



# Bergvesenet

Postboks 3021, N-7441 Trondheim

## Rapportarkivet

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                    |                                    |                                                       |                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------|
| Bergvesenet rapport nr<br><b>5389</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Intern Journal nr  | Internt arkiv nr                   | Rapport lokalisering                                  | Gradering           |
| Kommer fra ..arkiv                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Ekstern rapport nr | Oversendt fra                      | Fortrolig pga                                         | Fortrolig fra dato: |
| Tittel<br>Samling av rapporter vedrørende kisavbrann                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                    |                                    |                                                       |                     |
| Forfatter<br>Jon Aarvik                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                    | Dato    År<br><input type="text"/> | Bedrift (oppdragsgiver og/eller oppdragstaker)        |                     |
| Kommune                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Fylke              | Bergdistrikt                       | 1: 50 000 kartblad                                    | 1: 250 000 kartblad |
| Fagområde                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                    | Dokument type                      | Forekomster (forekomst, gruvefelt, undersøkelsesfelt) |                     |
| Råstoffgruppe                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                    | Råstofftype                        |                                                       |                     |
| <b>Sammendrag, innholdsfortegnelse eller innholdsbeskrivelse</b><br>Samlingen av rapporter inneholder følgende:<br>1. Brenning og klorering av pelletisert kisavbrann, datert 18.03.59<br>2a. Klorering og brenning av kisavbrannkuler, datert 25.10.60<br>2b. Retting og tillegg til rapport datert 25.10.60, datert 15.12.60<br>2c. Kommentarer til: Retting og tillegg til rapport datert 15.12.60, datert 12.04.61<br>3. Brenning og klorering av kisavbrannkuler. Utskilling og oppsamling av sublimatet. Behandling av gassen, datert 06.02.61<br>4. Omkring raffinering av kisavbrann ved klorerende avdriving, datert 12.04.61<br>5. Behandling av kloridsublimatet som fås ved raffinering av kisavbrann, datert 22.03.61 |                    |                                    |                                                       |                     |

# STATENS RÅSTOFFLABORATORIUM

Tilhørende Institusjonsgruppen NGU, GM og SR.

ØSTMARKNESET, TRONDHEIM

TELEFONER:

KONTOR OG LABORATORIER  
24885 - 30340

METALLURGISK AVDELING  
(KISFOREDLINGEN) DIREKTE  
25136

POSTADR.: POSTBOKS 3008, TRONDHEIM

TELEGRAMADR.: STARLAB

POSTGIROKONTO 14991

Adm. direktør Karl Ingvaldsen,  
Institusjonsgruppen NGU, GM og SR,  
Trondheim.

|      |           |
|------|-----------|
| St.  | 2/6 61    |
| Ind. | Indt. 588 |
| T    |           |
|      |           |
|      |           |
| Kont |           |
| V    |           |
| Arbe |           |

Deres ref.

Deres brev av

Vår ref.

Datum

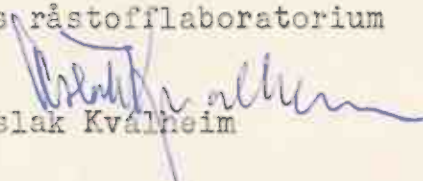
2. juni 1961.

Vedlagt oversendes en mappe inneholdende følgende arbeider av lab.ing. Jon Aarvik:

1. Brenning og klorering av pelletisert kisavbrann.  
Dat. 18.3.1959.
- 2a. Klorering og brenning av kisavbrannkuler.  
Dat. 25.10.1960.
- 2b. Retting og tillegg til rapport datert 25.10.1960.  
Dat. 15.12.1960.
- 2c. Kommentar til:  
Retting og tillegg til rapport datert 15.12.1960.  
Dat. 12.4.1961.
3. Brenning og klorering av kisavrbrannkuler.  
Utskilling og oppsamling av sublimate.  
Behandling av gassen.  
Dat. 6.2.1961.
4. Omkring raffinering av kisavbrann ved klorerende  
avdriving.  
Dat. 12.4.1961.
5. Behandling av kloridsublimate som fåes ved  
raffinering av kisavbrann.  
Dat. 22.3.1961.

Dessuten oversendes fotokopier av korrespondanse med Elektrokemisk A/S, Oslo.

Statens råstofflaboratorium

  
Aslak Kvalheim

1. Brenning og klorering av pelletisert kisavbrann.  
Dat. 18.3.1959.
- 2a. Klorering og brenning av kisavbrannkuler.  
Dat. 25.10.1960
- 2b. Retting og tillegg til rapport datert 25.10.1960.  
Dat. 15.12.1960
- 2c. Kommentar til:  
Retting og tillegg til rapport datert 15.12.1960.  
Dat. 12.4.1961.
3. Brenning og klorering av kisavbrannkuler.  
Utskilling og oppsamling av sublimatet.  
Behandling av gassen.  
Dat. 6.2.1961.
4. Omkring raffinering av kisavbrann ved klorerende  
avdriving.  
Dat. 12.4.1961.
5. Behandling av kloridsublimatet som fåes ved  
raffinering av kisavbrann.  
Dat. 22.3.1961.

Brenning og klorering av pelletisert kisavbrann.

Klorering av ikke agglomerert kisavbrann med sirkulerende klorgass slik at avbrannen var forutsatt oppvarmet til reaksjonstemperatur i en særskilt ovn, er behandlet tidligere (1,2). Oppvarming og klorering var altså tenkt utført i hver sin roterovn.

Det er mulig at samme ovnstype kunne brukes også for klorering av pellets, iallefall for forholdsvis små kuler. I den apparaturen som skal omtales i det følgende kan det derimot bare bearbeides pelletisert gods.

Apparaturen er i hovedsak den samme som Allis Chalmers Mfg. Co har foreslått for brenning av pellets (3), med den endringen at kjøleren for brente pellets er erstattet med en sjakt-ovn for klorering (kfr. vedlagte flowsheet).

Godset går etter pelletisering over på en vandrende rist for tørking og forvarming og så over i en roterovn for brenning av kulene. Disse går så gjennom en tett overgang ned i sjaktovnen der den klorholdige gassen strømmer i motstrøm til godset.

Roterovnen fyres med f.eks. kolpulver i ovnens utløpsende (motstrøm), og ovnsgassene går fra ovnen over på vandrerista. Også i kloreringsovn (sjaktovnen) går gass i motstrøm til gods. I bunnen av ovnen ledes inn en gassmengde som er stor nok til å ta opp varmeinnholdet i utgående gods (gassmengde ca. 700 nm<sup>3</sup> pr. tonn gods). Dersom det er nødvendig av hensyn til kloreringen å ha større gassvolum pr. tonn gods, kan endel gass ledes inn nærmere toppen av ovnen. Denne gassmengden opphetes vel best elektrisk, før den går inn i ovnen. Nødvendig gassmengde blir bestemt av varmebehovet i ovnen, nødvendig klormengde og forholdet mellom klor og surstoff i gassen. En del av kloreringsgassens varmeinnhold antas å kunne overføres til forbrenningslufta for kolstøv-fyringa i roterovnen i en varmeveksler.

Ved fastsetting av temperaturen i roterovnen er det to hensyn som gjør seg gjeldende, gunstigste brenntemperatur for pelletene og gunstigste kloreringstemperatur; den første vil vel antagelig være høyere enn den siste. Dersom temperaturen i ovnens utløpsende kan holdes på ca. 1300°C, kan vel godset komme ned i sjaktovnen med temperatur 1200-1250°. Gassen som føres inn i sjaktovnen nær toppen må iallefall opphetes til ovnstemperatur, og dersom chargen må tilføres mere varme, kan den vel varmes opp til 1500-1600°. - Kraftbehovet for opphetning av 300 nm<sup>3</sup> gass til 1600° blir ca. 200 kwh og til 1200° ca. 140 kwh.

Fra sjaktovnen går gassen gjennom en syklon eller et støvkammer, videre gjennom en varmeveksler, og tilslutt gjennom et Cottrell-apparat. Støvmengden antas å bli forholdsvis liten, da pelletsene har full fasthet når de kommer ned i sjaktovnen. Den største støvdannelsen vil vel skje i roterovnen og støvet i avgassen fra denne vil vel i stor utstrekning slå seg ned på de våte kulene på vandrerista.

Vuoksenniska og Lurgi har oppgitt at det er vanskelig å få slått ned kloridene tilfredsstillende i et Cottrell-apparat. Men her er det ikke nødvendig å befri gassen helt for metallklorider; innholdet av klorider må bare ikke være så høgt at disse slår seg ned på ferdigbehandlet gods når gods og gass møtes i bunnen av ovnen. For å sikre seg mot at så skjer, kan gassen på forhånd ledes gjennom en seng med kalde pellets. Her skal nevnes at i Vuoksenniska-prosessen ledes utgående gass med et innhold på ca. 33 g sublimat pr.  $\text{nm}^3$  gjennom pellets med temperatur ned til ca. 200°. Sublimatinnholdet i Cottrell-behandlet gass er oppgitt til 0,7 g/ $\text{nm}^3$ . En annen utveg er å flytte gassinntaket fra bunnen og så langt oppover ovnen at temperaturen er høg nok til at kloridene ikke slår seg ned på chargen; men da blir sjølsagt varmeøkonomien ugunstigere. Følgende trekk ved den foreslåtte framgangsmåten synes å være gunstigere enn prosesser hvor godset opphetes ved at opphetet gass ledes inn i sjaktovn, som f.eks. Vuoksenniska-prosessen eller en framgangsmåte med elektrisk oppvarming av kloreringsgassen. Det kommer praktisk talt ikke vann inn i kloreringsovnen; det er lettere å oppnå beste brenntemperatur for chargen, og varmebehovet blir mindre.

Om oppvarming av pellets i en sjaktovn ved hjelp av opphetet gass heter det i Stahl und Eisen 1959, nr. 4, s. 224: "Es ist schwierig, die für die Hämatitpelletisierung notwendige Wärme von rund 400 000 - 450 000 Kcal/t von aussen durch Heizgase einzubringen, ohne die niedergehende Beschickung ungleichmässig zu erhitzen".

#### Litteratur:

1. J. Aarvik: Klorering og reduksjon av kisavbrann i ikke agglomerert tilstand. Dat. 18/11 1958.
2. J. Aarvik: Eksempel på klorering av findelt kisavbrann med klorgass (og HCl) i to roterovner. Dat. 2/12 1958.
3. Engineering and Mining Journal, Oct. 1957, s. 75-77.
4. Stahl und Eisen 1959, nr. 4, s. 222-225.

Forskningsoppgave i denne sammenheng: Å undersøke betingelsene for at klorid-sublimat skal slå seg ned på pellets. Variering av gods- og gasstemperatur og klorid-konsentrasjon i gassen.

Videre arbeid med raffinering av kisavbrann: Fra røsteanleggene som nå er i drift her i landet kommer ca. 100 000 tonn kisavbrann. Dersom disse røsteanleggene kunne røste kis med 2 % kopper, var råstoffgrunnlaget tilstede for et raffineringsanlegg for kisavbrann. Sjøl om det ikke skulle være mulig å organisere produksjon og omsetning av kis på denne måten, så vil det sikkert være mulig å få røstet de kismengdene, med passende innhold av metaller, som trengs for et forsøksanlegg for raffinering av kisavbrann.

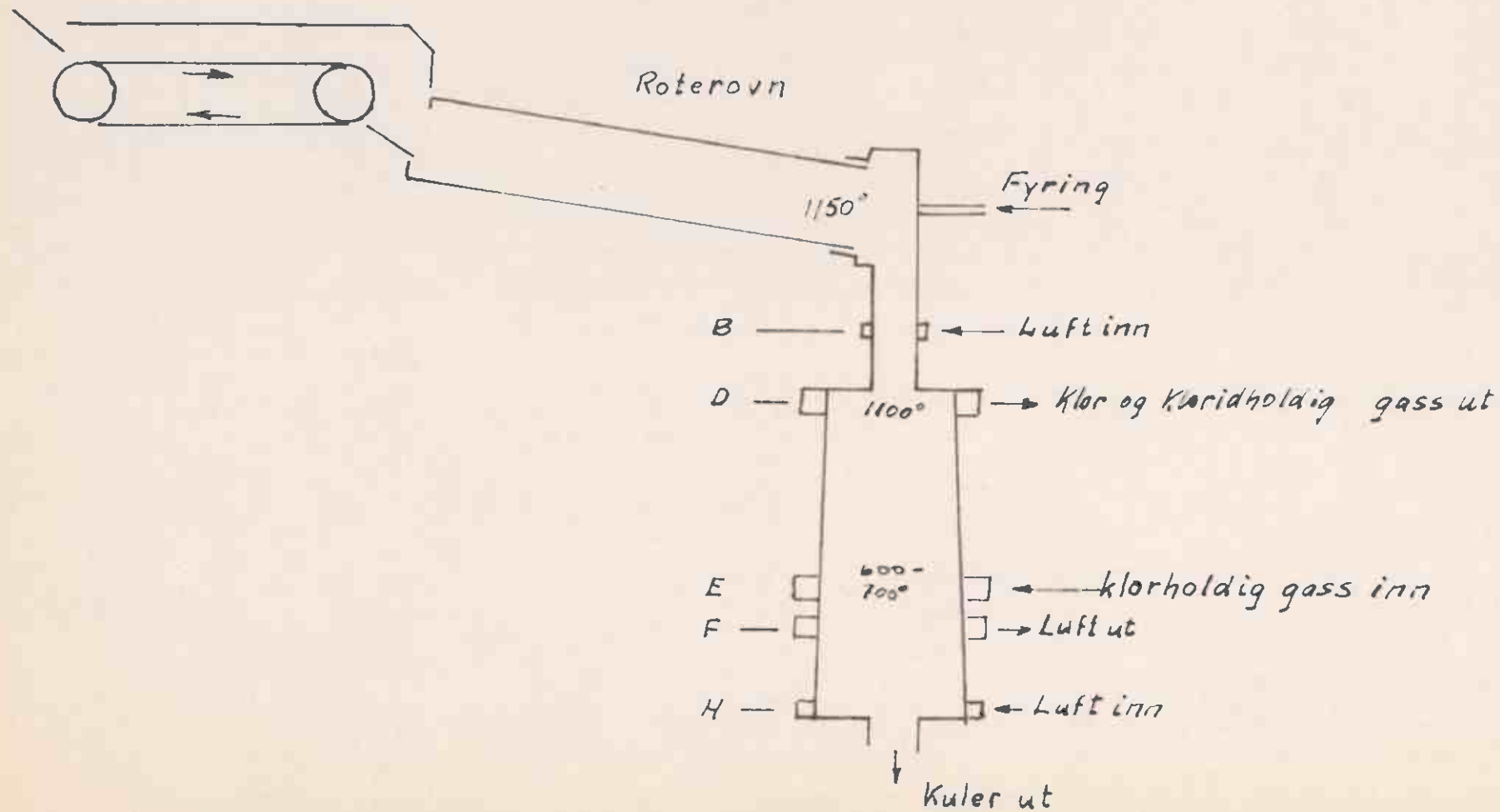
Her kunne så aktuelle metoder prøves i litt større målestokk, slik at en prosess kan være ferdig utarbeidd når det kommer avbrann fra eventuell nystartet innenlands kisforbrukende industri.

Det foreslås derfor bygd et lite teknisk anlegg for en kloreringsmetode som skissert foran.

18. mars 1959.

J. Aarvik

Skisse 2



Klorering og brenning av kisavbrannkuler.

En har før skrevet om dette emnet (1,2).

Avkopring av kisavbrannkuler er nå nærmere undersøkt. Framgangsmåten har vært:

10 grams avbrannkuler er oppheta til reaksjonstemperatur i luft og holdt på temperatur i 15 min. Varmetilførsla til ovnen ble så brutt, og en blanding av luft og klor med 1-2 % klor spylt forbi kula under avkjøling fra reaksjonstemperatur til 700° C, i løpet av ca. 30 min. Kulenes fasthet ble bestemt i ei hydraulisk presse.

Flere forskjellige kisavbranner er prøvt, og det er oppnådd tilfredsstillende avkopring og avsinking av dem alle, samtidig med at det er oppnådd ganske god fasthet.

Resultat i tabell bak i rapporten.

En kjenner ikke så nøyte fasthetskrava til kulene, men en del tall er funnet i litteraturen. I (3) er oppgitt at kuler som skal smeltes i elektro-lågsjaktovn, må ha minimum fasthet på 60-80 kg, mens kuler for masovnen må holde 180-200 kg. I (4) oppgis at fastheten skal være minimum 650 kg for masovnen. - Dette spørsmålet vil bli nærmere undersøkt.

De enkelte avbrannene viser en noe forskjellig temperaturfasthetskurve. Det er sjølsagt sammenheng mellom krymping og fasthet hos kulene. Det er rimelig at også avkopringa er avhengig av krympinga. - Det kan nevnes at Skorovas-avbrann ga kuler med stor diameter (ca. 23 mm) før brenning, og kraftig krymping ved 1200° (diameter 18 mm) og 1280° (diameter 17 mm); ved denne siste temperaturen ble det dårlig avkopring. To avbranner, Nord-Norge og Polldal, har gitt høgre kopperinnhold ved 1200°, med tilsvarende kraftig krymping.

Andre avbranner viste derimot en mer linjær sammenheng mellom temperatur og fasthet, avkopring opp til 1200°. - Det ser ut til at det vil være mulig å oppnå kuler med bra egenskaper ved blanding av ymse avbranner. Nedkølingsgrad og kornform har sjølsagt også betydning. - Disse forholda vil bli nærmere undersøkt.

Dersom brenning - klorering skal skje i en sjaktovn, bør det vel utføres etter skjemaet på vedlagte skisseblad.

Fyring skjer i et brannkammer A; forbrenning i sjakta vil medføre for stor risiko for ujamn oppvarming og overheting. Om det blir mulig å oppnå jamn nok oppvarming, blir vel ett av de kritiske punkta ved en slik prosess.

Klorholdig gass ledes inn ved E. Hvor nivået E skal velges, bestemmes av varmeutvekslinga mellom gods og gass og nødvendig tid for kloreringsreaksjonene. Det vil være teknisk mulig å forlenge tida på reaksjonstemperatur ved å varme opp inngående kloreringsgass eller ved utvendig oppvarming, f.eks. elektrisk. Temperaturen ved E må ikke være så låg at klor taes opp i utgående kuler.

Hvordan ovnen skal drives, vil være avhengig av hvor stor klormengde som må brukes. Det enkleste tilfellet ville være om støkiometrisk mengde klor var tilstrekkelig. Dersom det trengs en større klormengde, må den klorholdige gassen sirkuleres. Det ville vel da være best om det ikke var andre bestanddeler enn luft og klor i gassen; derfor vil det kanskje være heldig å føre inn en del luft ved B, mellom fyrgassene i nivået A og utgående klorid-holdig gass ved D. Det kan inntreffe at så mye luft kommer inn i den klorholdige gassen at en del gass må taes ut av systemet for adskillelse av klor og luft, og det synes å finnes metoder for det.

### Varmebalansen.

Det forutsettes at ovnen kan isoleres slik at den ikke avkjøles fortere enn fra ca.  $1150^{\circ}$  til  $600-700^{\circ}$  i løpet av ca. 30 minutter.

Det nevnes at ved klorering av en avbrann med 2 % Cu med en gass med 5 %  $Cl_2$  og klormengde  $1\frac{1}{2}$  ganger støkiometrisk mengde, vil gassmengda bli ca. 100 mm<sup>3</sup>; for oppvarming av denne til  $1150^{\circ}$  trengs ca. 40 000 kcal. Kisavbrannen vil gi fra seg ca. 150 000 kcal ved avkjøling fra  $1150$  til  $600^{\circ}$  C.

En sammenlikning med en framgangsmåte for brenning av kuler i sjakt-ovn synes å gi nyttig opplysning (5). Ovnssjakta oppgis å være delt i to kammer, det nederste er et uavhengig kjølekammer. Lufta som har gått gjennom kjølekammeret (60 % av total luftmengde), ledes gjennom en varmeveksler der dens varmeinnhold avgis til lufta som skal inn i forbrenningssonen (lufttemperatur  $540^{\circ}$  C.). - Varmeforbruket oppgis til ca. 190 000 kcal pr. tonn.

Jeg har underhånden fått høre at Elektrokemisk har drevet forsøk med utsuging av gass av en sjaktovn, så det er da å vente at de har erfaringer som eventuelt kan være til nytte.

Også i den foreslåtte framgangsmåten skulle det være mulig å varme opp forbrenningslufta ved varmeutveksling, så varmekonsumet ikke blir vesentlig større enn det som er nevnt ovafor.

- " -

Hittil utførte forsøk tyder på at avbrann med et kopperinnhold på ca. 2 % og sinkinnhold på 2.17 ved behandling på denne måten gir kuler (diameter ca. 20 mm) med størrelsesorden 0,01 % Cu og 0.1 % Zn med tilfredsstillende fasthet.

En mener avbranner med så lågt kopperinnhold som ca. 0.2 % i alle fall vil kunne behandles med tilfredsstillende resultat. D.v.s. at framgangsmåten sikkert er brukbar for avbrann av flotasjonskis. Dersom avbrann med høgre Cu-innhold skulle vise seg vanskelig å behandle, kan kisen restes sulfatiserende, og avbrannen behandles etter denne metoden etter utluting.

For behandling av svovelkis vil vel følgende framgangsmåte være konkurransedyktig sammenliknet med den metoden som nå er i bruk (Orkla):

Røsting av kisen, kanskje best med oksydasjon av jern til  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  og slik at svovetet fåes som en blanding av  $\text{SO}_2$  og elementært svovel (6); deretter reduksjon av  $\text{SO}_2$  f.eks. med gass framstilt ved forgassing av steinkol; til slutt behandling av avbrannen etter den skisserte metoden.

- " -

Den foreslåtte metoden har følgende fordeler:

Samtidig raffinering og agglomerering i en operasjon, direkte fyring, klorering i vannfri atmosfære.

Så vidt en kjenner til, er det ingen patent-hindringer i veien for metoden.

Trondheim, den 25. oktober 1960.

Jon Aarvik

Forsøksresultater.

|             | Temp.<br>° C. | Nr.  | % Zn  | % Cu  | Diam.<br>mm |       | Trykk-<br>fasthet<br>kg |
|-------------|---------------|------|-------|-------|-------------|-------|-------------------------|
|             |               |      |       |       | før         | etter |                         |
| Bleikvassli | 1000          | 34   | 0.08  | 0.009 | 20.0        | 19.3  | 24                      |
| 0.37 % Cu   | 1100          | 37   | 0.10  | 0.005 | 20.0        | 18.7  | 90                      |
| 2.17 % Zn   | 1200          | 36   | 0.13  | 0.01  | 20.0        | 17.8  | 320                     |
| Nord-Norge  | 950           | 26   |       | 0.03  | 19.0        | 19.0  | 50                      |
|             |               | 27   |       | 0.015 | 18.7        | 18.7  | 220                     |
|             |               | 28   |       | 0.06  |             |       | 220                     |
| 2.2 % Cu    | 1100          | 35   |       | 0.03  | 18.8        | 17.0  | 384                     |
|             | 1200          | 55   |       | 0.57  | 19.0        | 16.0  | 720                     |
| Gravdal?    | 1000          | 41   |       | 0.002 | 19.5        | 18.7  | 160                     |
| 1.7 % Cu    | 1100          | 42   |       | 0.01  | 19.5        | 18.5  | 160                     |
|             |               | 43   |       | 0.006 | 19.2        | 18.5  | 130                     |
|             |               | 46   |       | 0.009 | 19.5        | 18.2  | 160                     |
|             |               | 47   |       | 0.008 | 19.5        | 18.2  | 200                     |
|             |               | 45   |       | 0.017 | 19.5        | 18.0  | 640                     |
|             |               |      | % Co  |       |             |       |                         |
| Fosdalen    | 1000          | 40   | 0.078 |       |             |       | 22                      |
| 0.7 % Cu    | 1100          | 51   | 0.102 | 0.018 | 19.3        | 18.4  | 120                     |
| 0.3 % Co    | 1200          | 50   | 0.048 | 0.015 | 19.0        | 17.2  | 320                     |
| Skorovas    | 1000          | 57   |       | 0.012 | 22.8        | 21.8) | Liten                   |
| 1.8 % Cu    | 1100          | 56   |       | 0.007 | 22.4        | 20.6) | fast-                   |
|             | 1200          | 59   |       | 0.007 | 23.0        | 18.0  | het                     |
|             | 1280          | (58) |       | 0.85  | 22.0        | 17.0  | 400                     |
| Folldal     | 1000          | 52   |       | 0.012 | 19.0        | 19.0  |                         |
| 2.1 % Cu    | 1100          | 54   |       | 0.056 | 19.5        | 17.8  | 160                     |
|             | 1200          | 53   |       | 1.8   | 19.2        | 16.8  | 400                     |
| Sulitjelma  | 1100          | 60   |       | 0.006 | 20.0        | 19.0  | 200                     |
| 1.2 % Cu    | 1200          | 61   |       | 0.002 | 20.0        | 18.0  | 560                     |

Svovelinholdet er bestemt i tre prøver, brenntemperatur 1200°:

| Avbrann    | Nr. | % S  |
|------------|-----|------|
| Gravdal?   | 45  | 0.04 |
| Nord-Norge | 55  | 0.08 |
| Sulitjelma | 61  | 0.04 |

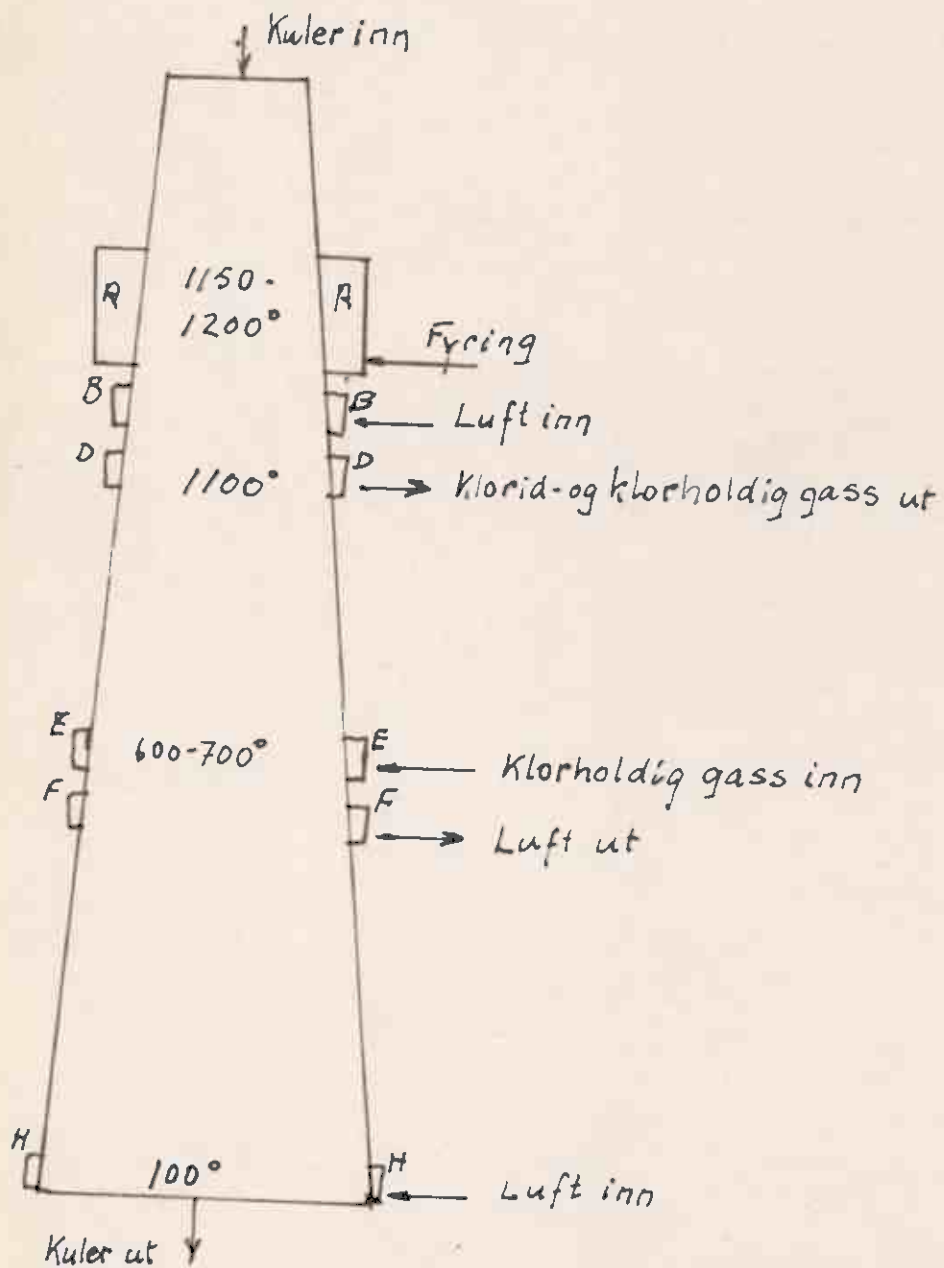
Sikteanalyser for avbrannene.

|             | Prosent        |                |                |                     |
|-------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
|             | på<br>150 mesh | på<br>200 mesh | på<br>325 mesh | gjennom<br>325 mesh |
| Bleikvassli | 3.9            | 7.0            | 16.3           | 73.0                |
| Nord-Norge  | 13.3           | 18.6           | 32.6           | 35.8                |
| Fosdalen    | 1.1            | 4.5            | 35             | 60                  |
| Gravdal?    | 6.2            | 7.2            | 15.2           | 71.5                |
| Folldal     | 5.7            | 12.8           | 27.0           | 54.0                |
| Skorovas    | 2.0            | 10.0           | 23.3           | 67.0                |
| Sulitjelma  | 1.9            | 4.3            | 10.5           | 34                  |

## Litteratur

1. J. Aarvik: Brenning og klorering av pelletisert kisavbrann  
datert 18/3 1959.
2. - " - : Klorering og reduksjon i ikke agglomerert tilstand  
datert 2/12 1958.
3. Kurt Meyer: Entwicklung der Eisenerzpelletisierung,  
Stahl u. Eisen 1956, s. 591.
4. K.E. Merklin og F.D. de Vaney: Production of self-fluxing  
pellets in the laboratory  
and pilot plant.  
Journal of Metals 1960, Tabell II, s. 267.
5. M.E. Volin: Mining Engineering 1960, februar, s. 130.
6. Teknisk Tidskrift 1959 n. 32, s. 812.

# Skisse 1



28-10-1960

Brenning og klorering av kisavbrannkuler.

Notting og tillegg til rapport datert 25/10 1960.

Den klorprosenten som er oppgitt i rapporten, viser seg dessverre å være feilaktig; det har vært brukt langt større klormengder enn de 1-2 % som er oppgitt (s. 1, linje 6).

Mengdemåleren for klor som ble brukt i forsøk, var et rotameter som var særskilt innkjøpt fra Rotameter Mfg Co (rør nr. 229772/1-6) for måling av klor. Det ble justert for det ble tatt i bruk. Men under bruk har kloreit tært på rotoren, og følgen var at det etter hvert trengtes en kraftigere gassstrøm for å få et bestemt utslag på instrumentet.

Det er derfor nå utført nye forsøk med 2,5, 5 og 10 % klor i gassen; klormengdene er nå målt med et differensialmanometer. Som fortynningsgass for kloreit er brukt luft, unntatt to forsøk; i disse to er brukt nitrogen med 2-3 % oxygen. Det er jo så at forholdet mellom klor og oxygen i kloreringsgassen har betydning for kloreringsforløpet. Det er imidlertid ikke utført mange nok forsøk til å klarlegge hva klor-luft-forholdet kan ha å bety for rensing av kisavbrann under de vilkårene som forsøk har vært utført under.

Av resultat-tabellen sees at med 10 % klor i gassen er koppermengden blitt tilfredsstillende lågt i alle de undersøkte avbrannene; med et klorinnhold på 5,5 % er koppermengden bra i tre av de fire avbrannene, og med 2,5 % klor i to av dem.

Når resultatene ikke blir tilfredsstillende for alle avbrannene med det minste klorinnholdet 2,5 %, i gassen, kan det skyldes at klorkonsentrasjonen i gassen er for låg; men grunnen kan også være at total klormengde som er brukt, er for liten.

Total klormengde: Det er tatt spektroskopisk analyse av kloridsublimat som har slått seg innvendig i den kaldere delen av reaksjonsrøret.

Resultat:

|     |          |   |
|-----|----------|---|
| Cu  | ca. 11   | % |
| Pb  | ca. 1,6  | " |
| Ag  | ca. 0,01 | " |
| Ni  | ca. 0,2  | " |
| Co  | ca. 0,5  | " |
| Sum | 13,31    | % |

Andre metaller som er tilstede i nevneverdige mengder, er sink og jern, sink 2-3 %, resten er jern.

Ved en tilnærmet beregning av nødvendig klormengde er regnet med at hele metallmengden som er forflyktiget, er gått over i form av klorider, kopper som  $\text{CuCl}$  og jern som  $\text{FeCl}_2$ . - Gjennomsnittlig kopperinnhold i de oppførte prøvene er ca. 1,0 %.

En tilnærmet beregning viser da at med 2,5 % klor i gassen, 250 ml/min luft + 6,8 ml/min klor, og forsøkestid 30 minutter, så er klormengden heller i underkant av stokiometrisk mengde.

Det er også gjort et overslag over berøringsetid mellom gass og kvisavbrannkulene, som viser at berøringstida er ca.  $\frac{1}{2}$  sekund (jfr vedlagte skisse av reaksjonsrøret).

#### Resultat:

Maksimumstemperatur  $1150^{\circ}\text{C}$ .

#### % kopper i klorert avbrann.

|                        | 2,5 % klor          | Forsøk nr. | 5,5 % klor | Forsøk nr. | 10 % klor | Forsøk nr. |
|------------------------|---------------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| Sulitjelma<br>1,2 % Cu | 0,050 <sup>1)</sup> | 73         | 0,015      | 68         | 0,0074    | 67         |
| Bleikvassli            | 0,047 <sup>1)</sup> | 74         |            |            |           |            |
| 0,37 % Cu              | 0,043               | 76         | 0,055      | 62         | 0,01      | 63         |
| 2,17 % Zn              | 0,037 <sup>2)</sup> | 75         |            |            |           |            |
| Fosdalen               |                     |            |            |            |           |            |
| 0,7 % Cu               | 0,084               | 71         | 0,034      | 70         | 0,036     | 72         |
| 0,3 % Co               |                     |            |            |            |           |            |
| Gravdal?               |                     |            |            |            |           |            |
| 1,7 % Cu               | 0,182               | 66         | 0,096      | 65         | 0,02      | 64         |
|                        | 0,207               | 77         |            |            |           |            |

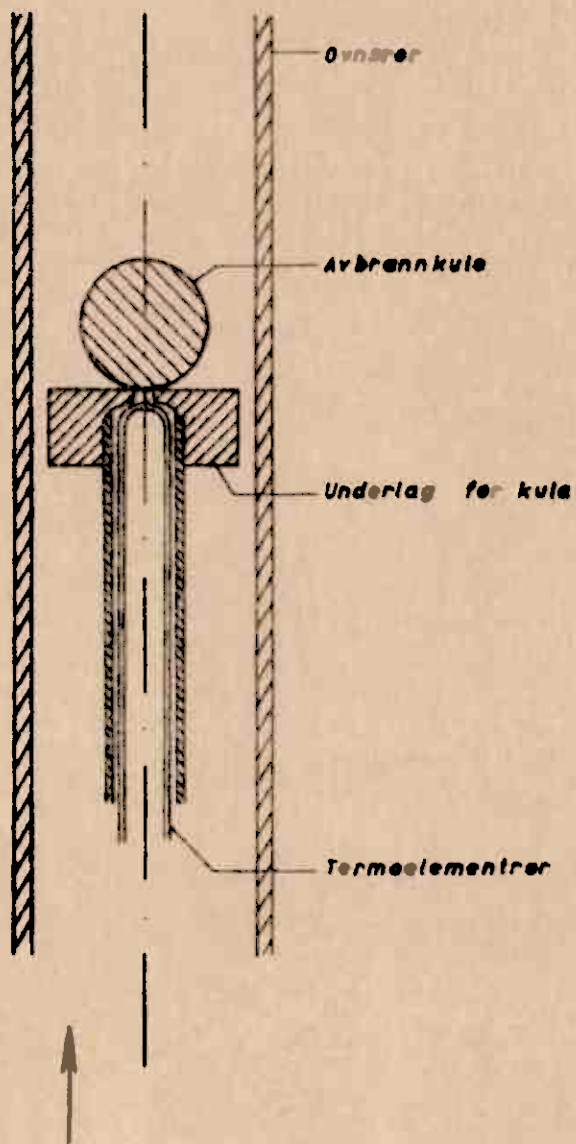
1) Nitrogen med 2-3 % oksygen, istedenfor luft.

2) Dobbel gassmengde, klor + luft.

Kulene av Fosdal-avbrann var forholdsvis sterkt sintra.

Trendheim 15/12 1960.

*Jon Aarvik*  
Jon Aarvik



Kommentar til:

Brenning og klorering av kisavbrannkuler.

Retting og tillegg til rapport datert 25/10 1960, datert 15/12 1960:

Siste avsnitt på s. 1, og de tre første avsnitta på s. 2 bør erstat-  
tes med:

"Sublimat som hadde slått seg ned i et glasrør utafor ovnen (ca.  
2,5 % klor i gassen), ble undersøkt og funnet å være praktisk talt  
reint kopperklorid.

Ved høgre klorinnhold i gassen vil også en del jern gå over. Hvor-  
dan forholdet mellom jern og klor vil bli i en eventuell teknisk  
ovn, kan vel vanskelig avgjøres ved forsøk i en laboratorieovn."

12/4 1961

Jon Aarvik

Brenning og klorering av kisavbrannkuler.Utskilling og oppsamling av sublimatet.Behandling av gassen.

Bersom det kommer vann inn i systemet, blir det mye sterkere korroderende. Det er derfor ønskelig at mest mulig av gassbehandlingsapparatene arbeider tørt, og det forutsettes derfor at heile apparaturen, bortsett fra klorutvaskingsapparatene, arbeider tørt.

Kor langt ned sirkulasjonsgassen må kjøles ned for at metalliske materialer for vifter ikke skal tørres opp, vites ikke, men det er vel ikke umulig at nikkel-legeringer kan stå opptil 400-500° C.

Et annet forhold som er bestemmende for kor langt den kloridholdige gassen må kjøles ned, er sjølsagt kondensasjonen av kopper-, sink- og andre metallklorider.

Med støtte i det som er kjent fra Vuoksenniska-prosessen, antas at det ikke er nødvendig å sette inn Cottroll-apparat for den delen av kloreringsgassen som går i sirkulasjon. I V.-prosessen går nemlig heile klorid-innholdet opp gjennom chargen, og likevel slår ikke kloridene seg ned på den kalde chargen, i alle fall ikke i så sterk grad at det oppstår vansker av den grunn. Kloridmengda i gassen vil i V. være ca. 100 g/m<sup>3</sup>.

I den foreslåtte framgangsmåten skulle innholdet av kopper- og sinkklorid i gassen bli opptil 8-10 ganger så stort, men også i dette tilfelle reknes med at restinnholdet av klorider blir så lågt etter støvhammer og kjøler at det ikke skaper vansker.

Den best egnete kjøleren vil kanskje være en type som er i bruk i petrokjemisk industri. Kuler brukes som kjølemedium; disse går i kontinuerlig strøm gjennom apparaturen. Når kulene ikke er i berøring med gassen, blir de avkjølt og renses for klorider som har slått seg ned på dem.

I litteraturen er omtalt at jernklorid er svært vanskelig å skille ut. Når gassen går slik i sirkulasjon, vil vel imidlertid det problemet unngås.

En del av gassen må ledes gjennom en apparatur for utvasking av klor. Gassen som skal vaskes, forutsettes å bli nedkjølt til luft-temperatur før den går i apparaturen på grunn av at vatn er absorpsjonsvæske.

---

Behandlinga av de klor- og kloridholdige gassene skulle ut fra dette bli (kfr. vedlagte skisse):

Gassene suges ut av ovnen med vifta A, og de går først gjennom støv-kammeret og deretter gjennom en kjøler. Som kjølemateriale er det mulig at det kan brukes nikkelholdig jernlegering. En karbate kjøler kan vel også brukes. En slik kjøler er oppgitt å tåle å drives ved temperaturer opp til  $1093^{\circ}\text{C}$  under oksyderende vilkår når den er vann-kjølt. Etter vifta A deles gasstrømmen, størstedelen, kanskje  $3/4$ , ledes tilbake inn i ovnen, mens  $1/4$  går gjennom et Hooker-anlegg for gjenvinning av klor. Etter tørking føres klorene tilbake til ovnen.

I det følgende er forsøkt oppsatt en tilnærma økonomisk kalkyle for den skisserte framgangsmåten.

For sjølve brenninga av kulene er oppgitt kostnadstall i Jernkontorets Annaler. For behandling av den klor- og klorholdige gassen er de oppsatte tall skjønsmessige.

#### Brenning av kuler.

Anleggskostnad er oppgitt til 2,5 mill. sv. kr. for et verk med kapasitet 55 000 t pr. år i 1953 (1); d.v.s.

$2,5 \cdot 1,4 = 3,5$  mill. n. kr. Legger på til 4,0 mill. kr.

#### Driftskostnader:

1. Sv. kr. 15,- - 25,- pr. t Fe, tilsv. sv. kr. 10,- 17,50 pr. tonn sinter (2).

2. Sv. kr. 18,50 pr. tonn sinter med 66 % Fe (3).

Rekner med det siste tallet, sv. kr. 18,50 pr. tonn sinter, d.v.s. n. kr. 26,- pr. tonn sinter. Legger til kr. 4,- for eventuelt større brenselforbruk, altså kr. 30,- pr. t brente kuler. Legger på til kr. 35,- pr. tonn.

#### Gassbehandlingsapparat.

Hooker-anlegg for utvasking av klor er omtalt i (4).

Anleggskostnad \$ 33 000 (kr. 231 000) for 170 t/døgn klor; gjelder bare absorpsjon, altså uten avdriving.

Teoretisk klorforbruk for avbrann med 2 % Cu blir ca. 2,1 t pr. døgn. Kan rekne med at 5 t klor skal vaskes ut pr. døgn; det er også lite i forhold til 170 t/døgn.

Rekner med at hele Hooker-anlegget, med apparatur for tørking av gassen, koster kr. 150 000,- . 13 % renter og amort. blir kr. 0,36 pr. t avbrann, rekner med kr. 1,- pr. tonn avbrann.

|                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| Støvkammeret antas å koste | kr. 200 000,-      |
| Kjøler .....               | " 300 000,-        |
| 3 vifter .....             | " 75 000,-         |
| Rørledninger .....         | " 100 000,-        |
| Diverse .....              | " <u>325 000,-</u> |
|                            | kr. 1000 000,-     |

13 % renter + amort.: kr. 2,50 pr. tonn avbrann.

Andre driftskostnader settes til kr. 5,- pr. tonn avbrann.

Arbeidere: 3 mann a kr. 20 000,- pr. skift blir ca. kr. 3,50 pr. tonn.

Klorforbruket settes til 30 kg pr. tonn avbrann a kr. 0,35 pr. kg, d.v.s. kr. 10,50 pr. t avbrann.

Sum anleggskostnad:

|                              |                     |
|------------------------------|---------------------|
| Hookeranlegg                 | kr. 150 000,-       |
| Annen gassbehandlingsapparat | " 1000 000,-        |
| Brennovn                     | " <u>4000 000,-</u> |
|                              | kr. 5,15 mill.      |

Sum driftskostnad:

|                               |                |
|-------------------------------|----------------|
| Hookeranlegg                  | kr. 1,-        |
| Annen gassbehandlingsapparat  |                |
| 13 % renter, amort.           | kr. 2,50       |
| Andre driftskostnader         | " <u>5,-</u>   |
| 3 mann a kr. 20 000 pr. skift | " 3,50         |
| Klor, 30 kg a kr. 0,35        | " <u>10,50</u> |
|                               | kr. 22,50      |

Verdien av avbrann og av produktene: kuler og klorid-sublimat.

Det antas at de ferdige brente kulene ikke tåler lengre transport og at derfor et eventuelt raffineringsverk bør ligge ved et smelteverk. Frakt for avbrannen fra røsteovn til raffineringsverk settes lik kr. 15,- /tonn.

Prisen på avbrann ved røsteovn settes til kr. 45,- for en avbrann med 0,3 % Cu og 2,0 % Zn, og kr. 55,- for en avbrann med 1,5 % Cu.

Verdien av kopper i sublimatet settes lik kr. 4,- pr. kg og for sink kr. 1,- pr. kg.

Jernmalprisen settes lik kr. 75,- , frakt til jernverket kr. 15,- og sintringskostnad kr. 25,- pr. tonn sinter. - Ferdig sinter skulle da koste kr. 115,- pr. tonn. Det reknes med at ferdig brente kisavbrannkuler blir betalt med kr. 105,- pr. tonn.

En kommer da fram til følgende overslag:

1. Avbrann med 0,3 % Cu, 2,0 % Zn.

|          | <u>Utgift</u> |                       | <u>Inntekt</u> |
|----------|---------------|-----------------------|----------------|
| Avbrann  | kr. 45,-      | Kuler                 | kr. 105,-      |
| Frakt    | " 15,-        | Kopper 3 kg a kr. 4,- | " 12,-         |
| Brenning | " 57,-        | Sink 20 kg a kr. 1,-  | " 20,-         |
|          | kr. 117,-     |                       | kr. 137,-      |

2. Avbrann med 1,5 % Cu.

|          | <u>Utgift</u> |                        | <u>Inntekt</u> |
|----------|---------------|------------------------|----------------|
| Avbrann  | kr. 55,-      | Kuler                  | kr. 105,-      |
| Frakt    | " 15,-        | Kopper 15 kg a kr. 4,- | " 60,-         |
| Brenning | " 57,-        |                        |                |
|          | kr. 127,-     |                        | kr. 165,-      |

Også ved oppvarming (elektrisk) av kloreringsgassen bør vel kloreringa gjennomføres vannfritt. Dersom det viser seg mulig å suge ut de klor- og klorholdige gassene under toppen på en sjaktovn, kan vel gassbehandlninga bli nesten som tidligere foreslått. Men det kan kanskje være usikkert om det finnes elektrodemateriale for lysbuen som er motstandsdyktig mot klor- og oxygenholdig gass; i så tilfelle må heile gassmengda gå gjennom en apparatur for å skille ut klore (Hooker), og så blande inn klore etter lysbuen. Dersom det derimot ikke viser seg mulig å suge ut gassen på ovnssida, kan framgangsmåten bli slik:

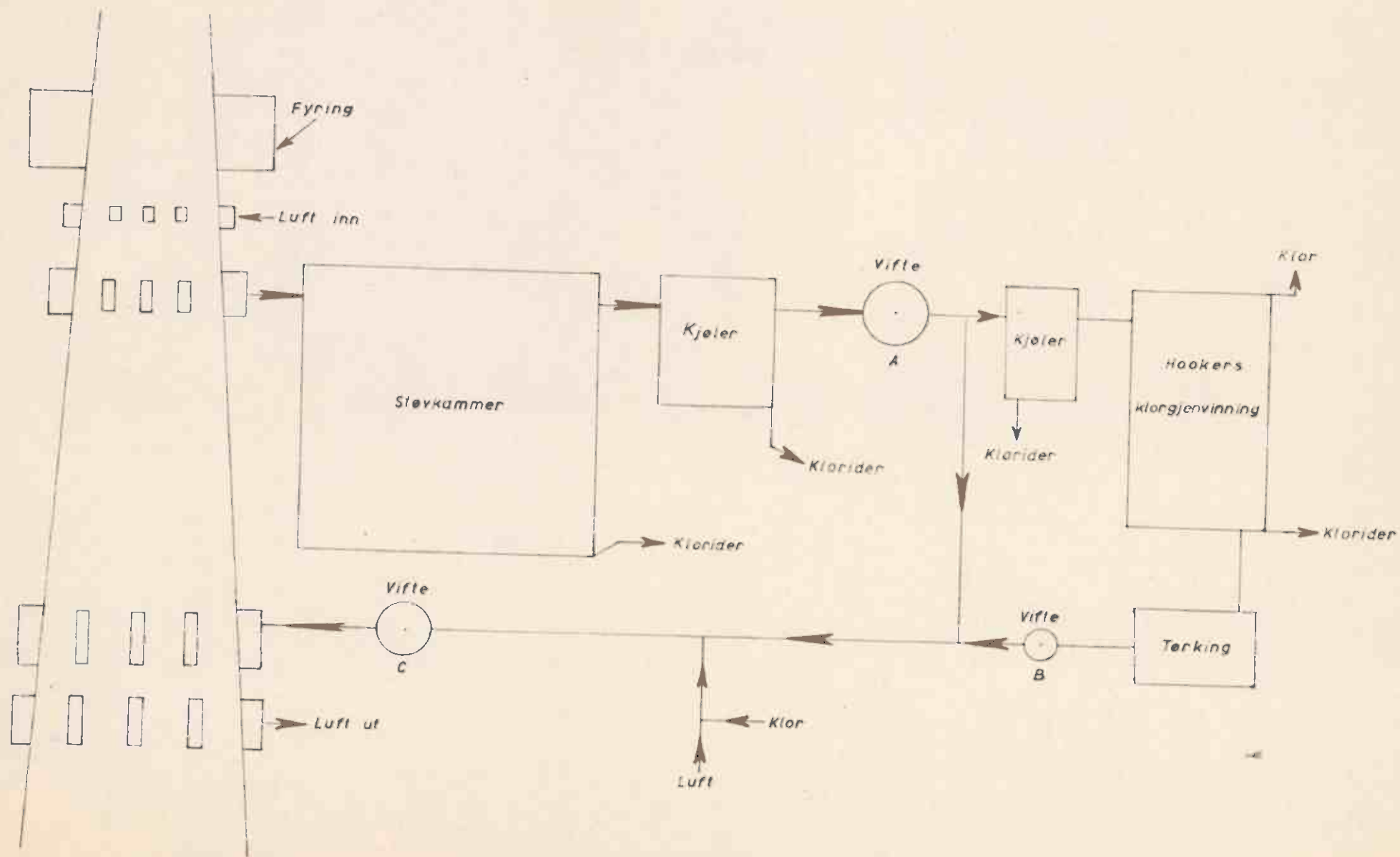
Godset oppvarmes med vanlig brensel til ca. 900-1000° C i ei særskilt sjakt; det føres så, med minst mulig tap av varme, over i en annen sjaktovn, som er tett på toppen, der kloreringa utføres.

Litteratur:

- 1) Jernkont. Ann. 1953, s. 336.
- 2) " " - 1958, s. 355.
- 3) " " - 1958, s. 102.
- 4) Chemical Engineering 1957, juni, s. 133.

Trondheim, 6. februar 1961.

Jon Aarvik



Omkring raffinering av kisavbrann ved klorerende avdriving.

I rapport "Orienterende forsøk med klorering av kuler av kisavbrann" datert 10/10 1959 er nevnt som en mulighet å tilsette flotasjonsreagens ved pelletisering av kisavbrann. Det ble skrevet under inntrykket jeg hadde fått av flotasjonsreagensets virkning på Rana-sligens sintringsegenskaper. Det er jo kjent at denne sligen ble svært tett og vanskelig å sintre, noe som delvis skyldes det tilsatte flotasjonsreagenset.

Virkninga av ett flotasjonsreagens, Safacid 20/22 U-185, er undersøkt (Oktober 1960). Det viste seg at tilsats av flotasjonsreagens ga uheldig virkning. De ubrente kulene fikk mindre fasthet, og kulene sprakk ved brenning.

Men som tidligere meddelt, får kulene tilfredsstillende egenskaper uten tilsatser.

---

Et av de uvisse trekk ved den foreslåtte raffineringsmåten for kisavbrann (1, 2, 3) er om det vil la seg gjøre å suge ut den kloridholdige gassen gjennom ovnsida uten at det kommer inn skadelige mengder uønskete bestanddeler i gassen.

Det kan i denne sammenhengen nevnes at i Wiberg-prosessen suges ca. 77 % av gassvolumet ut på sida av ovnen for sirkulasjon. Så vidt vites er det i Wiberg-ovnen ikke gjort ekstra foranstaltninger for å få ut en så vidt stor del av gassvolumet på sida av ovnen.

Både dette spørsmålet og de følgende vil en vel med fordel kunne diskutere med folk som er godt inne i drift av Wiberg-ovner:

Tid-temperatur-kurven nedover ovnen.

Temperatur-bestandighet hos sirkulasjonsviftene.

Litteratur.

1. Brenning og klorering av pelletisert kisavbrann, datert 18/3 1959.
2. Klorering og brenning av kisavbrannkuler, datert 25/10 1960.
3. Klorering og brenning av kisavbrannkuler. Retting og tillegg til rapport datert 25/10 1960, datert 15/12 1960.
4. Brenning og klorering av kisavbrannkuler. Utskilling og oppsamling av sublimatet. Behandling av gassen, datert 6/2 1961.

Trondheim, den 12/4 1961.

Jon Aarvik

Behandling av kloridsublimatet som fåes ved raffinering av kisavbrann.

Kopper felles ut først ved reduksjon med hydrogen, og til slutt felles sink ved amalgamelektrolyse.

Utreduksjon av koppar i sur oppløsning er behandlet av F.A. Schaufelberger og K.T. Roy (1) og (2).

Det oppgis der at hydrogenreduksjonen i svovelsur oppløsning går størrelsesordener hurtigere enn elektrolytisk utfelling og mange ganger hurtigere enn reduksjon i ammoniakkalsk miljø. Det nevnes at fra et kjemiteknisk synspunkt er kloridoppløsning vanskeligere å arbeide med enn sulfatoppløsning. Det betyr vel at kloridoppløsning korroderer apparaturen sterkere enn sulfatoppløsning.

Det antydes at autoklavene var laget av rustfritt stål, som ikke er motstandsdyktig mot syre i reduserende miljø. Men under en slik reduksjon skal det jo være reduserende betingelser overfor koppperioner, derfor foreslås at det utføres forsøk med en koppar-autoklav, kanskje også med ammoniakkalsk oppløsning.

Under reduksjonen frigjøres det syre og det oppgis at syra kan få en styrke på opptil 20 % ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Koppperet felles ut langt mer fullstendig enn ved elektrolyse; restinnhold i oppløsninga var mindre enn 0,01 g Cu pr. liter.

Koppar utfelt fra en oppløsning som inneholdt omtrent like mengder Cu, Ni og Co, inneholdt mindre enn 0.01 % Fe, Ni og Co.

---

Utgifter til reduksjonsmiddel:

Etter ligninga  $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Cu} + 2\text{HCl}$

trengs det 350 mm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> pr. tonn Cu. Prisen på hydrogen i mengder som kan bli aktuelle ved bearbeiding av kisavbrann, settes til 12 øre pr. mm<sup>3</sup>. Pr. tonn Cu blir det kr. 42,-. Til sammenligning nevnes at ved sementering av koppar med jernsvamp, vil det gå med ca. 1,5 tonn jernsvamp pr. tonn koppar. Jernsvamp kan neppe fåes billigere enn kr. 300,- pr. tonn. D.v.s. kr. 450,- pr. tonn koppar.

---

Ved bearbeiding av kisavbrann ved klorerende avdriving trengs klor, og ved reduksjon av koppekloridet trengs hydrogen. Videre kreves tilførsel av en base for nøytralisering av syre dannet ved reduksjonen, og for utfelling av jernet. - Alle disse fåes ved elektrolyse av en natriumkloridoppløsning.

Dersom det var reint koppeklorid som ble drevet av avbrannen, ville disse tre kjemikaliene trenges i støkiometrisk mengde, men når det er andre klorider tilstede, vil det bli overskott av hydrogen.

Kostnadsmessig vil det kanskje ikke være noen stor fordel å kjøre klor og natriumhydroksyd i sirkulasjon (ca. 16 øre pr. kg klor, eller ca. kr. 5,- pr. tonn avbrann); men det er den fordelene med en slik framgangsmåte at det ikke blir noen forurensninger som må slippes ut i omgivelsene.

Trondheim, 17/3 1961.

Jon Aarvik

Litteratur:

1. F.A. Schaufelberger, T.K. Roy: Bull. Inst. Min. Met. April 1955.
2. Diskusjonsinnlegg - " - Juni 1955.

P.S.

Vedlagte skisse viser hvordan klor og natrium tenkes sirkulert.

# Behandling av kloridsublimat.

