



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **170640**

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 22 B 1/08, C 01 G 23/02

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	871383	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	01.08.86, PCT/US86/01642
(22) Inng. dag	02.04.87	(85) Videreføringdag	02.04.87
(24) Løpedag	01.08.86	(30) Prioritet	05.08.85, US, 762213
(41) Alm. tilgj.	02.06.87		
(44) Utlegningsdato	03.08.92		

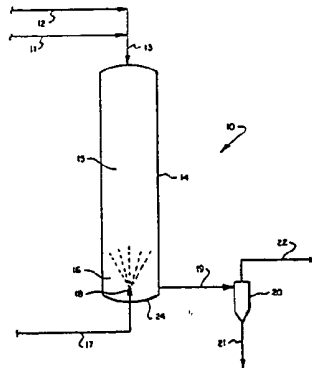
(71) Patentsøker **SCM Chemicals Inc, 925 Euclid Avenue, Cleveland, OH 44115, US**
(72) Oppfinner **James P. Bonsack, Aberdeen, MD, US**
Michael Robinson, Wooton, South Humberside, England, GB
(74) Fullmektig **Johan H. Gørbitz, Bryn & Aarflot AS, Oslo**

(54) **Benevnelse** **Frengangsmåte for klorering av metallholdige malmer inneholdende oksydmaterialer, innbefattet alkali- eller jordalkali-materialer**

(56) **Anførte publikasjoner** **US patent nr 4066424 (55/71), 4244929 (423/149), 4442076 (C 10 G 23/02).**

(57) **Sammendrag**

Frengangsmåte for medrivende nedstrøms-klorering av fine metallholdige malmer, spesielt slike som inneholder alkali- eller jordalkalimetaller som oksyder i større mengder enn 0,3 vekt%. Frengangsmåten omfatter et kloreringstrinn i sonen (15) av reaktoren (10) og et påfølgende bråkjølingstrinn i en bråkjølingssone (16) plassert i den lavere del av reaktoren. De klorerte produkter bråkjøles ved hjelp av en anordning for tilførsel av flytende kjølespray (18) for å hindre at alkali- eller jordalkali-materialene storkner på veggene (14) av reaktoren. Anordningen for tilførsel av flytende kjølespray (18) er plassert i bråkjølingssonen (16) i reaktoren (10).



Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte for klorering av fine metallholdige malmer og spesielt malmer som inneholder en mindre mengde alkali-og/eller jordalkalimaterialer. Alkalimetaller innbefatter Li, Na og K og jordalkalimetallene Mg, Ca, Sr og Ba.

Passende metallholdige malmer som kan kloreres i henhold til oppfinnelsen, omfatter for eksempel kromittmalmer, tantalittmalmer, kolumbittmalmer, volframittmalmer, boksittmalmer og lignende eller malmkombinasjoner. Spesielt passende er titanholdige malmer så som perovskitt, smeltet ilmenitt (slag), rutilmalm eller ilmenittmalmer. Slike malmer kan med fordel kloreres i henhold til oppfinnelsen uten at det oppstår uønskede smeltede eller klebrige alkali- eller jordalkaliklorider som forstyrrer kloreringsprosessen. Klebrige eller flytende klorider kan for eksempel forårsake defluidisering i en hvirvelsjikt- kloreringsprosess. Selv en relativt liten væskemengde i et hvirvelsjikt kan forårsake defluidisering og at væskene dekker partiklene i sjiktet og får dem til å klistre sammen til klumper som er for store til å fluidisere.

Hvirvelsjikt-reaktorer som er den foretrukne reaktortype for kloreringsoperasjoner, kan ikke benyttes for klorering av materialer som inneholder vesentlige mengder av Ca eller Mg eller andre alkali- eller jordalkalimaterialer. CaO og MgO er de oksyder som hyppigst finnes i naturlige malmer og mineraler. Hvirvelsjikt-klorering foregår i temperaturområdet 800-1100°C hvor Ca og Mg foreligger som flytende klorider. Alkali- og jordalkalimetalloksyder kloreres lett av Cl₂ i nærvær av karbon og andre metalloksyder, og herunder har alkali- og jordalkalimaterialene tendens til å kloreres først. Alkaliklorider kan ha smeltepunkter som strekker seg fra 614°C (LiCl) til 801°C (NaCl). Jordalkaliklorider (foruten BeCl₂) har smeltepunkter som varierer fra 714°C (MgCl₂) til 963°C (BaCl₂). Kokepunktene strekker seg fra 1250°C (SrCl₂) til 1835°C (CaCl₂). Når metallverdier innbefatter Ca og Mg, vil flytende klorider som er stabile i temperaturområdet 714 til 1385°C dannes når de oppredes ved kloreringsmetoder. Mengden av alkali- eller

jordalkali som kan tolereres ved tilførsel til hvirvelsjikt vil selvsagt avhenge av driftsbetingelsene. Under de mest fordelaktige betingelser vil imidlertid det ofte forekommende jordalkalium, Ca, tilslutt forårsake defluidiseringsproblemer når det er tilstede i høyere mengder enn ca. 0,3 vektprosent CaO i det tilførte materialet. Spyling av sjiktet ("bed purging") kan benyttes, men er imidlertid ikke ønsket dersom CaO-innholdet overskrider ca. 0,3%. Findelte materialer (mindre enn ca. 100 mikron eller som passerer en 140 mesh sikt) kan ikke kloreres i et hvirvelsjikt siden fint materiale har lett for å blåses uomsatt ut av reaktoren, bortsett fra ved meget lav Cl₂-gasshastighet gjennom sjiktet som igjen bidrar til å gjøre kloreringsprosessen uøkonomisk.

Hvirvelsjikt-klorering kan således ikke benyttes for klorering av malmer som inneholder små mengder alkali- eller jordalkalioksyder. Slike malmer med overskudd av fine partikler, spesielt slike som inneholder uønskede alkali- og/eller jordalkalioksyder som danner klebrige flytende klorider og forårsaker defluidisering, er spesielt egnet utgangsmateriale for den foreliggende prosess.

Et annet problem kan oppstå når det i et hvirvelsjikt benyttes akseptable nivåer av forurensninger så som Ca, Mg, Mn og Fe, hvor en uunngåelig avkjøling av avgassen inntreffer mellom kloreringssonen og bråkjølingssonen. Avgass-kanalen mellom reaktoren og bråkjølingsområdet har lett for å tilstoppes. Bråkjøling av varme kloreringsavgasser i den relativt trange utslippskanalen nedenfor kloreringsreaktoren har i praksis vist seg å være vanskelig på grunn av den uunngåelige avkjøling av avgassen mellom kloreringssonen og bråkjølingssonen. Følgelig slår det seg ned små flytende dråper av alkali/jordalkaliklorider på de relativt kalde kanalveggene slik at kloridene størkner og bygger seg opp til et lag og innsnevrer avgass-passasjen. Kondenserbare metallklorid-damper så som FeCl₂ og MnCl₂ har dessuten tendens til å avleire seg som væsker og tilslutt størkne på kalde kanalvegger.

Plassering av bråkjølings-anordningen inne i toppen av en

hvirvelsjikt kloreringsreaktor har ikke vært vellykket, antagelig fordi strålen slår ned støvskyen som befinner seg i tomrommet ovenfor hvirvelsjiktet og som til en viss grad isolerer sjiktet fra varmetap, hvilket gjør driften ulønnsom. Ved bruk av en slik spray-kjøling, økes varmebehovet for hvirvelsjiktet markert.

US-patent 4.487.747 inneholder et forslag om hvorledes sammenklistringsproblemet i et hvirvelsjikt i enkelte tilfeller kan løses. Denne løsning egner seg ikke for klorering av mineraler som har et høyt CaO/MgO-forhold eller for findelte mineraler.

Det har nå vist seg at malmer som inneholder fine partikler og/eller alkali- og/eller jordalkalimetaller kan kloreres i en med-rivende nedstrøms-kloreringsprosess uten å bryte opp kloreringsprosessen eller tette avgass-kanalen mellom reaktoren og etterfølgende kjølepunkter i prosessen.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for klorering av metallholdige malmer som inneholder oksydmaterialer, innbefattet alkali- eller jordalkali-materialer, særlig mer enn 0,3 vektprosent alkalimetalloksyd eller jordalkalioksyder.

Fremgangsmåten karakteriseres ved:

- a) anvendelse av en nedstrøms-kloreringsreaktor med en øvre kloreringssone og en nedre bråkjølingssone;
- b) innføring i kloreringsreaktoren av en nedadgående råmaterialstrøm som omfatter metalloksydmaterialer, karbonmaterialer og en klorgasskilde;
- c) klorering av metalloksydmaterialene i kloreringssonen i kloreringsreaktoren i nærvær av karbon ved temperaturer høyere enn 800°C for i det vesentlige å klorere metalloksydmaterialene, innbefattet alkali- eller jordalkalimaterialene for produksjon av nedadstrømmende klorerte produkter, innbefattet alkali- eller jordalkaliklorider;
- d) bråkjøling av de nedadstrømmende klorerte produkter i den lavereliggende bråkjølingssone med et kjølefluidum som sprøytes inn i de nedadstrømmende klorerte produkter for

å frembringe avkjølte kloreringsprodukter, innbefattet faste alkali- eller jordalkaliklorider; idet klorerte produkter som entrer bråkjølingssonen, avkjøles av en flytende kjølespray i bråkjølingssonen, hvorunder den flytende kjølespray fordamper ved kontakt med de klorerte produkter, før de rekker veggene i bråkjølingssonen, for å hindre at de klorerte produktene samles på de nevnte vegger, og

- e) fjerning av de faste alkali- og jordalkalikloridene fra de klorerte produktene.

I den øvre kloreringssone holdes veggene over smeltepunktet for alkali/jordalkalikloridene av den eksoterme kloreringsreaksjon. De dannede dråper kjøles i en bråkjølingssone umiddelbart nedenfor kloreringssonen. Bråkjølingen kan utføres ved innsprøytning av kald væske. Selv om det ikke er noe krav, kan det klorerte produkt benyttes som kjølevæske. Eksempelvis kan TiCl_4 være kjølevæske når titanholdig malm kloreres eller en spray av kald flytende SnCl_4 benyttes ved klorering av en tinnmalm. Lignende innsprøytninger kan, avhengig av malmen som behandles, benyttes. Kjølestrålen behøver ikke utgjøres av det ønskede produktklorid.

Noen metallklorider, f.eks. AlCl_3 eller SnCl_4 fremstilles konvensjonelt ved klorering av deres metaller. I denne sammenheng anses de imidlertid innbefattet med metallklorider så som SiCl_4 og TiCl_4 som konvensjonelt fremstilles ved klorering av deres oksydmalmer. I konvensjonelle kloreringsprosesser må klorering av sandaktige malmer i et hvirvelsjikt, malmer som inneholder alkali eller jordalkalier, unngås eller på forhånd behandles for eksempel ved utvasking med syre for å fjerne slike metaller før kloreringen. Kloridene av disse materialene er ellers klebrige ved driftstemperaturen (ca. 1000°C) og forstyrrer prosessdriften. Forbehandling med syrevask er kostbar. Å måtte unngå bruk av slike malmer hindrer lønnsom produksjon av enkelte materialer, f.eks. SnCl_4 . Foreliggende oppfinnelse løser disse produksjonsproblemene og er fordelaktig ved opparbeidning av aluminium- og tinnmalmer etter fremgangsmåten i henhold til denne

oppfinnelse.

Som nevnt løser fremgangsmåten de ovennevnte problemer. Således synes det ikke å være noen øvre grense for alkali- eller jordalkalier i malmtilførselen eller en nedre grense for partikkelstørrelsen, og ekstrem finhet er fordelaktig. Fine partikler gir en større eksponerbar overflate, og kloreringshastigheten er derfor høyere, hvilket medfører at det kan benyttes mindre reaktorer. Klebrigheten mellom partikler som forlater kloreringssonen og avkjølingssonen unngås ved å anbringe kjølesonen i bunnseksjonen av en med-rivende nedstrøms-kloreringsreaktor. Disse og andre fordeler vil fremgå mer klart av tegningene, den utførlige beskrivelse av oppfinnelsen og av illustrerende eksempler.

I korte trekk angår oppfinnelsen således bruk av med-rivende nedstrøms-klorering for metallholdige finmalte malmer, spesielt malmer som inneholder alkali- og jordalkali-verdier i større mengder enn 0,3 vektprosent (uttrykt som oksydet), som kan være de ønskede verdier eller kun forurensningsverdier som kan oppredes uten avbrudd, ved bruk av en bråkjølingssone inne i kloreringsreaktoren før utløpet fra kloreringsreaktoren. Bråkjølingssonen fryser de klebrige smeltede alkali- og jordalkaliklorider til under deres smeltepunkt, hvorved de faste kloridene fritt kan utskilles fra kloreringsreaktoren.

I en foretrukket utførelsesform bevirker innføring av en avkjølede spray av et flytende klorid, for eksempel $TiCl_4$ eller $SnCl_4$ i den med-rivende nedstrøms-kloreringsreaktor, bråkjøling av produktklorid-dampene til under smeltepunktet for alkali- og jordalkalikloridene uten å forurense produktkloridet. Bråkjølingsvæsken for kjølestrålen behøver ikke være det ønskede produktklorid selv, men er imidlertid foretrukket. Foreliggende oppfinnelse tillater bruk av enkelte malmer og noen bearbeidede malmer som man hittil har unngått, innbefattet malmer som inneholder mer enn 0,3 vektprosent alkali- eller jordalkali-oksyder, fine og moderatfine magnesiumholdige ilmenitter, fint kalkspattholdig titanslagg, fine kalkspattholdige tinnmalmer og perovskitt samt andre malmer som er vanskelige å opprede som følge av

uforholdsmessige mengder alkali- og jordalkali-verdier.

Tegninger

Figur 1 er et flytskjema som illustrerer en nedstrøms-kloreringsreaktor med en bunn-anbrakt bråkjølingsenhet eller -sone i henhold til oppfinnelsen.

Figur 1a er et forstørret vertikalsnitt av den bunn-anbrakte bråkjølingsssone vist i figur 1.

Figur 2 er et alternativt forstørret vertikalsnitt av en annen utførelsesform av den bunn-anbrakte bråkjølingsssone vist i figur 1.

Figur 3 er et tverrprofil av bråkjølingssonen etter snittlinjene 3-3 i figur 2.

Figur 4 er et alternativt forstørret vertikalsnitt av en annen utførelsesform av den bunn-anbrakte bråkjølingsssonen vist i figur 1.

Figur 5 er et tverrprofil av bråkjølingssonen etter snittlinjene 5-5 i figur 4.

Figur 6 er et alternativt forstørret vertikalsnitt av en annen utførelsesform av den bunn-anbrakte bråkjølingsssone vist i figur 1.

Figur 7 er et diagram som viser andelen av reaktorhøyden benyttet for bråkjølingssonen som funksjon av sprede-vinklene for en typisk med-rivende nedstrøms-kloreringsreaktor.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

Under henvisning til tegningene, hvor like karakterer betegner like deler, er det i sin alminnelighet vist et med-rivende nedstrøms-kloreringsanlegg 10 som omfatter en enhet 14 som inneholder en øvre kloreringssone 15 og en lavere bråkjølingsssone 16. Reaktorenheten 14 er en stålbeholder med ildfast fôring som har en ildfast dekket kuppelformet topp og skålførm bunn 24. Tilførselen 13 som kommer inn på toppen av reaktoren 14 omfatter fint faststoff dispergert i klor som oppnås ved å blande klorgasstilførselen 12 med et slagg (malm) og karbontilførselen 11. Tilførselsstrømmen 13 kommer inn på toppen av reaktor 14 og innsprøytes i den øverste del av gjennomstrømningsreaktoren 14.

Inne i reaktoren 14 sprøytes knust malm og karbon

dispergert i klogass nedover i reaksjonssonen 15 for å frembringe en nedstrøms-kloreringsprosess hvor pulverisert karbon-reduksjonsmiddel og malm rives med av en strøm av nedadstrømmende klogass. Kloreringen av oksydmaterialer i malmene går i det vesentlige til endes etter hvert som malm og karbonpartikler faller nedover gjennom reaksjonssonen 15. Den nedadrettede strøm av malm og karbon i reaksjonssonen 15 kan holdes ved en konsentrasjon på ca. $0,16 \text{ kg/m}^3$ til ca. $3,2 \text{ kg/m}^3$ og fortrinnsvis mindre enn ca. 1 kg/m^3 ved reaksjonstemperaturene. Klogass-kilden kan være klogass, jern(III)klorid-damp, et organisk klorid eller en blanding derav. FeCl_3 -damp dissosierer til FeCl_2 og Cl_2 ved temperaturer over 800°C . Klogass er å foretrekke og kan omfatte frisk eller resirkulert klor. Kloreringen og reaksjonssonen holdes vanligvis ved temperaturer over ca. 800°C , typisk ved 1000 - 1100°C eller høyere. Reaksjonsvarmen kan vanligvis opprettholdes av de eksotermiske kjemiske reaksjoner som skjer under kloreringstrinnet, hvorved tilførselen 13 av oksydholdige materialer kloreres for å gi kloreringsprodukter.

De nedadstrømmende kloreringsprodukter innbefattet alkali- og jordalkaliklorider sammen med andre metallklorider fortsetter nedover fra reaksjonssonen 15 inn i bråkjølingssonen 16 som befinner seg i bunnen av reaktoren 14. Kloridproduktpartikler som entrer bråkjølingssonen 16 avkjøles hurtig av flytende kjølevæske 17 som føres inn gjennom bunnen av reaktoren 14 og sprøytes vertikalt oppover gjennom oppadrettede dyse(r) 18. Spredevinkelen er ikke kritisk, men er helst mellom 15° og 110° og fortrinnsvis mellom 30° og 90° . Bråkjølingssonen 16 omfatter fortrinnsvis mellom ca. 10% og 30% av den totale innvendige høyde av reaktoren 14, avhengig av høyden og diameteren av reaktoren 14. Kjølemediet kan være dampformig eller helst flytende.

Klorerte produkter, innbefattet bråkjølte alkali- eller jordalkaliklorider sammen med andre klorider kommer ut fra bunnen av reaktoren 14 gjennom utløpet 19 og ledes til syklonen 20. I syklon 20 skilles faste kloridprodukter fra gassformige produkter hvor faste produkter tas ut gjennom et

bunnutløp 21 og dampformige produkter fjernes gjennom topp-utløpet 22. Gass-strømmen 22 kan kondenseres og fraskilles for å gi ønskede kloridprodukter som kan renses og omsettes videre eller eventuelt delvis resirkuleres i urensset tilstand til det flytende kjølemedium 17.

På figur 1a er det vist et forstørret vertikalsnitt av bråkjølingssonen 16 som har en dyse 18 montert til den ildfaste bunn 24 i reaktoren 14. Flytende kjølemedium føres under trykk gjennom tilførselsledningen 17 under tilstrekkelig trykk til å gi passende spredemønster og kan typisk være mellom 1,4 og 7,0 kg/cm². Det kan benyttes en enkelt eller flere dyser 18.

I figurene 2 og 3 er det vist en alternativ sideanbrakt konfigurasjon av bråkjølingssprederen som omfatter motstående horisontalt rettede dyser 118 som har et strålemønster som best ses i horisontalsnittet i figur 3. Dysene 118 tilføres væske gjennom tilførselsrørene 117 som går gjennom føringen 100 og stålveggen av den vertikale sidevegg i reaktoren 14. Spredevinkelmønsteret kan være mellom ca. 45° og 135° avhengig av dyseantallet. 4 dyser 118 montert i lik avstand er foretrukket selv om 3 dyser 118 anbrakt i samme avstand langs omkretsen i de loddrette sidevegger, er tilfredsstillende. 2 dyser 118 kan aksepteres, men er mindre fordelaktig.

På figurene 4 og 5 er det vist nok en alternativ konfigurasjon av horisontalt anbrakte dyser som omfatter en rekke øvre dyser 218 og nedre dyser 219 vertikalt forskjøvet innenfor reaktoren. Antallet av øvre dyser 218 kan variere fra 2 eller flere i kombinasjon med 2 eller flere nedre dyser 219, hvor et par øvre dyser 218 er diametralt motstående og et par av nedre dyser 219 likeledes er diametralt motstående. Det øvre par 218 kan roteres 90° horisontalt for å gi innoverrettede dyser i hver kvadrant. Som vist i figur 5, hvor bare én kvadrant er illustrert, kan flere øvre og nedre dyser 218, 219 monteres langs den ildfaste sidevegg 100. Spredevinklene kan reguleres innenfor et bredt område for å tilpasse og optimalisere spredemønsteret i avhengighet av antallet av dyser 218, 219.

I figur 6 er det vist nok en alternativ konfigurasjon av kjøledyser som omfatter nedadrettede dyser 318 innrettet for kryss-sprøyting som vist. På lignende måte kan det benyttes oppadrettede sprøyter. I begge disse konfigurasjoner omfatter dysene minst to, fortrinnsvis minst tre og helst fire eller flere dyser 318 som fortrinnsvis er anbrakt i lik avstand langs den indre omkrets av reaktoren 15. Dysene 318 er montert gjennom fôringen 100 og tilføres flytende kjølemedium under trykk gjennom rørene 17.

Figur 7 viser området av egnede spredevinkler som funksjon av høyden av spredesonen for de bunnmonterte sprededysene 18 som er vist i figurene 1 og 1a. Høyden av kjølesonen er avhengig av spredevinkelen.

Mer detaljert, vil en typisk fordelaktig med-rivende gjennomstrømnings-kloreringsreaktor (entrained-flow chlorinator = EFC) for kommersiell drift ha en indre diameter (ID) på mer enn 1,2 meter og et forhold mellom innvendig høyde (IH) og innvendig diameter (IH/ID) på 8/1. Andre IH/ID-verdier er selvsagt også anvendelige. En typisk EFC for storskala-produksjon vil ha en ID på ca. 2 meter og en IH på ca. 20 meter.

Som vist i figurene 1a, 2-6, kan det velges flere brukbare konfigurasjoner for kjølemediespredningen i kjølesonen i EFC-bunnen. Spredevinkelen vist i Fig. 1a er 60° men andre spredevinkler kan også benyttes. Fire dyser er vist i figur 3, men en enkelt dyse ville være tilstrekkelig selv om den ville være mindre effektiv. Et fullt kjeglespredningsmønster er foretrukket. Flere dyser anbrakt som vist i figur 4 kan benyttes i ett, to eller flere horisontale nivåer.

Den foretrukne kjølesonekonfigurasjon er illustrert i figur 1a, hvor kjølestrålen er rettet oppover mot den nedgående strøm av varme gasser som forlater kloreringssonen. Det kan benyttes en enkelt dyse eller flere dyser samlet nær midten av reaktorbunnen. I denne konfigurasjon vil høyden av kjølesonen ha noe innflytelse på spredevinkelen. For eksempel ved bruk av en EFC hvor IH/ID er 8/1, er den maksimale

prosentandel av reaktorhøyden benyttet som kjølesone vist i figur 7 som en funksjon av spede vinkelen. For en EFC med en IH/ID på 8/1, vil en bunnspreder-vinkel derfor være i området 25° til 65°.

Den andel av reaktorhøyden som kjølesonen trenger avhenger for eksempel av temperaturen i kloreringssonen, massens strømningshastighet og den nedadrettede hastighet av kloreringsproduktene samt av den ønskede slutt-temperatur i utløpsstrømmen fra EFC. For de fleste anvendelser vil 10-30% av den totale innvendige høyde (IH) være passende for bråkjølingssonen.

En fordel ved bunnsprederen i figur 1a fremfor spredere langs siden i figurene 2-5, består i muligheten til å forandre kjølesonens høyde ved å endre spredningsvinkelen. Når først sidespredere er montert, er kjølesonens høyde fastlagt. Dysene i bunnen er dessuten beskyttet fra det varme, korroderende miljø i kloreringssonen.

Et kritisk krav som må oppfylles er at praktisk talt alle flytende spray-dråper må hindres i å fukte veggene i kloreringssonen eller kjølesonen. Fukting av veggene nedenfor kjølesonen er imidlertid akseptabelt. Dråpene må fordampes av de varme kloreringsproduktene før de når veggene. Ellers vil det støvaktige faststoff i gass-strømmen sammen med kondenserende eller størknende metallklorider, samles på de fuktige kalde veggene. Når reaktorveggene ikke fuktes av den fordampende kjølevæske, vil de kjølede kloreringsprodukter under typiske kloreringsbetingelser i det vesentlige ha, samme temperatur som de veggene de passerer. Dersom disse viktige betingelser overholdes, vil de kondenserende eller størknende metallklorider ikke kondensere eller størkne på veggene siden veggene ikke er kaldere enn kloreringsproduktene som passerer. Dette kritiske krav kan være vanskeligere å oppnå i praksis i reaktorer med relativt liten diameter. Generelt, vil spede vinkelen for en bunnstråle være mindre i reaktorer med liten diameter for å oppnå den tørre veggtilstand.

For å holde høyden av en kjølesone med bunnspreder på et minimum, er en vid-vinklet fullstendig kjegle-spreder ønskelig. Dette fordrer at de flytende spray-dråper fordamper

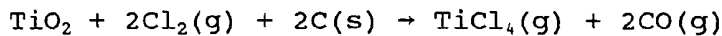
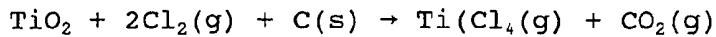
hurtig for å hindre veggfukting. Den distanse en fordampende væskedråpe vil vandre før fullstendig fordampning avhenger i stor grad av dråpestørrelsen. Små dråper er å foretrekke. Små dråper oppnås når det benyttes flere lavkapasitetsdyser i stedet for en enkelt dyse av samme type med høyere kapasitet. Dråpestørrelsen avtar dessuten med økende spredevinkel. Dessuten avtar dråpestørrelsen ved økning av trykkfallet over dysen. Det foretrekkes derfor å benytte flere dyser som drives med høyere trykk og som har et spredemønster som er så nær en hel kjegle som mulig uten å fukte veggen. Den konfigurasjon som er vist i figur 6 gjør det mulig å holde de fuktete veggene i en posisjon nedenfor den innkommende stråle og nedenfor det nivå hvor den vesentlige del av gasskjølingen skjer.

Når det gjelder kloreringsprosessen, benytter den medrivende nedstrømsklorering en reaksjonssone i et langstrakt kammer som har et utløp for de partikkelformede reaktanter og den klor-dannende gass og et utløp for titanklorider og bi-produkter som beskrevet i US-patent 4.343.775. Det partikkelformede materialet strømmer gjennom kammeret ved gassmedrivning og av tyngdekraften, som i et nedstrøms-kammer, som av letthets skyld og økonomiske årsaker er å foretrekke.

Under reaksjonsprosessen, holdes temperaturene i kloreringssonen høyere enn ca. 800°C, fortrinnsvis høyere enn ca. 1000°C. I henhold til nedstrøms-prosessen rives pulverisert porøst karbon og pulverisert oksydmateriale med i en strøm av klor eller klor-dannende gass og kommer inn i kloreringssonen hvor materialet i det vesentlige strømmer nedover. Klordannende gass kan være fosgen, COCl_2 , organiske halogenider og FeCl_3 -damp som ved temperaturer over 800°C dissosierer til FeCl_2 og Cl_2 . Kloreringstemperaturen holdes ved en temperatur fra ca. 800°C til ca. 1200°C, og reaksjonssonen er tilstrekkelig lang til at det fallende materialet av karbon og oksyd får en oppholdstid på mellom 1 og 20 sekunder, typisk 5-10 sekunder i kloreringssonen.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er spesielt egnet for klorering av titanholdige materialer. Titanholdige

materialer underkastes ofte klorering, idet dette er en hensiktsmessig og økonomisk måte for å oppnå en titankilde av høy renhet for fremstilling av titanlegeringer, titanforbindelser og spesielt titandioksyd-pigmenter. Innen fagområdet er det beskrevet flere fremgangsmåter for klorering av titanholdig materiale. I henhold til disse omsettes et titanholdig råmateriale så som rutil- eller ilmenitt-malm med et klorid-dannende materiale og en karbonreduktor ved høyere temperatur etter følgende ligninger:



Konvensjonelle kloreringsreaksjoner utføres vanligvis ved ca. 1000°C, men kan utføres ved en hvilken som helst temperatur i området fra ca. 800°C til ca. 2000°C ved bruk av forskjellige konvensjonelle karbonreduksjonsmidler og klorkilder. I overensstemmelse med oppfinnelsen kan den med-rivende klorering av oksydmaterialer, spesielt titanholdige materialer og andre oksydmalmer, kombineres med bråkjølingssonen i henhold til oppfinnelsen for å unngå prosessavbrudd av uønskede væskedannende alkali- eller jordalkalimaterialer som forårsaker uønsket sammenklebing eller "liquid flooding".

Eksempel 1

Klorering av titanslagg

En med-rivende nedstrøms-kloreringsreaktor med en bunn-anbrakt kjølesone med kapasitet for klorering av 47.000 tonn/år slagg er vist skjematisk i fig. 1 og 1a. Slagget inneholdt følgende:

80 vektprosent	TiO ₂
10	FeO
1,1	CaO
5,5	MgO
Resten	hovedsakelig SiO ₂ + Al ₂ O ₃

Slagget ble malt sammen med brunkull med følgende sammensetning:

91,9 vektprosent	karbon
0,9	hydrogen
0,27	svovel
0,41	CaO
0,51	MgO
0,14	Na ₂ O
0,47	Fe ₂ O ₃
0,51	SiO ₂

En blanding inneholdende 30 vektprosent kull og 70 vektprosent slagg ble malt på kulemølle inntil ca. 50 vektprosent passerte en 325 mesh sikt (45 mikrometer åpninger).

I overensstemmelse med figur 1, innføres 131 kg/min. slagg og 57 kg/min. kull gjennom rør 11. Gjennom rør 12 føres inn 80 m³/min. (basert på 1 atmosfære absolutt trykk og 23°C) recyklert gass fra en TiCl₄-brenner som fremstiller TiO₂-pigment, sammen med 15 m³/min. make-up Cl₂. Gassblandingen har følgende sammensetning:

73,7 volumprosent	Cl ₂
16,8	N ₂
5,2	O ₂
2,5	CO ₂
1,8	HCl

Fingodset dispergeres i den Cl₂-holdige gass-strøm i rør 13 og dispersjonen blåses inn på toppen av kloreringsreaktoren 14 som er en stålbeholder med ildfast fôring og med en ID på 2,3 meter og en IH på 18 meter. De ildfaste veggene har en tykkelse på 70 cm, og den kuppelformede topp og skålførmede bunn er dekket med ildfast materiale.

Kloreringsreaksjonen skjer i sone 15, som av den eksoterme reaksjon holdes ved ca. 1050°C. Kloreringsproduktene med innhold av flytende CaCl₂ og MgCl₂ forlater sone 15 og kommer over i sone 16 hvor de umiddelbart bråkjøles ved å pumpe 550 liter/min. urensset flytende TiCl₄ gjennom dysen 18 via røret 17. Spredevinkelen ved dyseutløpet er ca. 50°. Kjølersonen 16 fordrer ca. 18% av reaktorens totale innvendige høyde.

Kloreringsproduktene som forlater sone 16 ved 200°C ledes gjennom rør 19 til syklonen 20 hvor følgende mengder av faststoff, angitt i kg/min, adskilles fra gass-strømmen gjennom rør 21.

21	FeCl ₂
2,4	CaCl ₂
14	MgCl ₂
12	slagg
28	kull

(Overskudd av slagg og kull benyttes for å sikre fullstendig omsetning av Cl₂).

Gass-strømmen som forlater syklonen gjennom rør 22 inneholder følgende:

215	kg/min	nyfremtillet TiCl ₄
800	kg/min.	spray-fordampet TiCl ₄
27	m ³ /min.	CO ₂
26	m ³ /min.	CO
16	m ³ /min.	N ₂
9	m ³ /min.	HCl

Gass-strømmen 22 føres til konvensjonelt behandlingsutstyr hvor ca. 155 gpm TiCl₄ kondenseres og adskilles fra de øvrige gassene. HCl gjenvinnes fra den øvrige gass i en gass-vasker ved bruk av en HCl-H₂O-vaskevæske.

Av det kondenserte TiCl₄ renses 32,8 gpm. for oksydasjon for å gi 90 kg/min. TiO₂-pigment og 55 m³/min. Cl₂ som returneres til kloreringsreaktoren. De øvrige 122 gpm. kondensert TiCl₄ returneres i urensert tilstand til sprededysen 18.

Eksempel 2

Klorering av en fattig tinnmalm

Den samme kloreringsreaktor som i foregående eksempel ble benyttet for klorering av en fattig tinnmalm fra Cornwall,

U.K. Malmanalyse:

17%	SnO ₂
31%	SiO ₂

21,8%	Fe ₂ O ₃
9,75%	Al ₂ O ₃
4,7%	S
1,7%	TiO ₂
1,6%	CaO
2,2%	MgO
0,6%	WO ₃
1%	Zn, K, MnO
9%	fuktighet

Malmen besto av fingods med gjennomsnittsdiameter på ca. 40 mikrometer.

Malmen ble røstet ved 900°C for å fjerne mest mulig fuktighet og svovel, ved hvilken temperatur malmen sintrer. Den ble avkjølt og malt med kullet i forholdet 30% vekt/vekt kull, 70% vekt/vekt malm, til samme størrelse som i foregående eksempel.

Blandingen av malm og kull ble ført inn med en hastighet på 529 kg/min. i reaktoren gjennom rør 11. Gjennom rør 12 ble det innført 80 m³/min. (basert på 1 atmosfære absolutt trykk og 23°C) av en 90% Cl₂ og 10% N₂-blanding som i det vesentlige var ren Cl₂ fra fordampet flytende Cl₂ pluss tilfeldige nitrogenspylinger. De to gass-strømmene kommer inn i reaktoren 14 via røret 13. Oksygen benyttes etter behov for å kontrollere varmefrigjøringen i 14.

Fremgangsmåten fra foregående eksempel ble fulgt bortsett fra at den innsprøytede kjølevæske i dette tilfelle var rå SnCl₄ og de aktuelle mengder var 120-130 gpm.

Syklon 20 fjerner følgende faststoffer:

10 kg/min.	overskudd av malm
26 kg/min.	overskudd av kull
134 kg/min.	SiO ₂
40 kg/min.	Al ₂ O ₃
147 kg/min.	FeCl ₂
13 kg/min.	CaCl ₂
22 kg/min.	MgCl ₂
2 kg/min.	WOCl ₃ , MnCl ₂ og andre klorid-forurensninger.

Gass-strømmen som forlater syklonen via rør 22

inneholder:

121	kg/min. nyprodusert SnCl_4
1058	kg/min. spray-fordampet SnCl_4
12	kg/min. SiCl_4
17	kg/min. TiCl_4
4,8	kg/min. AlCl_3
2,7	kg/min. WOCl_3 , MnCl_2 og andre klorid-

forurensninger.

8	$\text{m}^3/\text{min. N}_2$
105	$\text{m}^3/\text{min. karbonoksyder}$
2,5	$\text{m}^3/\text{min. HCl}$

SnCl_4 kondenseres, 120-130 gpm resirkuleres for spray-kjøling og resten destilleres for utvinning av ren SnCl_4 .

De uønskede klorider og gasser som unnslipper kjøleren føres til en HCl-scrubber hvor de gjenvinnes som HCl.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for klorering av metallholdige malmer som inneholder oksydmaterialer, innbefattet alkali- eller jordalkalimaterialer, særlig mer enn 0,3 vektprosent alkalimetalloksyd eller jordalkalioksyder,

k a r a k t e r i s e r t v e d :

- a) anvendelse av en nedstrøms-kloreringsreaktor (14) med en øvre kloreringssone (15) og en nedre bråkjølingssone (16);
- b) innføring i kloreringsreaktoren av en nedadgående rå-materialstrøm som omfatter metalloksydmaterialer, karbonmaterialer og en klorgasskilde;
- c) klorering av metalloksydmaterialene i kloreringssonen i kloreringsreaktoren i nærvær av karbon ved temperaturer høyere enn 800°C for i det vesentlige å klorere metalloksydmaterialene, innbefattet alkali- eller jordalkalimaterialene for produksjon av nedadstrømmende klorerte produkter, innbefattet alkali- eller jordalkali-klorider;
- d) bråkjøling av de nedadstrømmende klorerte produkter i den lavereliggende bråkjølingssone med et kjølefluidum som sprøytes inn i de nedadstrømmende klorerte produkter for å frembringe avkjølte kloreringsprodukter, innbefattet faste alkali- eller jordalkaliklorider; idet klorerte produkter som entrer bråkjølingssonen, avkjøles av en flytende kjølespray i bråkjølingssonen, hvorunder den flytende kjølespray fordamper ved kontakt med de klorerte produkter, før de rekker veggene i bråkjølingssonen, for å hindre at de klorerte produktene samles på de nevnte vegger, og
- e) fjerning av de faste alkali- og jordalkalikloridene fra de klorerte produktene.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at kjølefluidumet er en væske.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at kjølefluidumet er i

dampform.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at malmen kloreres med en klordannende gass valgt fra fosgen, et organisk halogenid, en FeCl_3 -damp eller klor.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at malmen kløreres med FeCl_3 -damp som ved temperaturer over 800°C dissosierer til FeCl_2 og Cl_2 .
6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at de avkjølte klorerte produkter innbefatter gassformige klorerte produkter og at en del av de gassformige klorerte produkter resirkuleres som kjølefluidum til bråkjølingstrinnet.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at bråkjølingen skjer ved en oppadrettet spray av kjølefluidum.
8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, karakterisert ved at den oppadrettede spray omfatter flere stråler.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de oppadrettede stråler
kommer fra spredeanordninger montert på reaktorens sidevegg.

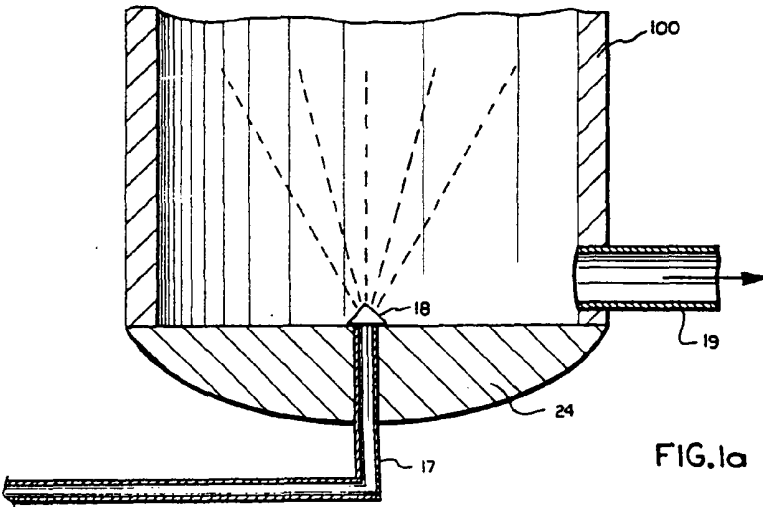
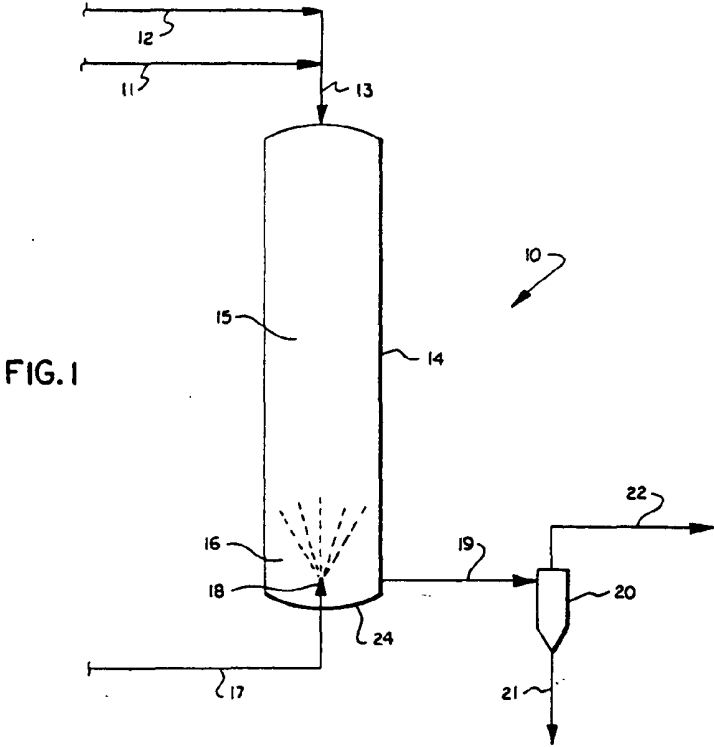
10. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bråkjølingen skjer ved
siderettet besprutning av kjølefluidum.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bråkjølingen skjer ved
horisontalt anbragte spredere for kjølefluidum.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bråkjølingen skjer ved
horisontalt anbragte spredere i to nivåer.

13. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at praktisk talt intet av
kjølefluidumet fukter reaktorveggene.

14. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at praktisk talt intet av
alkali- eller jordalkalikloridene kondenserer på reaktorens
sidevegger.



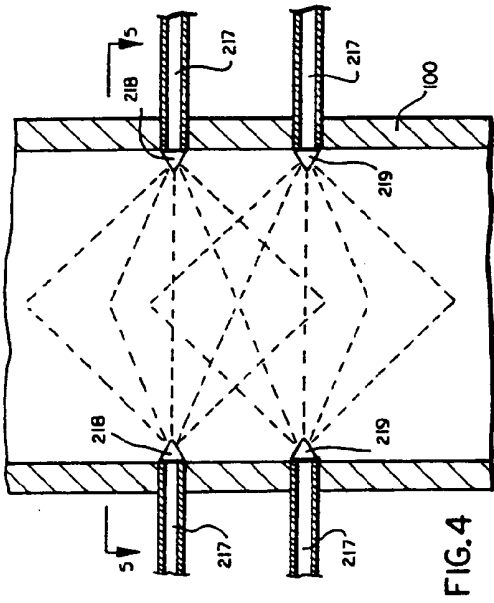


FIG. 4

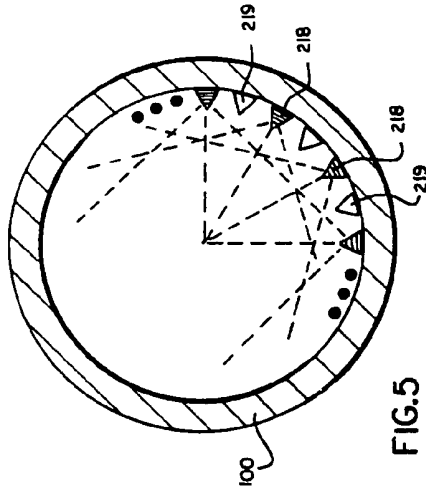


FIG. 5

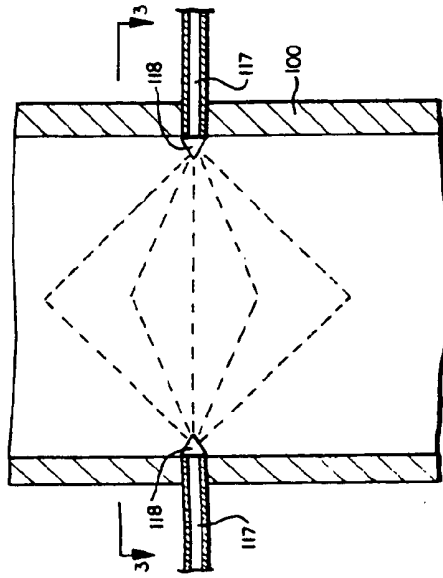


FIG. 2

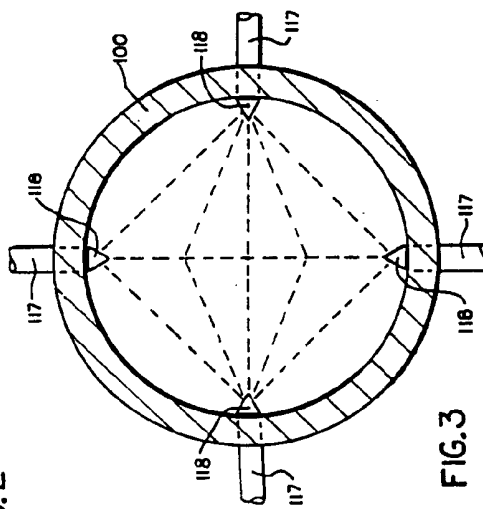


FIG. 3

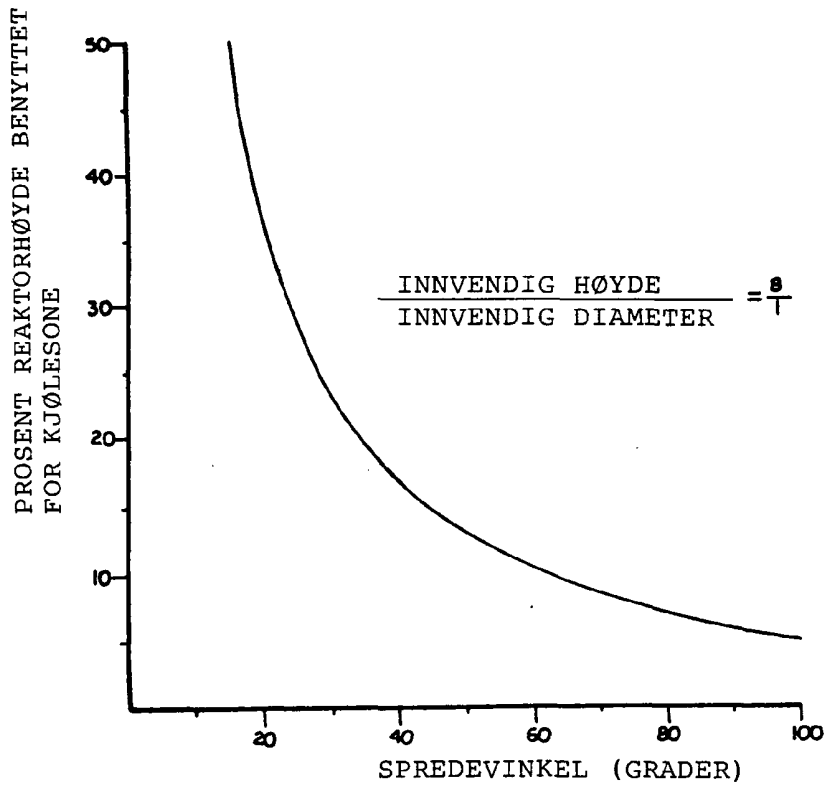
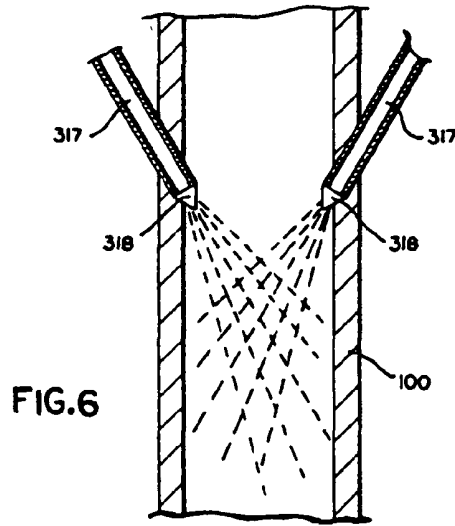


FIG. 7