

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90 954

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C22b 5/10

Zgłoszono: 31.01.74 (P. 168466)

Int. Cl². C22B 5/10

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.75

CZYTELNIA

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

Urząd Patentowy
PRL

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Granges Aktiebolag, Sztokholm (Szwecja)

Sposób ciągłego prowadzenia procesów endotermicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągłego prowadzenia procesów w których pochłaniane jest ciepło, zwłaszcza endotermicznych reakcji redukcji metalurgicznych. Wynalazek umożliwia ciągłe prowadzenie endotermicznych reakcji redukcji, przykładowo między stałymi składnikami redukującymi zawierającymi węgiel i stałymi tlenkami, których prowadzenie w sposób ciągły napotykało na duże trudności.

Sposób ten z łatwością daje się przystosować do przemysłowego wykorzystania w procesie segregacji rud miedzi i niklu, za pomocą którego związki miedzi i niklu redukuje się, bez wytapiania ich z rud tlenkowych, do postaci cząstek metalicznych takiej wielkości, że można je następnie oddzielić od skały płonnej za pomocą flotacji lub w przypadku niklu również przez rozdział magnetyczny. Sposób według wynalazku stanowi ulepszenie w omawianym procesie na etapie redukcji i jest szczególnie przydatny dla garnierytowej rudy niklowej.

W trakcie badań laboratoryjnych stwierdzono, że proces segregacji może być zastosowany do wydzielania niklu z rud tlenkowych. Badania te potwierdziły to, że mieszając tlenkowe rudy niklowe z $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i koksem w dokładnie zdyspergowanej postaci, a następnie ogrzewając mieszaninę w atmosferze azotu do około 1000°C i utrzymując ją w tej temperaturze przez odpowiedni okres czasu doprowadza się mieszaninę do tego, że nikiel i mała ilość żelaza wydzielają się w postaci cząstek, które mogą być następnie oddzielone od skały płonnej przez flotację lub za pomocą magnezów.

Nie opracowano jednakże sposobu, który mógłby być zastosowany na skalę przemysłową. Jedną z trudności napotykaną w przemysłowym stosowaniu procesu rozdzielania polega na utrzymaniu odpowiedniej atmosfery w naczyniu, w którym prowadzi się reakcję. Proces przebiega najlepiej, gdy w skład atmosfery w naczyniu wchodzi tylko gazy wytworzone w samym procesie.

Zagadnienie wprowadzenia tzw. procesu segregacji na skalę przemysłową zostało rozwiązane w procesie TORCO przeznaczonym do segregacji rudy miedzi. Polega on na tym, że najpierw rudę redukuje się wstępnie

ogrzewając do wystarczająco wysokiej temperatury i wprowadza następnie bez dalszego doprowadzania ciepła razem z reagentami do specjalnego pieca, w którym ma miejsce proces. Proces ten nie nadaje się do wykorzystania dla rud niklu, gdyż wymagałby wstępnego ogrzania rudy do temperatury 1200–1300°C. Jednakże, jak stwierdzono wstępne ogrzewanie rudy do temperatury powyżej 900°C obniża uzysk niklu przy rozdzielaniu, ponieważ uzysk maleje wraz ze wzrostem temperatury wstępnego nagrzewania w temperaturze powyżej 900°C. Niezależnie od powyższego nie istnieje w ogóle możliwość wstępnego ogrzewania rudy garnierytowej do temperatury 1200–1300°C, ponieważ ruda ulega wyraźnemu spiekaniu, gdy tylko temperatura przekroczy 1150°C.

Celem wynalazku było przystosowanie procesu segregacji do rud niklu na skalę przemysłową, przez opracowanie sposobu prowadzenia redukcji w warunkach optymalnych, zwłaszcza w odniesieniu do atmosfery pieca, umożliwiając w tym samym czasie rozdrobnienie rudy do cząstek o bardzo drobnych wielkościach. To rozdrobnienie rudy jest niezbędne dla umożliwienia oddzielania żelazoniklowych cząstek od skały płonnej środkami mechanicznymi.

Według wynalazku endotermiczne reakcje redukcji metalurgicznych prowadzi się w izolowanym cieplnie naczyniu reakcyjnym zwanym piecem mechanicznym, obracającym z prędkością niższą od prędkości przy której zanika ruch wsadu względem ściany pieca w miejscu najbliższym tej ścianki. Składniki biorące udział w reakcji są stale wprowadzane do pieca w temperaturze otoczenia lub w stanie wstępnie ogrzanym, a otrzymane produkty reakcji wyładowywane są w sposób ciągły, przy czym załadunek surowców i wyładunek produktów reakcji prowadzi się w taki sposób, aby zapobiec wprowadzaniu powietrza do przestrzeni pieca. Ciepło potrzebne na ogrzanie wsadu pieca do temperatury niezbędnej do prowadzenia procesu dostarcza się jedynie przez obracanie pieca.

Jak podano powyżej sposób według wynalazku realizuje się w odpowiednim piecu. W piecu tym komora i głowice mają sztywną powłokę wewnątrz której znajduje się warstwa izolująca cieplnie, pokryta wykładziną żaroodporną, odporną na ścieranie i korozję powodowaną przez gazy reakcyjne, przy czym otwory do ładowania i wyładowywania wsadu mają uszczelnienie dla uniemożliwienia przenikania powietrza do komory pieca.

Jeśli w procesie rozdzielania rudy niklowej wprowadzi się do obracanego mechanicznie pieca rudę kalcynowaną w temperaturze 700–900°C bez ochładzania, łącznie z koniecznymi reagentami, zużycie energii wynosi 200–300 kWh na 1 tonę kalcynowanej rudy. Stanowi to połowę ilości energii potrzebnej do stopienia gorącej kalcynowanej rudy w piecu elektrycznym i wyprodukowania żelazoniklu w procesie stosowanym obecnie powszechnie przy przerobie rud garnierytowych.

Przykład. Sposób według wynalazku można realizować w urządzeniach uwidocznionych na załączonych rysunkach. Fig. 1 przedstawia piec, w którym wsad jest dostarczany po uprzednim wstępnym podgrzaniu i ewentualnie kalcynowany w innym piecu, fig. 2 podobny piec, w którym materiał opuszczający piec mechaniczny jest chłodzony powietrzem w rekuperacyjnym wymienniku ciepła, a uzyskane w ten sposób wstępnie ogrzane powietrze wykorzystuje się następnie do spalania w piecu pierwszym, fig. 3 – piec w którym materiał dostarczony polega przeróbce bez wstępnego podgrzewania, fig. 4 – piec w którym materiał wyładowywany chłodzi się za pomocą wymienników ciepła, a powietrze podgrzane służy do zasilania wymiennika ciepła po stronie ładowania i podgrzewania materiału ładowanego do pieca.

Wszystkie figury pokazują jeden i ten sam piec mechaniczny, który jest wyposażony w różne pomocnicze urządzenia do realizacji sposobu według wynalazku. Części wspólne na różnych figurach oznaczone są tymi samymi liczbami.

Piec ma postać prostego cylindra 1 o poziomej osi 2 i lekko stożkowych głowicach 3. Piec wypełnia się nieco mniej niż do połowy rudą i środkami rozdrabniającymi 4. Wsad nagrzewa się na skutek obracania się pieca dookoła jego osi poziomej.

Ściany pieca składają się z powłoki stalowej 5, wyłożonej izolującą cieplną warstwą 6. Wewnątrz warstwy 6 izolującej cieplnie znajduje się żaroodporna wykładzina 7. Wykładzina żaroodporna 7 ma dobrą odporność na ścieranie mechaniczne oraz na inne warunki panujące wewnątrz pieca. Wykładzina żaroodporna 7 wykonana jest na przykład z lanego tlenku glinu lub węgla krzemu. Każde zakończenie pieca ma umieszczony centralnie czop, w którym jest wykonany centralny otwór 8, 9. Otwór 8 posiada nieco większą średnicę niż otwór 9. Piec jest w pozostałej części całkowicie uszczelniony. Materiały używane w reakcji są dostarczane przez otwór 9, a produkty reakcji są wyładowywane przez otwór 8. Gdy jednym ze składników reakcji jest gaz, może okazać się korzystne w pewnych okolicznościach wprowadzanie go przez otwór 8, a wyprowadzanie przez otwór 9. W ten sposób wchodzący gaz razem z gazem wytwarzanym w piecu będzie przepływał w przeciwnym kierunku do materiałów stałych. Nawet wtedy gdy nie dostarcza się do pieca reagentów gazowych, może być korzystne wyprowadzanie wytwarzających się gazów przez otwór 9.

Materiały stałe z zasobnika 11, w którym jest magazynowana mieszanina wsadu, dostarcza się do wnętrza pieca za pomocą przenośnika śrubowego 10.

Na fig. 1 i 2 przedstawiono piec dostosowany do obróbki sposobem według wynalazku garnierytowych rud niklowych, które poza zawartością co najmniej 20% wody w postaci wilgoci powierzchniowej zawierają również co najmniej 10% wody związanej chemicznie. Tę wilgoć usuwa się przez kalcynowanie rudy, korzystnie po częściowym wysuszeniu, przesianiu i wstępnym rozdrobnieniu. Materiał w stanie ogrzanym do temperatury 700–900°C przenosi się do pieca razem z koniecznymi reagentami.

Piec ma podgrzewacz 12 gdzie ruda jest wstępnie ogrzana i z którego spada do zasobnika 11. Podgrzewacz 12 jest zasilany gorącym powietrzem z przewodu 38 za pomocą wentylatora 34. Przenośnik śrubowy 10 może korzystnie być zaopatrzony w wał chłodzony wodą. Inne składniki takie, jak węgiel i chlorek wapnia, stosowane w procesie segregacji niklu, dodaje się korzystnie po podgrzaniu rudy i dostarczane są do zasobnika 11 z oddzielnego zasobnika 13.

Na fig. 3 przedstawiono piec do którego doprowadza się składnik płynny. Piec ma przewód 40 przechodzący przez wydrążony wał 41 przenośnika śrubowego. Płyn pompuje się ze zbiornika 43 za pomocą pompy 42. Przewód 40 jest uszczelniony względem wału za pomocą dławicy 44. Wprowadzenie składnika gazowego lub wyprowadzenie gazów wytworzonych w procesie, przez otwór 9 może być przeprowadzone w zasadzie w ten sam sposób, jak doprowadzanie składnika w stanie płynnym, na przykład poprzez wydrążony wał 41 przenośnika śrubowego.

Materiał stały dostarcza się do zasobnika 11 za pomocą przenośnika taśmowego 45. Poziom materiał w zasobniku 11 wskazywany jest przez czujniki poziome 14, na przykład czujniki typu opartego na promieniowaniu gamma.

Piec podparty jest na łożyskach hydrostatycznych 15 przy czopach wlotowym i wylotowym. Czopy łożyskowe tak, jak pozostała część pieca są zaopatrzone w warstwę izolującą cieplnie oraz wykładzinę z materiału żaroodpornego i odpornego na ścieranie. Łożyska 15 są chłodzone obiegowo olejem podtrzymującym czopy. W celu ułatwienia transportu materiału poprzez czopy wlotowy i wylotowy, wewnątrz wykładziny może być wykonane w postaci gwintu 16.

Otwór czopa wylotowego jest umieszczony bezpośrednio w zasobniku 19. Zasobnik 19 jest całkowicie uszczelniony, za wyjątkiem wylotu 37 gazu. Do wylotu 37 gazów odlotowych podłączone jest urządzenie oczyszczające gazy odlotowe wraz z kolektorem 31. Poziom materiał jest sygnalizowany i sterowany za pomocą czujników 20, na przykład typu opartego na promieniowaniu gamma. Wyładowanie zasobnika może być przeprowadzane przez podajnik 21' typu komorowego lub śrubowego. W tych przypadkach, kiedy zależy na ochronie gorącego materiału przed utlenianiem, wskazane jest aby materiał opadał do rynny zsypanej 22 (fig. 4). Spadający materiał napotyka szeroki strumień wody 23 skierowany w kierunku rynny zsypanej. Ilość zużywanej wody reguluje się tak, aby nastąpiło gwałtowne ochłodzenie materiału do temperatury poniżej 100°C bez tworzenia nadmiernych ilości pary. Strona zewnętrzna zasobnika 19, wał i obudowa podajnika śrubowego 21 mogą być chłodzone wodą.

Objętość gazów wylotowych z pieca jest w zasadzie mała. Jednak zasobnik 19 wyładowywanego z pieca materiału może być wyposażony w komorę pyłową 36, w której osiada większa część pyłu towarzyszącego gazom. W przypadku, gdy gazy piecowe są wydzielane przez otwór 9, umieszcza się w nim również odpowiednie wyposażenie.

W piecu pokazanym na fig. 2 i 4 materiał jest chłodzony pośrednio przed osiągnięciem zasobnika, a ciepło w ten sposób otrzymane jest wykorzystywane do podgrzewania powietrza do spalania, do wstępnego nagrzewania pieca lub do wstępnego nagrzewania materiału dostarczanego do pieca. Zarówno chłodzenie jak i wstępne nagrzewanie przeprowadzane jest za pomocą bębnow zawierających wewnętrzne powłoki 24 i zewnętrzne powłoki 25 z materiału żaroodpornego. Powłoki 24 wewnętrzne są dołączane do czopów wlotowego i wylotowego za pomocą kołnierza 26. Wewnętrzne powłoki 24 mają wewnętrzny gwint 27, który transportuje materiał podczas obrotowego bębna. W przestrzeni między współśrodkowymi powłokami 24 i 25 bębna znajdują się stalowe śrubowe żeberka 28, których krótsze strony są sztywno połączone z powłokami 24, 25 lub przynajmniej tworzą uszczelnienie z powierzchnią powłoki. Stalowy pierścień 29 jest umieszczony blisko zakończenia zewnętrznej powłoki 25 bębna dalej od pieca. Pierścień stalowy 29 jest podtrzymywany przez wałki 30. Zewnętrzna powłoka 25 jest nieco krótsza od powłoki wewnętrznej 24. Nieruchoma, wykonana w postaci spirali obudowa 33 tworzy uszczelnienie z kołnierzami 26 i 32 na końcu wlotowym bębna chłodzącego oraz na obu końcach wlotowych i wylotowych bębna podgrzewającego (fig. 4). Obudowa 33 może być dołączona do wentylatora 34, który przepycha podgrzane powietrze przez przewód 38' do podgrzewacza 12, gdzie jest zużywane jako powietrze do spalania (fig. 2).

Piec przedstawiony na fig. 4 ma dwie obudowy 33 po stronie wlotowej i wylotowej bębna połączone za pomocą przewodu 38''. Obudowa końca wlotowego bębna jest dołączona do wentylatora 39. Wentylator 39

zasysa powietrze z końca wylotowego bębna chłodzącego poprzez śrubową przestrzeń utworzoną przez stalowe żebro 28 i dwie powłoki 24, 25. Powietrze wstępnie ogrzane jest tłoczone przez przewód 38" i przez bęben do podgrzewania i jest chłodzone zanim przejdzie do wentylatora 39.

Na końcach wlotowym i wylotowym pieca znajduje się uszczelnienie 35, które zapobiega dostawaniu się powietrza do pieca oraz zetknięcia się go z gorącymi produktami reakcji. Materiał w zasobnikach 11, 19 na obu końcach pieca jest utrzymywany powyżej z góry określonego poziomu, co zapobiega wydostawaniu się gazów wylotowych i dostawaniu się powietrza do pieca przez podajniki 10, 21. Gaz wytwarzający się w piecu jest odprowadzany przez wylot gazowy, w którym ciśnienie jest utrzymywane na poziomie ciśnienia w piecu redukcyjnym i otaczającej atmosfery.

Piec może być napędzany różnymi sposobami. Jeden ze sposobów, korzystny pod względem technicznym i ekonomicznym, polega na napędzaniu za pomocą jednego, a w przypadku większych mocy, dwóch pierścieni zębatach, umieszczonych na głowicach wsadowej i/lub wyładowczej na tym samym kołnierzu, który łączy głowicę z powłoką. Napęd pierścieni zębatach odbywa się w znany sposób za pomocą wałka zębatego, zębatego koła redukcyjnego lub silnika.

Zamiast zakładania pierścienia zębatego na głowicach, można go założyć na czopach łożyskowych poza łożyskami. Przy takich rozwiązaniach średnica pierścienia zębatego nie wpływa ograniczająco na średnicę pieca.

Całkowicie odmienny sposób napędzania polega na napędzaniu pieca bezpośrednio za pomocą synchronicznego silnika elektrycznego o niskiej częstotliwości, którego stojan 17 obejmuje powłokę pieca, a wirnik 18 jest przytwierdzony do powłoki (fig. 1, 2, 3 i 4). Możliwe jest również przymocowanie silnika do czopa pieca. Bezpośredni napęd jest szczególnie korzystny przy bardzo dużych mocach. Ma to jeszcze i tę zaletę, że może być zmieniana szybkość obracania. Regulując szybkość obracania, można regulować ilość energii na tonę materiału przechodzącego przez piec przy stałym wsadzie. Jest to niemożliwe przy uprzednio opisanym sposobie napędu, chyba że są zastosowane specjalne silniki napędowe.

W celu umożliwienia chłodzenia pieca podczas konserwacji i przeglądów, konieczne jest zapewnienie napędzania pieca z małą prędkością w granicach od jednej dziesiątej do jednej setnej szybkości normalnej. Jeżeli piec jest zasilany normalnymi ilościami materiału nie ogrzanego wstępnie, piec ochłodzi się bardzo szybko. Zmniejszenie prędkości można osiągnąć znanyymi sposobami dla dowolnego rodzaju stosowanego napędu.

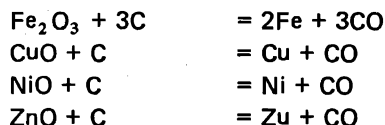
Piec obraca się z szybkością niższą od tak zwanej szybkości krytycznej, powyżej której wsad znajdujący się najbliżej ścian przestaje przemieszczać się względem ściany.

Przy szybkościach niższych od szybkości krytycznej wsad będzie poruszany energicznie na skutek obracania się pieca. Przez dobranie dla pieca wystarczająco dużej długości i średnicy oraz przez zabezpieczenie ścian pieca, można wytwarzać ciepło konieczne do prowadzenia procesu wyłącznie przez przemieszczanie mieszaniny reakcyjnej wewnątrz pieca. Równocześnie działanie obracającego się pieca zapewnia skuteczne wymieszanie i mechaniczne rozdrobnienie (sproszkowanie) wsadu. Obydwa te czynniki sprzyjają postępowi reakcji chemicznej.

Mając na uwadze to, że gęstość mieszaniny reakcyjnej jest z zasady niska, często jest wskazane wprowadzenie do wsadu pieca pewnej ilości obcych środków rozdrabniających. Muszą one być odporne na działanie atmosfery we wnętrzu pieca, oraz powinny być wykonane z materiału możliwie ciężkiego, gdyż zużycie mocy przez piec i wskutek tego wytworzenie ciepła we wsadzie wzrasta z gęstością wsadu. Zużycie mocy wzrasta z ilością zastosowanego środka rozdrabniającego aż do punktu, w którym piec jest wypełniony środkiem rozdrabniającym do 50% jego pojemności. Ponieważ czas przetrzymywania mieszaniny reakcyjnej w piecu obniża się w miarę wzrostu ilości środka rozdrabniającego, a zmniejszenie czasu przetrzymywania w piecu może mieć ujemny wpływ na reakcję, najlepiej jest zwykle stosować wsad ze środkiem rozdrabniającym poniżej 50% pojemności pieca. Nawet względnie mała ilość ciężkiego środka rozdrabniającego zwiększa znacznie moc znamionową pieca, gdyż moc znamionowa wzrasta proporcjonalnie do iloczynu ciężaru wsadu i odległości między osią obrotu pieca i środkiem ciężkości wsadu, a ciężkie środki rozdrabniające wykazują tendencję do zajmowania miejsca odległego od osi obrotu. Odpowiednim środkiem rozdrabniającym dla procesu rozdzielania niklu jest ferronikiel wytwarzany np. przez stopienie i odlanie proszku ferroniklowego otrzymanego w procesie segregacji, gdyż jest on trwały w atmosferze korozyjnej panującej wewnątrz pieca. Innym materiałem nadającym się do użycia w postaci środka rozdrabniającego jest tlenek aluminium. Jeżeli stosuje się środek rozdrabniający, korzystne jest wstępne rozdrobnienie rudy tak, jak to tylko jest możliwe, gdyż będzie można stosować mniejszą ilość środka rozdrabniającego, co wpłynie na mniejsze zużycie wykładziny pieca.

Sposób według wynalazku chociaż został opisany w związku z procesem oddzielania niklu, nie jest ograniczany tylko do tego procesu. Może on być również korzystnie stosowany do przeprowadzania innych reakcji.

Przykładami takich reakcji są:

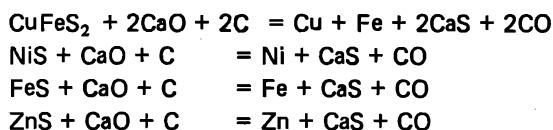


Reakcje według wzorów (1), (2) i (3) zachodzą w temperaturach, przy których nie następuje normalnie topnienie wsadu. W reakcji (4) cynk jest wydalany w postaci gazowej w znany sposób, chociaż nie ma potrzeby topnienia wsadu również i w tym przypadku.

Sposób według wynalazku umożliwia również redukcję większej części zawartości żelaza w magnetycie z zielaziakiem tytanowym i w ilmenicie do postaci proszku magnetycznego, który może być następnie oddzielony magnetycznie. Niemagnetyczna pozostałość może być użyta do wytwarzania tlenku tytanu, i ewentualnie nawet tlenku wanadu w sposób bardziej ekonomiczny niż przy użyciu materiału pierwotnego. Pewne dodatki, jak boraks, węglan sodu, fluoryt, fosfor i siarka mogą wywierać dodatni wpływ na otrzymywanie cząstek żelaza o dostatecznej wielkości.

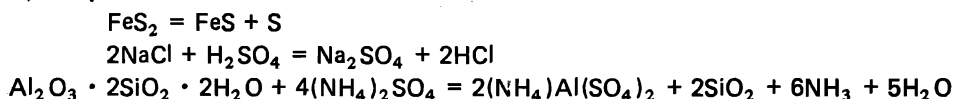
Poza tym sposób według wynalazku zapewnia rozwiązanie jednego z najbardziej poważnych problemów zanieczyszczenia atmosfery, gdyż umożliwia wydzielanie miedzi, niklu, cynku, żelaza i innych metali bezpośrednio z ich koncentratów siarczkowych, wiążąc równocześnie siarkę w siarczki wapnia.

Przykładami takich reakcji są:



CaS może być następnie zużyty razem z NaCl, wodą i powietrzem do wytwarzania Na_2CO_3 , S i CaCl_2 sposobem opisanym w U.S. Bureau of Mines Report of Investigation 6928.

Przykładami innych reakcji, których przeprowadzanie sposobem według wynalazku może zapewnić korzyści są:



W reakcjach (9) do (11) jest ważne, aby można było zbierać produkty gazowe w stanie czystym i w możliwie stężonej postaci. Okazało się, że jest to niemożliwe przy obecnie powszechnie stosowanych konstrukcjach pieców, ale może być dokonywane za pomocą pieca stosowanego w sposobie według wynalazku.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób ciągłego prowadzenia procesów, w których pochłaniane jest ciepło, a zwłaszcza endotermicznych reakcji redukcji metalurgicznych, w izolowanym cieplnie naczyniu reakcyjnym zwanym piecem mechanicznym, obracającym z prędkością niższą od prędkości, przy której zanika ruch wsadu względem ściany pieca w miejscu najbliższym tej ścianki, gdzie składniki biorące udział w reakcji są stale wprowadzane do pieca w temperaturze otoczenia lub stanie wstępnie ogrzanym, a otrzymane produkty reakcji wyładowuje się w sposób ciągły, przy czym załadunek surowców i wyładunek produktów reakcji prowadzi się w taki sposób, aby zapobiec wprowadzaniu powietrza do przestrzeni pieca, z n a m i e n n y t y m, że ciepło potrzebne na ogrzanie wsadu pieca do temperatury niezbędnej do prowadzenia procesu dostarcza się jedynie przez obracanie pieca.

FIG. 1

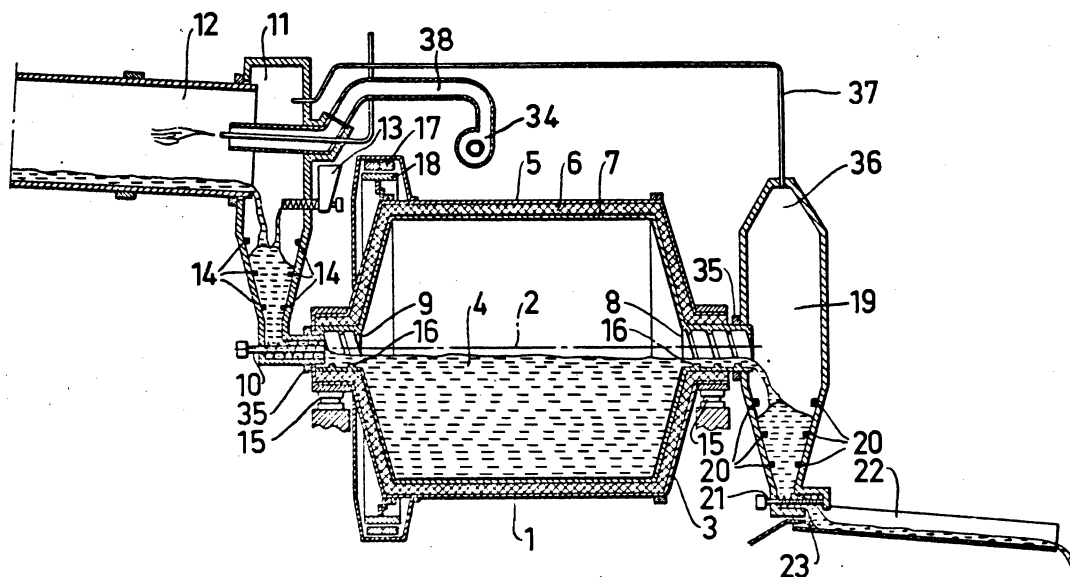


FIG. 2

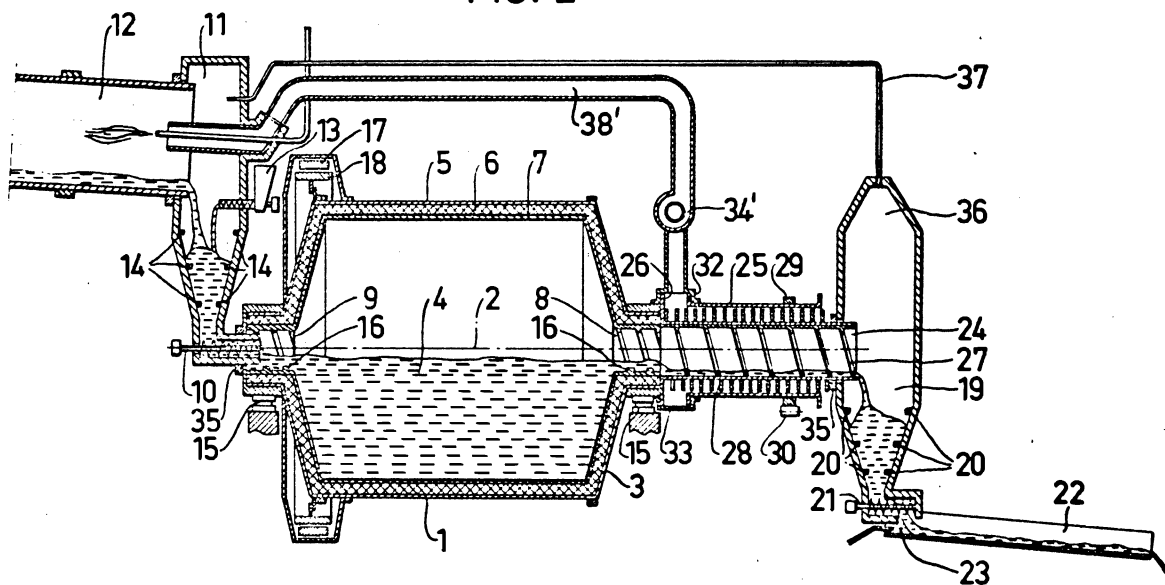


FIG. 3

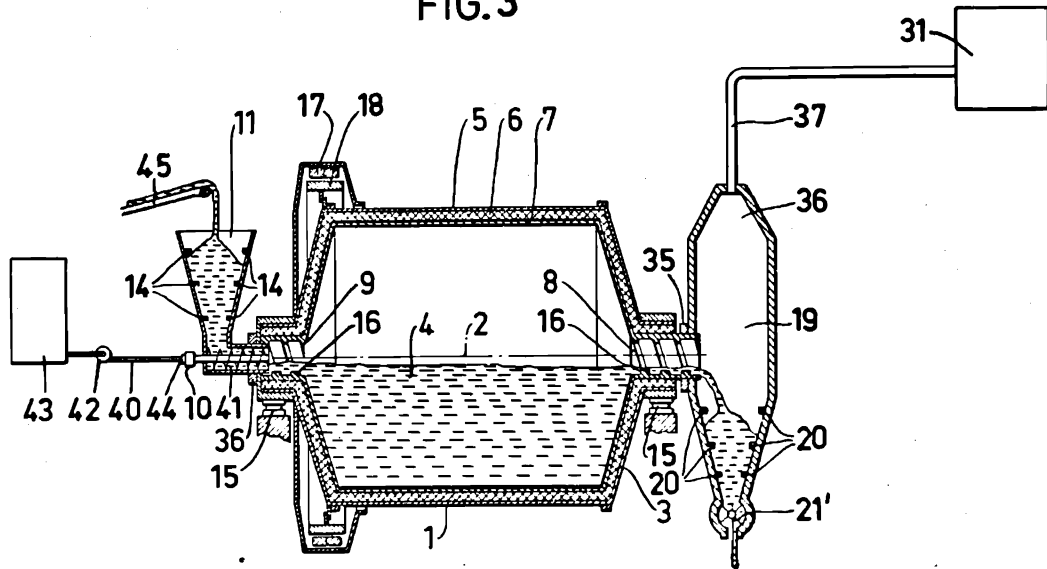


FIG. 4

