpötilan valvonnan ylläpitämiseksi ja korkeiden konversioiden aikaansaamiseksi suurilla läpäisyillä.

Tarkoituksella voittoa tai ainakin vähentää pulmia, jotka liittyvät edellä mainittuihin ennestään tunnettuihin prosesseihin ja reaktoreihin, esillä olevalla keksinnöllä saadaan aikaan entistä parempi prosessi ja reaktori kloorin ja rautaoksidin tuottamiseksi rautaklorideista.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle kloorin ja rautaoksidin tuottamiseksi monivaiheisessa uudelleenkierrätys-leijukerros-reaktorissa, jolloin ferrikloridia käsitellään höyryfaasissa ylimäärällä happea ylipaineessa ja lämpötilassa 550-800°C katalyytin läsnäollessa, joka on valmistettu natriumkloridista ja rautaoksidista, jolloin hiilipitoista polttoainetta syötetään reaktoriin lisälämmön saamiseksi, kerrosaineen hiukkasia kierrätetään uudelleen reaktoriin ja kaasumaiset ja kiinteät poistuvat aineet erotetaan ja otetaan talteen alavirtaan reaktorista on tunnusomaista että prosessi toteutetaan reaktiovyöhykkeissä, joita ovat

(1) tiheä alkuvyöhyke, jossa pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_1$  on 2:1-4:1, ja jossa kiinteiden aineiden tilavuusosa  $S_1$  on 0,3-0,6 ja kaasun pintaanopeus  $V_1$  pidetään alueella 0,15-0,6 m/s ja jossa polttoaine poltetaan, uudelleenkierrätetty kerros-aine ja reaktantit kuumennetaan, ferrikloridi höyrystetään ja ferrikloridin hapettaminen aloitetaan, ja

(2) edellisestä myötävirtaan oleva laimea vyöhyke, jossa pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_3$  on vähintään 10:1, ja jossa kiinteiden aineiden tilavuusosa  $S_3$  on 0,005-0,05 ja kaasun pintaanopeus  $V_3$  pidetään alueella 1,5-6 m/s, joka nopeus on 4-25 kertaa kaasun pintaanopeus tiheässä vyöhykkeessä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä ferrikloridin konversio on ainakin 95%.

Keksinnön edullisiin suoritusmuotoihin sisältyy siirtymävyöhyke tiheän vyöhykkeen (ensimmäinen vyöhyke) ja laimean vyöhykkeen (kolmas vyöhyke) välissä. Siirtymävyöhyke tiheän ja laimean vyöhykkeen välissä vähentää taipumusta hidasjuoksuisuuteen, so. kiinteiden aineiden pulssivirtaukseen. Eräässä edullisessa suoritusmuodossa siirtymävyöhykkeen muodostaa kuroutuma, missä on pienempi poikkileikkausala kuin sekä tiheässä että laimeassa vyöhykkeessä, jolloin kaasun pintanopeus on 25 kertaa kaasun nopeus tiheässä vyöhykkeessä.

Vielä edullisemmassa suoritusmuodossa siirtymävyöhykkeenä on toinen vyöhyke, joka on kytketty tiheän vyöhykkeen ulostuloon ja johtaa neljänteen, suurennetun poikkileikkauksen omaavaan vyöhykkeeseen, joka vuorostaan johtaa laimeaan vyöhykkeeseen (kolmas vyöhyke); siirtymävyöhykkeessä kaasu kiihdytetään toisessa vyöhykkeessä pintanopeuteen  $V_2$  2-6 m/s ja neljännessä vyöhykkeessä kaasun ja kiinteiden ainesten nopeutta alennetaan, niin että saavutetaan kaasun pintanopeus  $V_4$  0,25-1,2 m/s, joka nopeus on 1,2-3,2 kertaa kaasun pintanopeus tiheässä vyöhykkeessä. Tässä tapauksessa siirtymävyöhyke ilmeisesti lisää sekä kaasujen että kiinteiden ainesten viipymisaikaa, mutta tärkeämpää on, että se lisää kiinteiden ainesten tilavuusosuutta, mistä on seurauksena kiinteiden ainesten pulsivirtaus.

Esillä olevan keksinnön mukaisen prosessin yhdessä erityisen edullisessa suoritusmuodossa, johon sisältyy siirtymävyöhyke, jossa on suurennetun poikkileikkauksen omaava alue, tiheässä alkuvyöhykkeessä  $L/D$  on 3:1-4:1,  $S_1$  on 0,36-0,48 ja  $V_1$  on 0,3-0,45 m/s, laimeassa vyöhykkeessä  $S_3$  on 0,008-0,032 ja  $V_3$  on 3-4,5 m/s, joka on 6-15 kertaa  $V_1$  ja siirtymävyöhykkeen kolmannessa vyöhykkeessä kaasun pintanopeus  $V_4$  on 0,3-0,75 m/s, joka on 1,3-2 kertaa  $V_1$ .

Esillä olevan keksinnön mukaiset reaktorit soveltuvat erityisen hyvin käytettäväksi rautakloridien muuttamisessa klooriksi ja rautaoksidiksi edellä kuvatussa prosessissa.

Keksinnön mukaiselle reaktorille, johon sisältyy välineet syöttöaineiden vastaanottamiseksi, välineet reaktanttien saattamiseksi reagoimaan leijukerroksen läsnäollessa ja välineet osan leijukerroksesta uudelleen kierrättämiseksi ulos reaktorista ja takaisin reaktoriin, on tunnusomaista, että reaktoriin kuuluu

(1) ensimmäinen vyöhyke, jonka muodostaa yleensä sylinterimäinen astia, jossa on kartiokas pohja, jossa on sisäänmenot syötöaineita ja uudelleenkierrätettyä kerrosainetta varten, jossa pituuden suhde halkaisijaan,  $(L/D)_1$  on 2:1-4:1 ja jonka ulosmeno on kytketty

(2) toiseen vyöhykkeeseen, jonka muodostaa ohut putki, jossa pituuden suhde halkaisijaan,  $(L/D)_2$  on vähintään 1:1 ja jonka ulosmeno on kytketty mahdollisesti (4) neljännen vyöhykkeen välityksellä

(3) kolmanteen vyöhykkeeseen, jonka muodostaa paksu putki, jossa pituuden suhde halkaisijaan,  $(L/D)_3$ , on vähintään 10:1, paksun putken halkaisijan ollessa 1,5-3 kertaa toisen vyöhykkeen ohuen putken halkaisija, ensimmäisen vyöhykkeen astian halkaisijan ollessa 5-10 kertaa toisen vyöhykkeen ohuen putken halkaisija ja 3-5 kertaa kolmannen vyöhykkeen paksun putken halkaisija.

Eräässä keksinnön mukaisen reaktorin edullisessa suoritusmuodossa toisessa vyöhykkeessä putken pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_2$  on 1:1-15:1, ja että

kolmannessa vyöhykkeessä putken pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_3$  on vähintään 10:1, ensimmäisen vyöhykkeen astian halkaisijan ollessa 1,1-1,8 kertaa neljännen vyöhykkeen laajennetun osan halkaisija ja 3-5 kertaa toisen ja kolmannen vyöhykkeen putken halkaisija, jolloin neljäs vyöhyke toisen ja kolmannen vyöhykkeen välissä muodostuu putkesta, jossa on toiseen vyöhykkeeseen nähden poikkipinta-alaltaan laajempi alue.

Keksinnön mukaisen reaktorin eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa neljännen vyöhykkeen laajennetulla alueella pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_4$  on 1:1-4:1 (edullisimmin 1,5:1-3:1),  $(L/D)_1$  on 3:1-4:1,  $(L/D)_2$  on 5:1-10:1 ja  $(L/D)_3$  on alle 30:1 (edullisimmin 10:1-20:1) ja astian halkaisija ensimmäisessä vyöhykkeessä on 1,2-1,5 kertaa neljännen vyöhykkeen laajennetun osan halkaisija ja 3-4 kertaa halkaisija toisessa ja kolmannessa vyöhykkeessä.

Esillä olevan keksinnön mukaisen reaktorin eräässä suoritusmuodossa reaktorissa on kolme peräkkäistä vyöhykettä:

(1) ensimmäinen vyöhyke, jossa pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_1$  on 2:1-4:1,

(2) toinen vyöhyke jossa pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_2$  on vähintään 1:1, ja

(3) kolmas vyöhyke, jossa pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_3$  on vähintään 10:1, jolloin

kolmannen vyöhykkeen halkaisija on 1,5-3 kertaa toisen vyöhykkeen ohuen putken halkaisija, ensimmäisen vyöhykkeen astian halkaisijan ollessa 5-10 kertaa toisen vyöhykkeen kapean johdon halkaisija ja 3-5 kertaa kolmannen vyöhykkeen leveämmän johdon halkaisija.

Kaikki tässä mainitut mitat koskevat laitteiston sisämittoja, kuten jäljempänä yksityiskohtaisemmin selitetään oheisiin piirustuksiin liittyen.

Teollisessa mittakaavassa käyttöä varten esillä olevan keksinnön mukainen prosessi voi toimia tyydyttävästi rautakloridisyöttönopeuksilla yli 2 500 kg/h ja saavuttaa 95 % konversion klooriksi ja rautaoksidiksi. Tällaista teollisuusmittakaavaista toimintaa varten reaktorin ensimmäisen vyöhykkeen (so. tiheän vyöhykkeen) astian halkaisija tavallisesti on vähintään 60 cm.

Kuvio 1 esittää kaaviollisesti jatkuvaa prosessia, joka käsittää esillä olevan keksinnön. Kuviot 2 ja 3 ovat kaaviollisia, ei mittakaavaisia piirustuksia esillä olevan keksinnön mukaisista reaktoreista.

Esillä olevaa keksintöä käytäntöön sovellettaessa rautakloridisyöttövaihe voi olla peräisin monista erilaisista lähteistä. On selvää, että syöttö voi olla kemiallisesti puhdasta ferrikloridia, mutta tärkeämpää teolliselta kannalta katsottuna on, että syöttö voidaan saada sivutuotteiden seoksena teollisuuslaitoksesta, kuten esimerkiksi sivutuotevirtauksena ilmeniitin kloorausprosessista titaanioksidin valmistamiseksi. Tyypillinen koostumus tällaisella sivutuotevirtauksella on seuraava:

Komponentti	Painoprosenttia
FeCl <sub>3</sub>	87
FeCl <sub>2</sub>	5
TiCl <sub>4</sub>	3
AlCl <sub>3</sub>	2
MnCl <sub>2</sub>	2
MgCl <sub>2</sub>	0,6
sekalaista	0,4

Likimain tämän koostumuksen mukaista syöttömateriaalia käytettiin jäljempänä annetuissa esimerkeissä.

Esillä olevan keksinnön mukaisen prosessin toiminnassa ferrikloridi höyrystetään ja käsitellään ylimäärällä happea muodostamaan kaasumaista klooria ja kiinteää rautaoksidia. Kloorituote

voidaan suoraan uudelleenkierrättää ilmeniitin kloorausprosessiin tai ottaa talteen muita käyttöjä varten. Esillä olevan prosessin mukaisissa olosuhteissa ferrokloridi rautaoksidisyötössä muutetaan ferrikloridiksi ja sitten ferrioksidituotteeksi. Ferrikloridin käsittely hapella toteutetaan rautaoksidin leijuvien hiukkasten läsnäollessa, joita on käsitelty natriumkloridilla muodostamaan katalyytti ferrikloridin muuttamiseksi ferrioksidiksi. Sopivia ovat rautaoksidishiukkaset, joiden keskimääräinen koko on 20-200 mikronia. Rautaoksidin hiukkaskoko näyttää olevan itsesäätyvä suurempien kapaleiden hankaantumisen johdosta. Jauhennettua hiilipitoista polttoainetta syötetään myös reaktiojärjestelmään stabiilin reaktiolämpötilan ylläpitämiseksi ja lisälämmön muodostamiseksi. Syötetyn hapen määrä on yli stökiometrisen määrän, joka vaaditaan syötön kaiken ferrikloridin muuttamiseksi ferrioksidiksi ja polttoaineen kaiken hiilen ja vedyn muuttamiseksi vastaavasti hiilidioksidiksi ja vedeksi. Edullisesti happisyöttö on 103-170 % stökiometrisestä määrästä ja edullisimmin 110-125 % stökiometrisestä määrästä. Reaktorissa voidaan leijukerroksen rautaoksidishiukkasten uudelleenkiertänopeutta (määrää) vaihdella laajalla alueella. Yleensä kerrosainetta uudelleenkierrätetään virtauspainomäärä, joka on 1-10 kertaa rautakloridin syöttömäärä. Edullisia uudelleenkiertomääriä ovat 2-6 kertaa rautakloridin syöttömäärä (-paino). Ylipaineita, edullisesti 3-10 ilmakehää ja lämpötiloja 550-800°C, edullisesti 600-700°C käytetään.

Sopiva laitteisto esillä olevan keksinnön toteuttamiseksi jatkuvana prosessina on kuvattu kuviossa 1.

Kuten nähdään kuviosta 1, happi syötetään johtoon 1. Happi, joka ei ole lämmitettyä, syötetään paineella noin 6,8 ilmakehää. Johdon 1 koko on sellainen, että happisyöttö pidetään riittävän korkeana, mikä sallii rautakloridin, natriumkloridin, jauhennettun polttoaineen ja uudelleenkierrätetyn aineen kuljetuksen, jotka syötetään johtoon 1 paineistetuista varastosäiliöistä 2, 3 ja 4, jotka on paineistettu kaasulla, esimerkiksi N<sub>2</sub>, ja vastaavasti uudelleenkierto johdosta 28. Aineet varastoastioissa pidetään kuivina. Happi ja mahdollinen kaasu, joka voi poistua paineistetuista varastoastioista, ja kiinteät aineet, jotka kaasu kuljettaa johdon 1 kautta, tulevat reaktoriin, johon kuuluvat viitenumeroilla 51, 52, 53 ja 54 osoitetut laitteet, reaktoriastian 51 pohjan kautta.

Kuten edellä mainittiin, reaktori on jaettu useihin jaksoihin. Ensimmäinen jakso, reaktoriastia 51, johon aineet tulevat johdosta 1, on keraamisesti verhottu sisähalkaisijaan 76 cm ja sen korkeus on 2,85 m, mukaanluettuna kartiokkaan pohjan korkeus 0,61 m ja puolipallonmuotoisen yläpään korkeus 0,38 m. Neljä lisähappisäänmenoa, joita syötetään johdon 32 kautta, sijaitsee likimain reaktoriastian 51 kartiokkaan pohjaosan korkeuden keskikohdalla. Suuttimet ovat  $90^{\circ}$  kulman päässä toisistaan ja suihkuttavat hapetta säteittäisesti kartion keskusta. Likimain 5-15 % reaktoriin syötetystä kokonaishappimäärästä syötetään näiden suuttimien kautta. Leijukerroshiukkaset, reaktantit ja muodostetut tuotteet virtaavat samanaikaisesti reaktoriastiasta 51 ensimmäisen putken 52 lävitse, joka on keraamisesti verhottu putki, jonka sisähalkaisija on 22,9 cm ja pituus on noin 1,83 m, toiseen putkeen 53, joka on keraamisesti verhottu, jonka sisähalkaisija on noin 61 cm ja pituus noin 1,22 m. Putkessa 52 on virtauksen suuremmasta nopeudesta johtuen kiintoaineiden pitoisuus alempi kuin reaktoriastiassa 51. Toisen, laajennetun halkaisijan omaavan putken 53 tarkoituksena on alentaa hiukkasten nopeutta ja se toimii sekoittimena ennen virtauksen tuloa kolmanteen putkeen 54, jona on keraamisesti verhottu putki, jolla on sama halkaisija kuin putkella 52 ja jonka pituus on 8,54 m.

Reaktoriastiassa 51 johdon 1 kautta syötetyt aineet kuumentaan lämpötilaan alueella  $550-800^{\circ}\text{C}$ ; ferrikloridi höyrystyy; hiili palaa ja natriumkloridi ja ferrioksidi muodostavat katalyyttisen hiukkaskerroksen; tämä ferrikloridi ja happi reagoivat reaktoriastiassa 51 sekä reaktorijaksoissa 52, 53 ja 54 muodostaen kloori- ja ferrioksidituotteet.

Virtaus, joka tulee ulos reaktoriastioista 51, 52, 53 ja 54, menee syklonierottimeen 6 johdosta 21. Korkeusero reaktoriastian 51 huipun ja syklonierottimen 6 sisäänmenon välillä on likimain 21,3 m. Syklonierottimessa 6 karkeat rautaoksidiosaset erotetaan virtauksesta ja sijoitetaan johdon 33 kautta kuumien kiinteiden varastotankkiin 7, josta ne johdon 30 kautta uudelleenkierrätetään reaktoriastian 51 sylinterimäisen osan pohjalle. Kaasumainen virtaus ja hienot rautaoksihiukkaset, jotka poistuvat syklonierottimesta 6, kuljetetaan johdon 22 kautta syklonierottimeen 8, joka toimii suurimmalla erottamistehokkuudella kuin syklonierotin 6 ja poistaa suurimman osan jäljellä olevista kiinteistä aineista kaasumaisesta tuo-



tevirtauksesta. Tämä kaasumainen tuotevirtaus syötetään sitten johdon 23 kautta leijukerroslauhduttimen 9 pohjalle. Lauhdutin on varustettu vesijäähdytteisillä sisäpuolisilla kierukoilla 31, jotka alentavat lämpötilan lauhduttimessa noin  $150^{\circ}\text{C}$ :seen. Lauhduttimessa 9 reagoimaton kaasumainen rautakloridi lauhtuu rautaoksidihiuksakerrokselle, joka syötetään lauhduttimeen 9 kuumien kiinteiden aineiden varastotankista 7 johdon 29 kautta ja johdon 23 lävitse. Reagoimaton ferrikloridi ja rautaoksidihiuksat palautetaan reaktoriin johdon 28 ja johdon 1 kautta.

Leijukerroslauhduttimesta 9 poistuva jäähdytetty paineinen kaasumainen tuote syötetään johdon 24 kautta lopulliseen syklonierottimeen 10 mahdollisesti mukaantulleiden kiinteiden erottamiseksi. Kaasumainen tuote on primäärisesti klooria, joka voidaan uudelleenkierrättää suoraan ilmeniitin kloorausprosessiin taikka koota muita käyttöjä varten.

Osa rautaoksidituotteesta saadaan johdosta 27; loput johdosta 26. On mahdollista toimia syklonierottimen 8 ollessa poistettuna järjestelmästä, missä tapauksessa rautaoksidituote voidaan poistaa ulosotosta reaktorin uudelleenkiertojohdossa 30.

Kuvio 2 kuvaa kaaviollisesti yhtä keksinnön mukaista parannettua reaktoria, missä  $D_1$  on reaktoriastian 51 halkaisija ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä ja  $L_1$  on reaktoriastian 51 pituus ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä;  $D_2$  on ensimmäisen putken 52 halkaisija toisessa reaktiovyöhykkeessä ja  $L_2$  on ensimmäisen putken 52 pituus toisessa reaktiovyöhykkeessä;  $D_3$  on toisen putkijakson 53 halkaisija neljännessä reaktiovyöhykkeessä ja  $L_3$  on toisen putken 53 pituus neljännessä reaktiovyöhykkeessä; ja  $D_4$  on kolmannen putken 54 halkaisija kolmannessa reaktiovyöhykkeessä ja  $L_4$  on kolmannen putken 54 pituus kolmannessa reaktiovyöhykkeessä. Kuvion 2 mukaisessa reaktorissa siirtymävyöhyke tiheään vyöhykkeen eli ensimmäisen vyöhykkeen ja laimean vyöhykkeen eli kolmannen vyöhykkeen välillä käsittää ensimmäisen putken 52 ja laajennetun toisen putken 53. Käytännössä ensimmäinen putki 52 vastaanottaa vaihtelevan tyhjän jakeen ja epätasaisen kiinteiden virtauksen ensimmäisestä eli tiheästä vyöhykkeestä, so. astiasta 51. Kun kiinteät aineet virtaavat laajennettuun toiseen putkeen 53, muodostuu matala tiheä kerros toisen putken 53 kantaan ja hidastaa sen kiinteiden virtauksen nopeutta, joka tulee ensimmäisestä putkesta 52, aikaansaaden kiinteiden aineiden tasaisen dispersion tiheään vaiheen alueen yläpuolelle. Tällöin  $(L/D)_1$  on  $(L_1/D_1)$ ,  $(L/D)_2$  on  $(L_2/D_2)$ ,  $(L/D)_3$  on  $(L_3/D_3)$  ja  $(L/D)_4$  on  $(L_4/D_4)$ .

Kuvio 3 kuvaa kaaviollisesti keksinnön mukaista toista parannettua reaktoria, missä  $D_1$  on reaktoriastian 51 halkaisija ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä ja  $L_1$  on reaktoriastian 51 pituus ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä;  $D_5$  on kapean putken 55 halkaisija toisessa reaktiovyöhykkeessä ja  $L_5$  on kapean putken pituus toisessa vyöhykkeessä ja  $D_6$  on laajemman putken 56 halkaisija kolmannessa reaktiovyöhykkeessä ja  $L_6$  on laajemman putken 56 pituus kolmannessa reaktiovyöhykkeessä. Kuvion 3 mukaisessa reaktorissa siirtymävaihe tiheän vyöhykkeen eli ensimmäisen vyöhykkeen ja laimean vyöhykkeen eli kolmannen vyöhykkeen välillä käsittää kapean putken 55. Käytännössä vaihteleva, epätasainen kiinteiden aineiden virtaus reaktoriastiasta 51 dispergoituu laajempaan putkeen 56 muodostamaan laimean faasin. Laajemmassa putkessa 56 suurinopeuksiset kiinteät aineet vähitellen hidastuvat ilman kuplien muodostumista, mutta jonkin verran takaisin sekoittuen laajemman putken 56 ylemmässä osassa. Tällöin  $(L/D)_2$  on  $(L_5/D_5)$  ja  $(L/D)_3$  on  $(L_6/D_6)$ . Myös tätä laitteistoa voidaan käyttää kuvion 1 kuvaamassa jatkuvassa prosessissa.

Seuraava käynnistysmenettely on todettu tyydyttäväksi edellä kuvatulle järjestelmälle. Reaktorijärjestelmä 51, 52, 53 ja 54, ensimmäinen syklonierotin 6, kuumien kiinteiden aineiden varastotankki 7, rautaoksidin palautusjohdo 30 reaktoriin ja yhdistävät johdot 21 ja 33 kuumennetaan lämpötiloihin alueella  $350-500^{\circ}\text{C}$  ilmalla, joka on esikuumennettu lämpötilaan noin  $1\ 000^{\circ}\text{C}$  ja syötetään laitteistoon hapen ja syöttöaineiden tulojohdon 1 kautta. Rautaoksidishiukkaset syötetään järjestelmään ja kierrätetään järjestelmän lävitse alkulämmityksen aikana, jotta saataisiin leijukerrokseen tarvittava ainemäärä. Kun järjestelmän lämpötila on saavuttanut alueen  $350-500^{\circ}\text{C}$ , ilma korvataan kuumentamattomalla hapella ja jauhennettua hiilipitoista polttoainetta syötetään (varastoastiasta 4 reaktorijärjestelmään, jossa se palaa ja edelleen lämmittää laitteistoa ja rautaoksidishiukkasia halutulle toimintalämpötila-alueelle  $550-800^{\circ}\text{C}$ . Natriumkloridi syötetään varastoastiasta 3 reaktorijärjestelmään yhdistymään uudelleenkierrätettäviin rautaoksidileijukerrosihiukkasiin muodostamaan katalyytin. Syötetyn natriumkloridin määrä on riittävä aikaansaamaan natriumkloridikonentraatio alueella 0,1 - 10 %, edullisesti 0,4 - 1,0 % laskettuna kerroksen hiukkasten painosta. Tässä pisteessä järjestelmä on valmis aikaansaamaan halutut vakiotilaiset toimintaolosuhteet ja ma-

teriaalivirtaukset. Seuraavat toimintaolosuhteiden alueet ovat sopivia:

Reaktorilämpötila	550-800 <sup>o</sup> C
Reaktorin sisäänmenopaine	3-7 ilmakehää
Ferrikloridisyöttö	1 360 - 6 820 kg/h
Happisyöttöylimäärä	3-70 %
Hiilipitoisen polttoaineen syöttö	68-180 kg/h
Natriumkloridisyöttö	23-136 kg/h
Rautaoksidin uudelleenkierrätys reaktoriin	6 800 - 27 200 kg/h

Näissä olosuhteissa rautakloridien muuttaminen rautaoksidiksi yleensä ylittää 90 %. Kun reaktorin ulostulolämpötila on suurempi kuin 600<sup>o</sup>C, saavutetaan tavallisesti 95 % tai suurempi konversio.

Seuraavat suoritusesimerkit esitetään kuvaamaan esillä olevaa keksintöä. Ellei toisin ole sanottu, kaikki prosenttiluvut tarkoittavat painoprosentteja. Seuraavissa esimerkeissä ja vertailuissa käytettiin edellä piirustuksiin liittyen selitettyä laitteistoa samoin kuin edellä kuvattuja käynnistys- ja toimintamenettelyjä.

#### Esimerkki I

Reaktorijärjestelmä 51, 52, 53, 54, ensimmäinen syklonierotin 6, kuumien kiinteiden varastotankki 7, rautaoksidin uudelleenkiertojohto 30 reaktoriin ja yhdistävät johdot 21 ja 33 esikuumennettiin lämpötila-alueelle 600-700<sup>o</sup>C. Sitten aikaansaatiin taulukossa I luetellut toimintaolosuhteet ja koko järjestelmää ajettiin jatkuvasti 15 tuntia. Ajo lopetettiin, kun rautakloridin varastoastia 2 lopuksi tuli tyhjäksi, koska syöttönopeus reaktoriin ylitti laitteiston käytetyn kapasiteetin rautakloridin varastoastian täyttämiseksi.

15 tunnin ajon aikana reaktorin poistolämpötila vaihteli ahtaasti välillä 700 - 720<sup>o</sup>C ja rautaoksidin uudelleenkiertonopeus vaihteli välillä 6 100 - 9 100 kg/h.

Tässä ajossa käytetty kuiva, jauhennettu hiilipitoinen polttoaine edusti edullista polttoainetta tämän keksinnön mukaisessa prosessissa käytettäväksi. Polttoaine tehtiin ligniittihiilestä, joka sisälsi 0,7 % vetyä ja jonka stabiili syttymislämpötila oli likimain 400<sup>o</sup>C.

15 tunnin ajon aikana rautakloridin konversio rautaoksidiksi vaihteli 90 %:sta yli 95 %; mitään ei-toivottuja lämpötilapoikkeamia ei tapahtunut; polttoaineen täydellinen palaminen saavutettiin yhdellä kululla reaktorijärjestelmän läpi; ja leijulauhduksen jäähdytyspinta pysyi olennaisesti vapaana epäpuhtauksista.

### Esimerkki II

Esimerkissä I esitettyyn tapaan taulukossa I esitetyt toimintaolosuhteet aikaansatiin sen jälkeen, kun esikuumennus-lämpötila-alue  $680-700^{\circ}\text{C}$  oli saavutettu. Tässä esimerkissä käytetty polttoaine valmistettiin ligniittihiilestä ja sen stabiili syttymislämpötila oli  $400^{\circ}\text{C}$  ja vetypitoisuus 1,0 %. Toimintaolosuhteet kussakin reaktiovyöhykkeessä ja prosenttimäärät rautakloridin konversiossa rautaoksidiksi on lueteltu taulukossa I.

### Esimerkki III

Käytettiin kuviossa 3 esitettyä reaktoria, jossa ohuen putken 55 halkaisija oli 14 cm ja pituus 20 cm ja laveamman putken 56 halkaisija oli 23 cm ja pituus 5,5 m. Taulukossa I esitetyt toimintaolosuhteet aikaansatiin sen jälkeen, kun oli saavutettu esikuumennuslämpötila-alue  $660-700^{\circ}\text{C}$ . Tässä esimerkissä käytetty polttoaine valmistettiin aktivoituneesta puuhiilestä ja sen stabiili syttymislämpötila oli noin  $390^{\circ}\text{C}$  ja vetypitoisuus noin 3,1 %. Toimintaolosuhteet kussakin reaktiovyöhykkeessä ja prosentuaaliset rautakloridin konversiot rautaoksidiksi on lueteltu taulukossa I.

Taulukko I

Rautakloridien muuttaminen (konversio) klooriksi ja rautaoksidiksi

Toimintaolosuhteet	Esimerkki 1	Esimerkki 2	Esimerkki 3
Vyöhyke 51 poistumislämpötila, °C	700-720	670-710	700
Vyöhyke 51, tulopaine, ilmak.	4,8	6,6	5,1
Syöttönopeudet, kg/h			
rautakloridit <sup>1)</sup>	3520	5300-5600	2540
natriumkloridi	23	23	50
polttoaine <sup>2)</sup>	114	110	200
happi	860	1100	826
typpi <sup>3)</sup>	0-230	640	420
hapen ylimäärä <sup>4)</sup>	23	13	8,5
Rautaksidin uudelleenkierto, kg/h	9060-13640	19500	10000
Kaasun pintanopeus, m/s			
Vyöhyke 51 (V <sub>1</sub> )	0,4	0,5	0,4
Vyöhyke 52 (V <sub>2</sub> )	4,0	6,0	-
Vyöhyke 53 (V <sub>3</sub> )	0,6	0,8	-
Vyöhyke 54 (V <sub>4</sub> )	4,0	6,0	-
Vyöhyke 55 (V <sub>5</sub> )	-	-	12
Vyöhyke 56 (V <sub>6</sub> )	-	-	4
Putki 21	20,0	30,0	20,0
Kiinteiden aineiden tilavuusosa, S			
Vyöhyke 51 (S <sub>1</sub> ) <sup>6)</sup>	0,4	0,4	0,4
Vyöhyke 52 (S <sub>2</sub> ) <sup>6)</sup>	(n.m.)	(n.m.)	-

Taulukko I (jatkoa)

Toimintaolosuhteet

	Esimerkki 1	Esimerkki 2	Esimerkki 3
Vyöhyke 53 (S <sub>3</sub> )	0,01-0,02	0,03-0,04	-
Vyöhyke 54 (S <sub>4</sub> )	0,005	0,016-0,018	-
Vyöhyke 55 (S <sub>5</sub> )	-	-	-
Vyöhyke 56 (S <sub>6</sub> )	-	-	0,009-0,017
Putki 21	0,002	0,01	0,006
Konversiot, % <sup>5)</sup>			
Vyöhyke 51	80-85	84	74
Vyöhyke 54	99	98	-
Vyöhyke 56	-	-	-
Putki 21	-	-	90

Huomautukset:

- 1) Syöttökoostumuksen suhteen ks. sivu 6)
- 2) Polttoaine sisältää 70 paino-% haihtumatonta hiiltä ja 0,7 paino-% vetyä, lo put on pääasiallisesti tukkaa
- 3) Tyypeä tulee kuljetetuksi järjestelmään syöttöaineiden mukana tyypellä paineistetuista varastoastioista
- 4) Prosentuaalisella hapen liikamäärällä tarkoitetaan prosentuaalista liikamäärää verrattuna siihen stökiometri-  
seen määrään, joka tarvitaan muuttamaan kaikki rautakloridit klooriksi ja rautaoksidiksi, kaikki hiili hii-  
lidioksidiksi ja kaikki vety vedeksi
- 5) Prosentuaalisella konversiolla (muuttamisella) tarkoitetaan kokonaiskonversiota (eli rautakloridit klooriksi  
ja rautaoksidiksi), joka saavutetaan silloin, kun prosessivirtaus saavuttaa kysymyksessä olevan vyöhykkeen  
ulostulon
- 6) Tämä on laskettu keskiarvona; tosiasiallisesti kuormitus vaihtelee hyvin suuresti nollasta hyvin korkeisiin arvoihin hyvin lyhyinä ajanjaksoina johtuen kiinteiden aineiden jäykkäliikkeisyydestä, kun ne poistuvat vyöhykkeestä 51.

64557

Tarkoituksella kuvata keksinnön soveltamista käytäntöön joukolla laitteistomuotoja, jotka ovat erilaisia kuin edullisina esitetyt, laskettiin toimintaolosuhteet ja konversiot neljälle laitteistomuodolle. Kaikissa tapauksissa reaktoriastia 51 on sama kuin edellä kuvattiin ja kiinteiden ainesten jakeet reaktoriastialle perustuivat todellisiin kokeellisiin mittauksiin. Loput numeroarvoista on laskettu perustuen julkaistuihin korrelaatioihin: Reddy ja Pei, I & EC Fund, vol 8, n:o 3, elokuu 1969 ja Yang, "Estimating the Acceleration Pressure Drop and Particle Acceleration Length in Vertical and Horizontal Pneumatic Transport Lines", Proc. Pneumatic Transport, 3, 1976. Kaikkien hypoteettisten tapausten perusta on seuraava:

Oletetut olosuhteet

Vyöhyke 51, poistolämpötila, °C	600
Vyöhyke 51, tulopaine, ilmakehää	6,6
Syöttönopeudet (-määrät) kg/h	
rautakloridit	5 770
natriumkloridi	23
polttoaine	110
happi	1 140
typpi	570
hapen liikamäärä, %	9

Lasketut olosuhteet

Kaasun pintanopeus, m/s	
vyöhyke 51 ( $V_1$ )	0,4
putki 21	20,0
Kiinteiden ainesten tilavuusjake, S	
vyöhyke 51 ( $S_1$ )	0,4
putki 21	0,01
Konversio, %	
vyöhyke 51	58

Esimerkissä 1 kuvattuun edullisimpaan järjestelmään vertaamiseksi ensin lasketussa tapauksessa käytettiin samaa laitteistomuotoa. Tässä tapauksessa lasketut prosentuaaliset konversiot ovat vyöhykkeessä 52 64 %; vyöhykkeessä 53 82 %; ja vyöhykkeessä 54 yli 99,5 %.

Toisessa lasketussa tapauksessa on eliminoitu vyöhykkeet 53 ja 54 ja siinä on vain vyöhyke 52, jonka halkaisija on 15,2 cm ja

pituus 12 m. Laskettu konversio vyöhykkeessä 52 on 73 %. Kolmas laskettu tapaus on sama kuin toinen paitsi, että vyöhykkeen 52 halkaisija on 10,2 cm. Laskettu konversio vyöhykkeessä 52 on 65 %.

Neljäs laskettu tapaus on sama kuin toinen paitsi että vyöhykkeen 52 halkaisija on 17,8 cm. Laskettu konversio vyöhykkeessä 52 on 78 %.

Nämä lasketut tapaukset kuvaavat kvalitatiivisesti etuja, jotka saadaan siirtymävyöhykkeestä tiheän ja laimean vyöhykkeen välillä korkeina konversioina.



## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kloorin ja rautaoksidin tuottamiseksi monivaiheisessa uudelleenkierrätys-leijukerros-reaktorissa, jolloin ferrikloridia käsitellään höyryfaasissa ylimäärällä happea ylipaineessa ja lämpötilassa  $550 - 800^{\circ}\text{C}$  katalyytin läsnäollessa, joka on valmistettu natriumkloridista ja rautaoksidista, jolloin hiilipitoista polttoainetta syötetään reaktoriin lisälämmön saamiseksi, kerrosaineen hiukkasia kierrätetään uudelleen reaktoriin ja kaasumaiset ja kiinteät poistuvat aineet erotetaan ja otetaan talteen alavirtaan reaktorista, t u n n e t t u siitä, että prosessi toteutetaan reaktiovyöhykkeissä, joita ovat

(1) tiheä alkuvyöhyke, jossa pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_1$  on  $2:1 - 4:1$ , ja jossa kiinteiden ainesten tilavuusosa  $S_1$  on  $0,3 - 0,6$  ja kaasun pintanopeus  $V_1$  pidetään alueella  $0,15 - 0,6$  m/s, ja jossa polttoaine poltetaan, uudelleenkierrätetty kerrosaine ja reaktantit kuumennetaan, ferrikloridi höyrystetään ja ferrikloridin hapettaminen aloitetaan, ja

(2) edellisestä myötävirtaan oleva laimea vyöhyke, jossa pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_3$  on vähintään  $10:1$ , ja jossa kiinteiden ainesten tilavuusosa  $S_3$  on  $0,005 - 0,05$  ja kaasun pintanopeus  $V_3$  pidetään alueella  $1,5 - 6$  m/s, joka nopeus on  $4 - 25$  kertaa kaasun pintanopeus tiheässä vyöhykkeessä.

2. Reaktori, johon sisältyy välineet syöttöaineiden vastaanottamiseksi, välineet reaktanttien saattamiseksi reagoimaan leijukerroksen läsnäollessa ja välineet osan leijukerroksesta uudelleenkierrättämiseksi ulos reaktorista ja takaisin reaktoriin, t u n n e t t u siitä, että reaktoriin kuuluu

(1) ensimmäinen vyöhyke, jonka muodostaa yleensä sylinterimäinen astia, jossa on kartiokas pohja, jossa on sisäänmenot syöttöaineita ja uudelleenkierrätettyä kerrosainetta varten, jossa pituuden suhde halkaisijaan,  $(L/D)_1$  on  $2:1 - 4:1$  ja jonka ulosmeno on kytketty

(2) toiseen vyöhykkeeseen, jonka muodostaa ohut putki, jossa pituuden suhde halkaisijaan,  $(L/D)_2$  on vähintään  $1:1$  ja jonka ulosmeno on kytketty mahdollisesti (4) neljännen vyöhykkeen välityksellä

(3) kolmanteen vyöhykkeeseen, jonka muodostaa paksu putki, jossa pituuden suhde halkaisijaan,  $(L/D)_3$ , on vähintään 10:1, paksun putken halkaisijan ollessa 1,5 - 3 kertaa toisen vyöhykkeen ohuen putken halkaisija, ensimmäisen vyöhykkeen astian halkaisijan ollessa 5 - 10 kertaa toisen vyöhykkeen ohuen putken halkaisija ja 3 - 5 kertaa kolmannen vyöhykkeen paksun putken halkaisija.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen reaktori, t u n n e t -  
t u siitä, että

toisessa vyöhykkeessä putken pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_2$  on 1:1 - 15:1, ja että

kolmannessa vyöhykkeessä putken pituuden suhde halkaisijaan  $(L/D)_3$  on vähintään 10:1, ensimmäisen vyöhykkeen astian halkaisijan ollessa 1,1 - 1,8 kertaa neljännen vyöhykkeen laajennetun osan halkaisija ja 3 - 5 kertaa toisen ja kolmannen vyöhykkeen putken halkaisija, jolloin neljäs vyöhyke toisen ja kolmannen vyöhykkeen välissä muodostuu putkesta, jossa on toiseen vyöhykkeeseen nähden poikkipinta-alaltaan laajempi alue.

## Patentkrav

1. Förfarande för produktion av klor och järnoxid i en flerstegs-återcirkulerings-fluidiseringsbäddreaktor, varvid ferriklorid behandlas i ångfas med ett överskott på syre vid ett övertryck och en temperatur av  $550 - 800^{\circ}\text{C}$  i närvaro av en katalysator, som är framställd av natriumklorid och järnoxid, varvid ett kolhaltigt bränsle matas till reaktorn för erhållande av tillskottsvärme, partiklar av bäddmaterial återcirkuleras till reaktorn och gasformiga och fasta utströmmande ämnen separeras och återvinns nedströms från reaktorn, k ä n n e t e c k n a t därav, att processen utförs i reaktionszoner, som utgörs av

(1) en tät begynnelsezon, där förhållandet av längden till diametern  $(L/D)_1$  är 2:1 - 4:1 och där volymandelen fasta ämnen  $S_1$  är 0,3 - 0,6 och gasens ythastighet  $V_1$  hålls i området av 0,15 - 0,6 m/s och där bränslet förbränns, det återcirkulerade bäddmaterialet och reaktanterna uppvärms, ferrikloriden förångas och oxidation av ferrikloriden påbörjas, och

(2) en nedströms från den föregående liggande utspädd zon, där förhållandet av längden till diametern  $(L/D)_3$  är åtminstone 10:1 och volymandelen fasta ämnen  $S_3$  är 0,005 - 0,05 och gasens ythastighet  $V_3$  hålls i området av 1,5 - 6 m/s, vilken hastighet är 4 - 25 gånger gasens ythastighet i den täta zonen.

2. Reaktor, som innefattar medel för mottagning av matar-material, medel för omsättning av reaktanterna i närvaro av en fluidiseringsbädd och medel för återcirkulering av en del av fluidiseringsbädden ut ur och tillbaka till reaktorn, k ä n n e t e c k n a d därav, att reaktorn innefattar

(1) en första zon bestående av ett allmänt cylindriskt kärl med en konisk botten med inlopp för matningsmaterial och återcirkulerat bäddmaterial, där förhållandet av längden till diametern  $(L/D)_1$ , är 2:1 - 4:1 och vars utlopp är kopplat till

(2) en andra zon bestående av ett tunt rör, där förhållandet av längden till diametern,  $(L/D)_2$  är åtminstone 1:1 och vars utlopp är kopplat eventuellt via (4) en fjärde zon

(3) till en tredje zon bestående av ett tjockt rör, där förhållandet av längden till diametern,  $(L/D)_3$ , är åtminstone 10:1

varvid diametern av det tjocka röret är 1,5 - 3 gånger diametern av det tunna röret i den andra zonen, diametern av kärlet i den första zonen är 5 - 10 gånger diametern av det tunna röret i den andra zonen och 3 - 5 gånger diametern av det tjocka röret i den tredje zonen.

3. Reaktor enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att

röret i den andra zonen har ett längd-till-diameterförhållande  $(L/D)_2$  av 1:1 - 15:1, och att

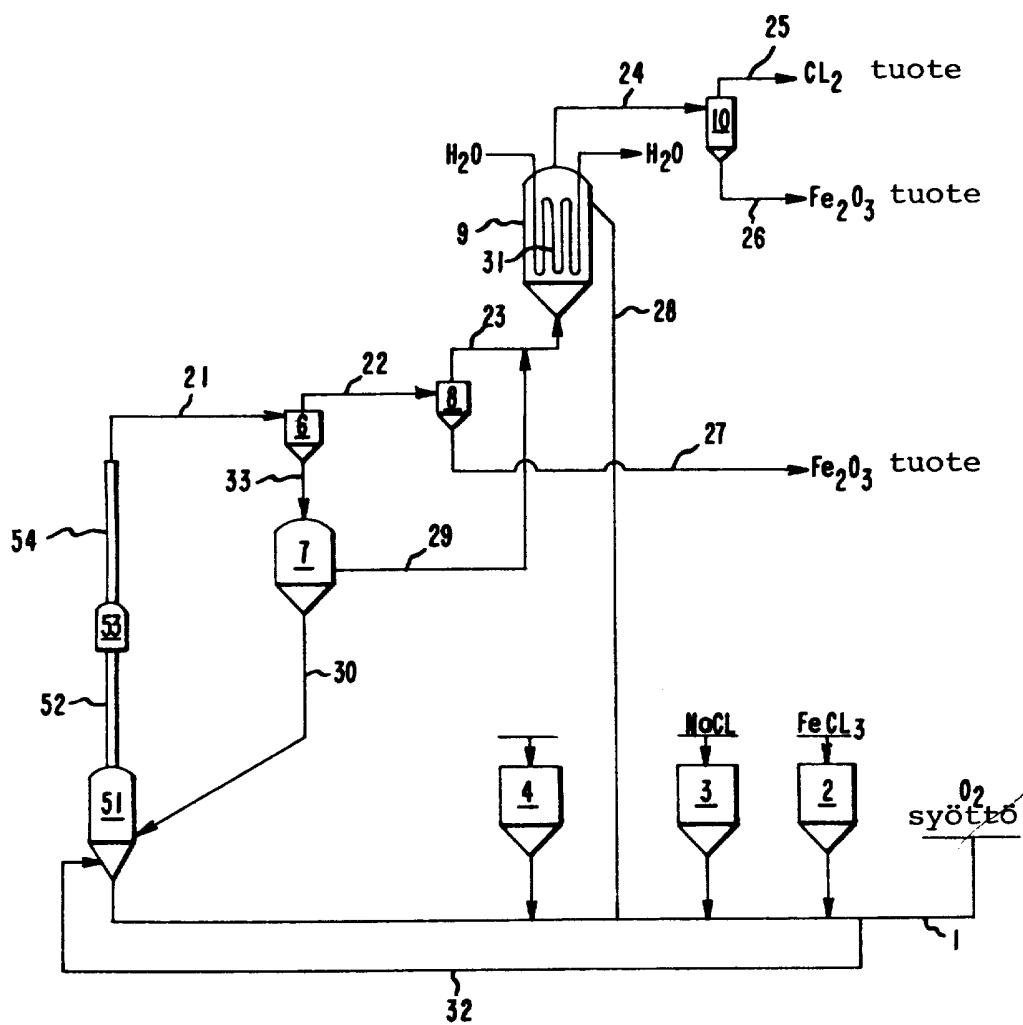
röret i den tredje zonen har ett längd-till-diameterförhållande  $(L/D)_3$  av åtminstone 10:1, varvid diametern av kärlet i den första zonen är 1,1 - 1,8 gånger diametern av en utvidgad del i den fjärde zonen och 3 - 5 gånger diametern av röret i den andra och i den tredje zonen, varvid den fjärde zonen mellan den andra och tredje zonen består av ett rör med ett i förhållande till den andra zonen till tvärsnittsarean större område.

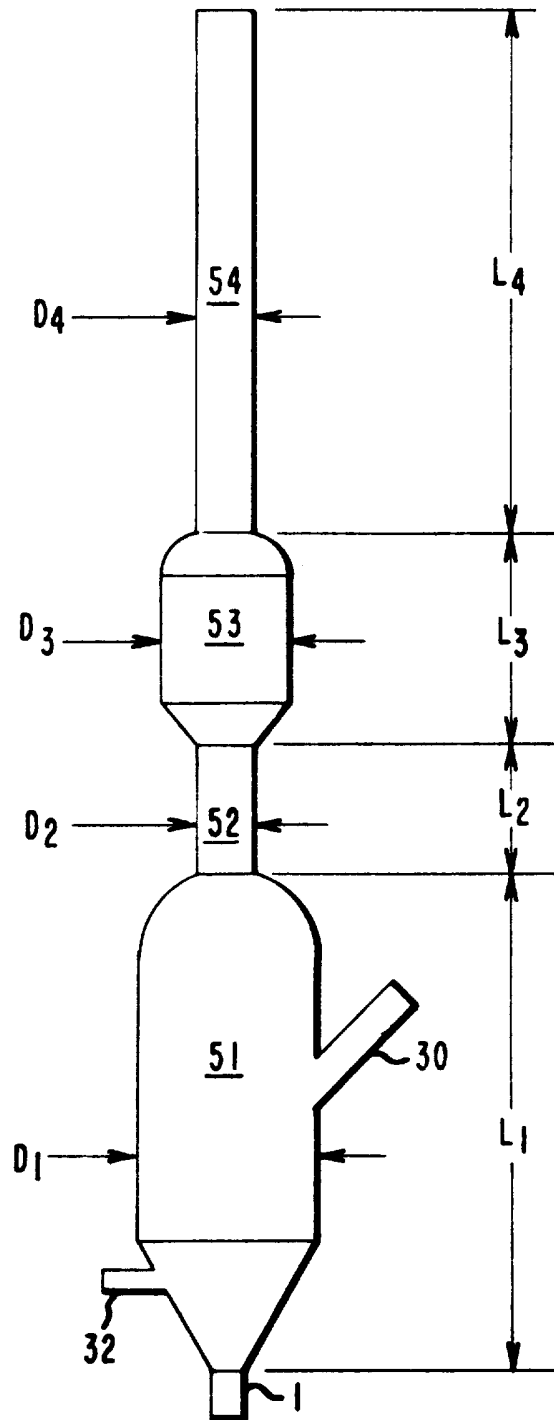
#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 3591/72 (C 01 G 49/02).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 865 920 (C 01 g 49/06).

FIG. 1



**FIG. 2**

**FIG. 3**