

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 492 229 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91121024.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C22B 5/12, F27B 7/06,
F27B 7/28, F27B 7/08**

(22) Anmeldetag: **07.12.91**

(30) Priorität: **11.12.90 DE 4039504**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.92 Patentblatt 92/27

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL

(71) Anmelder: **VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE
AKTIENGESELLSCHAFT
Georg-von-Boeselager-Strasse 25
W-5300 Bonn 1(DE)**

(72) Erfinder: **Friedrichs, Hans Adolf, Prof. Dr.
Hackhausen 1
W-5650 Solingen 11(DE)
Erfinder: Ronkow, Leonid Wladimir, Dr.
Auf'm Kraner 20
W-5120 Herzogenrath(DE)**

(74) Vertreter: **Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing.
Vereinigte Aluminium-Werke AG
Georg-von-Boeselager-Strasse 25 Postfach
2468
W-5300 Bonn 1(DE)**

(54) **Verfahren zur Extraktion von Metallen aus metallhaltigen Rohstoffen.**

(57)

2.1 In herkömmlichen Reduktionsaggregaten werden die Reduktionswärme und die Reduktionsmittel über die Gasphase zugeführt. Hierbei führen die Brenngase zu Verunreinigungen des Produkts, z. B. durch die in den Brenngasen enthaltenen Schwefel- und Phosphorgehalte. Daher wurde für verschiedene Anwendungsfälle ein indirekt beheizter Drehrohrofen entwickelt, dessen Außenmantel aus hochlegiertem Stahl mit überwiegend Anteilen aus Kobalt, Chrom und Nickel besteht. Ein derartiger Ofen ist für die Kalzinierung bis zu Temperaturen von 1200 °C anwendbar.

2.2 Es soll ein Verfahren zur Reduktion von Erzen in einem indirekt beheizten Drehrohrofen so verbessert werden, daß eine kontinuierliche Herstellung von hochreinen Reaktionsprodukten bei Temperaturen von oberhalb 1000 °C, vorzugsweise oberhalb von 1200 °C, ermöglicht wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion durch Reaktion von festen Rohstoffen in einer reinen mit gasförmigen Reaktionsmitteln gefüllten Atmosphäre erfolgt.

2.3 Das Verfahren wird bevorzugt zur Extraktion von Metallen aus metallhaltigen Rohstoffen angewendet.

EP 0 492 229 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Erzen in einem indirekt beheizten Drehrohrofen.

In herkömmlichen Reduktionsaggregaten werden die Reduktionswärme und die Reduktionsmittel über die Gasphase zugeführt. Hierbei führen die Brenngase zur Verunreinigung des Produkts, z. B. durch die in den Brenngasen enthaltenen Schwefel- und Phosphorgehalte.

Deshalb wurde für verschiedene Anwendungsfälle ein indirekt beheizter Drehrohrofen entwickelt, dessen Außenmantel aus hochlegiertem Stahl mit überwiegenden Anteilen von Kobalt, Chrom und Nickel besteht. Nach DE-OS 25 26 296 ist ein derartiger Ofen für die Kalzinierung bis zu Temperaturen von 1200 °C anwendbar.

Die Reduktion von Erzen erfordert aber im allgemeinen einen wesentlich höheren Temperaturbereich in der Reduktionszone des Drehrohrofens. Die Temperaturen liegen je nach den gewählten Ausgangsstoffen und gewünschten Reaktionen in den hauptsächlichen Anwendungsgebieten zwischen 1000 und 1500 °C, wobei die Temperaturführung im Drehrohr oftmals eine kurzzeitige Überschreitung der Temperaturbereiche erforderlich macht.

Unter diesen Temperaturbedingungen sind Drehrohröfen mit Stahlmantel nicht einsetzbar, da die thermische Stabilität oberhalb von 1000 °C rapide abfällt. Keramische Auskleidungen von Stahlrohren können zwar die Abriebbeständigkeit des Rohres bei hohen Temperaturen verbessern und u. U. auch Materialanbackungen an der Wand vermindern, jedoch bewirken sie gleichzeitig eine thermische Isolierung des Reaktionsrohres, so daß eine indirekte Beheizung, z. B. eine elektrische Widerstandsbeheizung, nicht verwendet werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, das Verfahren zur Reduktion von Erzen in einem indirekt beheizten Drehrohrofen so zu verbessern, daß eine kontinuierliche Herstellung von hochreinen Reaktionsprodukten bei Temperaturen von oberhalb 1000 °C, vorzugsweise oberhalb von 1200 °C, ermöglicht wird.

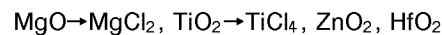
Die Aufgabe wird durch die in den Patentansprüchen angegebenen Merkmale gelöst. Eine wesentliche Voraussetzung ist es, daß die Reduktionswärme nicht über die Gasphase, sondern durch Strahlung und Wärmeleitung zugeführt wird. Dabei kann die Gasphase während der Reduktion ganz auf die gewünschte Produktqualität eingestellt werden.

Als Aggregat für dieses Verfahren eignet sich ein keramisches Drehrohr, das indirekt beheizt wird. Die indirekte Beheizung kann von

außen mit Brenngasen oder durch elektrische Energie erfolgen. Grundsätzlich lassen sich Temperaturbereiche von 500 bis 1500 °C realisieren, vorzugsweise wird das indirekt beheizte Keramikrohr aber bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C eingesetzt, da es eine hohe Temperaturstabilität im Vergleich zu Stahlmänteln aufweist.

Als Anwendungsfälle lassen sich für das erfindungsgemäße Verfahren ganz allgemein die Reduktion von Oxiden mit gasförmigen Reduktionsmitteln, wie z. B. mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid angeben. Als Ausgangsstoffe können Oxide der folgenden Metalle (Elemente) genannt werden: Eisen, Germanium, Arsen, Vanadin, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel.

Zur Chlorierung von Oxiden zu gasförmigen Chloriden können folgenden Beispiele genannt werden, wobei als Produkte sehr reine Chloride erhalten werden:



Als Beispiel für die Oxidation von Chloriden zu hochreinen Metallen kann folgenden Reaktion angegeben werden:

TiCl_4 wird oxidiert zu Ti.

Als weiteres Beispiel für die Direktreduktion von Eisenerzpellets mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann die schwefel- und phosphorfreie Erzeugung von Eisenschwamm angeführt werden. Allen Verfahren gemeinsam ist, daß keine schmelzflüssige Phase in dem Drehrohr auftreten darf, sondern daß die Temperaturen jeweils so gewählt werden müssen, daß nur Feststoffe bzw. Gase an der Reaktion teilnehmen.

Bei der Durchführung der Versuche wurden keine Verunreinigungen der Reaktionsstoffe durch das Rohrmaterial bzw. durch die Verbrennungsgase festgestellt. Ebenfalls wurden keine Materialanbackungen an der Wand beobachtet. Die Abriebbeständigkeit des Keramikrohres gegenüber den herkömmlichen Stahlrohren war erheblich verbessert.

Das Material des keramischen Rohres wurde durch Aufspritzen von oxid- und nichtoxidischen keramischen Rohstoffen auf einen innen-gekühlten Formkern im wasserstabilisierten Plasmastrahl erzeugt. Die einzelnen Lagen der aufgespritzten Schichten hatten eine Dicke von 0,5 - 2,5 mm und wiesen eine feine, homogen verteilte Porosität auf. Bei mehrlagigen Schich-

ten ergab dies einen spannungsfreien Keramikkörper, der auch bei schockartiger Temperaturbeanspruchung keine Risse oder bleibenden Verformungen aufwies. Mit diesem Verfahren können Keramikrohre mit einer Länge von 4 - 10 m und einem Außendurchmesser von 0,5 - 1,5 m hergestellt werden, wobei die jeweiligen Abmessungen den mechanischen und thermischen Beanspruchungen anzupassen sind.

sen und die Gesamtdicke der keramischen Rohrwand zwischen 8 und 12 mm liegt.

10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge des keramische Rohres zwischen 4 und 10 m bei einem Außendurchmesser von 0,5 - 1,5 m beträgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Extraktion von Metallen aus metallhaltigen Rohstoffen, insbesondere aus Erzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion durch Reaktion von festen Rohstoffen in einer reinen mit gasförmigem Reaktionsmittel gefüllten Atmosphäre erfolgt. 15
2. Verfahren zur Reduktion von Erzen in einem indirekt beheizten Drehrohrofen, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionsraum ausschließlich die zur Reduktion benötigten Reaktionspartner vorhanden sind. 20
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsraum während der Reduktion von Erzen frei von Brenngasen ist. 25
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperaturen oberhalb von 1200 °C liegen. 30
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, bestehend aus einem indirekt beheizten Drehrohrofen, dadurch gekennzeichnet, daß als Drehrohr ein keramisches Rohr verwendet wird. 35
6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Rohr ein selbsttragendes Rohr ist. 40
7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Rohr feine, homogen verteilte Poren aufweist. 45
8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Rohr einen schichtartigen Aufbau besitzt, wobei die einzelnen Schichten durch Plasmaspritzen erzeugt werden. 50
9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten eine Dicke von 0,5 - 2,5 mm aufwei- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 1024

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-C-381 205 (J. WINSCH) 17. September 1923 * Seite 3, Zeile 17 - Zeile 45; Ansprüche 1-3 *	1, 2, 3	C22B5/12 F27B7/06 F27B7/28 F27B7/08
Y	DE-C-38 773 (F. LUPSCHUTZ) 9. März 1887 * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 29 *	1, 5, 6, 8	
Y, P	EP-A-0 421 411 (K.W. WEBER) 10. April 1991 * Spalte 2, Zeile 29 - Spalte 3, Zeile 18; Ansprüche 1-17 *	1, 5, 6, 8	
A	DE-A-2 731 845 (D. DEVENDER) 25. Januar 1979		
A	DE-A-3 145 507 (M.A.N.) 26. Mai 1983		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C22B F27B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10 APRIL 1992	Prüfer WITTLAD U.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	