

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 31/30

C21B 15/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00118319.2

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1191989C

[22] 申请日 1996.5.27 [21] 申请号 00118319.2
分案原申请号 96193913.3

[30] 优先权

[32] 1995. 5. 31 [33] JP [31] 158511/1995

[32] 1996. 2. 19 [33] JP [31] 30985/1996

[71] 专利权人 川崎重工业株式会社

地址 日本兵库县

共同专利权人 三菱商事株式会社

[72] 发明人 宫下虎胜 内山义雄 井上英二

中谷纯也 中泽辉幸 饭岛悟

审查员 左嘉勋

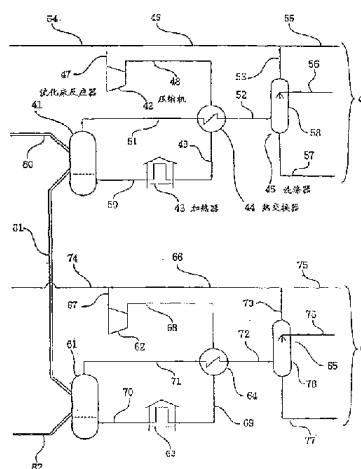
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 张平元

权利要求书 2 页 说明书 48 页 附图 22 页

[54] 发明名称 生产含有碳化三铁的原料的设备

[57] 摘要

一种生产含碳化三铁装置，包含：第一级反应单元和第二级反应单元，其中第一级反应单元在操作上与第一级反应气体循环的第一循环回路相连，而第二级反应单元在操作上与第二循环回路相连，其中第一级反应气体输送管线在操作上与主要含有氢气的还原气体的供应线相连，而第二级反应气体输送线在操作上与主要含有甲烷的还原和渗碳气体的供应线相连，从而可以向每一个第一级和第二级反应单元连续提供不同的反应气体。



ISSN 1008-4274

1、一种生产用于炼铁和炼钢的含有碳化三铁作为主要组分的原料的装置，所述的装置包括对用于炼铁的含铁原料进行还原和渗碳，所述的用于
5 炼铁的含铁原料含有至少一种氧化铁和氢氧化铁，或两种或两种经上的氧化铁和氢氧化铁的混合物作为主要成份；

该装置包含：用于进行第一级反应以将用于炼铁的含铁原料部分还原生成部分还原的含铁原料的第一级反应单元，和用于进行第二级反应以将部分还原的含铁原料进行进一步还原和渗碳反应的第二级反应单元，其中
10 第一级反应单元的上部在操作上与含铁原料的输送管线相连，并且部分还原的含铁原料第二输送管线位于第一级反应单元的下部，在操作上与第二级反应单元上部相连；而碳化三铁的回收管线在操作上与第二级反应单元的下部相连；

并且其中第一级反应单元在操作上与将第一级反应单元的第一级反应
15 气体循环的第一循环回路相连，所述的第一循环回路包括具有一末端并通过压缩机和加热器同第一级反应单元气体入口相连的第一级反应气体输送管线和位于第一级反应单元气体出口与第一级反应气体输送管线的另一端相连的循环管线，而第二级反应单元在操作上与将第二级反应单元的第二级反应气体循环的第二循环回路相连，第二循环回路包括具有一末端并通过
20 过压缩机和加热器与第二级反应单元气体的入口相连的第二级反应气体输送管线和位于第二级反应单元气体出口，同第二级反应气体输送管线的另一端相连的循环管线，

并且其中第一级反应气体输送管线在操作上与主要含有氢气的还原气体的供应线相连，而第二级反应气体输送线在操作上与主要含有甲烷的还原和渗碳气体的供应线相连，从而可以向每一个第一级和第二级反应单元连续提供不同的反应气体。

2、如权利要求1所述的装置，其中所述用于炼铁的含铁原料包括铁矿石或炼铁工艺产生的粉尘；氧化铁包括赤铁矿、磁铁矿和方铁矿；氢氧化铁包括氢氧化亚铁和氢氧化三铁。

30 3、如权利要求1所述的装置，其中第一级和第二级反应单元分别包括流化床反应器。

4、如权利要求3所述的装置，其中所述的流化床反应器具有隔墙，以防止原料直接从入口运动到反应器的出口。

5、如权利要求1所述的装置，其中第一级和第二级反应单元包括立式移动床反应器，其中第一级和第二级反应气体水平地流经多层的空气箱，
5 而含铁原料沿垂直方向流经第一级和第二级反应单元。

生产含有碳化三铁的原料的装置

本申请是1997年11月14日向中国专利局提交的题为“生产碳化三铁
5 的方法和设备”的发明专利申请96193913.1的分案申请。

发明领域

本发明涉及一种生产用于炼铁和炼钢的合适材料的方法及设备。更具体地说，本发明涉及一种生产含有碳化三铁作为主要成份的材料的方法和
10 设备，其中该材料用于电炉炼钢等。

背景技术

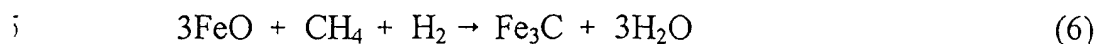
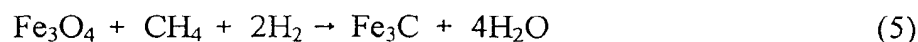
钢的生产通常包括以下步骤：用高炉(blast furnace)将铁矿石转化为生铁，然后用平炉或转炉将生铁转化为钢。这种传统方法需要大量的能量和大型设备，并且成本很高。因此，对于小型炼钢操作，则使用另一方法，
15 该方法包括如下步骤：直接用电炉等将铁矿石转化为炼钢炉中的原料，并且将该原料转化为钢。就直接炼铁而言，采用直接还原法将铁矿石转化为还原铁。

然而，采用直接还原法生产的还原铁具有很高的活性，并且在空气中与氧反应生成热。因此，在还原铁运输和贮存过程中，需要用惰性气体或一些其它手段将还原铁密封。因此，最近使用含有较高铁(Fe)含量的碳化
20 三铁(Fe_3C)作为含铁材料用于电弧炉炼钢等。这种碳化三铁具有较低的反应活性，并且易于运输和贮存。

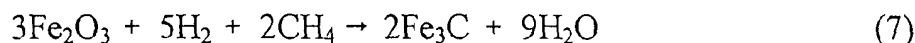
此外，含有碳化三铁作为主要成份的炼铁或炼钢材料不仅易于运输和贮存，而且具有以下优点：与铁结合的碳在炼铁或炼钢炉中可作为燃料来源，并且可以用来作为产生微气泡的来源以加速炼钢炉中的反应。因此，
25 如下文出版物1、2和3所示，用于炼铁或炼钢的含有碳化三铁作为主要成份的材料，已引起人们极大的兴趣。

根据生产碳化三铁的一种方法，在铁矿石中的氧化铁[例如，赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)、方铁矿(FeO)等]在单一工艺中被还原和渗碳。“单一工艺”是指同时将还原气体和渗碳气体引入单一反应器中而进行的操作，
30 如下列反应式(1) - (6)所示。将细筛的铁矿石加料到流化床反应器中，并在预定的温度，同包括还原气体(如氢气)和渗碳气体(如甲烷等)的气体混合物反应。



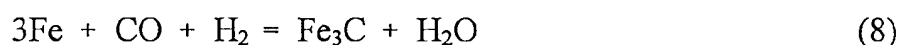


反应(1)至(6)的总的反应用反应式(7)表示:



此外, 本发明领域中的现有技术例如描述在国际专利申请号为 No. 6 - 50 1983(PCT/US 91/05198)的日文公开说明书中, 其包括在下文所列的出版物 11 中的工业设备的操作报告和在下文所列出出版物 4、5 和 8 中所描述的那些。另外, 德国专利 4320359 公开了一种具有两段反应器的工艺方法。

如下述反应式(8)所示, 渗碳工艺也可采用一氧化碳(CO)作为渗碳气体组分来实现:



上述领域的现有技术还进一步描述在下文所列的出版物 6 和 7 中。

表 9

出版物

1. “TEKKO KAI,” 1993 年 7 月, 第 40 - 44 页, “令人感兴趣的碳化三铁、和铁源” (Iron Carbide, iron source attracting interest).
2. “碳化三铁作为电炉原料的可行性” (The potential for use of iron carbide as an electric furnace raw material), 第 16 届 Advanced Technology Symposium ISS - AIME 电弧炉替代铁源, 1993 年 5 月 2 - 5 日, Myrtle Beach.
3. A.W. Swanson, “碳化三铁, 优质废铁的可能替代物”, 预印本 93 - 28, SME 年会, Reno, Nevada, 1993 年 2 月 15 - 18 日.
4. F.V. Povia, “Role of iron are supplier in scrap substitute process development,” Iron & Steel Scrap, Scrap substitutes direct steel - making, March 21 - 23, 1995, Atlanta, Georgia.
5. Nakagawa 等, 铁矿石性能对碳化铁形成的影响 (“Influence of the nature of iron ore on the formation of cementite,”)CAMP - ISU 第 7 卷(1994) - 85.

6. Hayashi 等, 采用流化床由铁矿石生成碳化三铁(“Formation of iron carbide from iron ore using fluidized bed”) (碳化三铁的生产 - 2) CAMP - ISU 第 8 卷(1995) - 111。”

5 7. Hayashi 等, 由铁矿石生成碳化三铁(碳化三铁的生产 1)CAMP - ISU 第 8 卷(1995) - 110。

8. Nakagawa 等, 气体组分和温度对碳化三铁生成的影响, CAMP - ISU 第 8 卷(1995) - 109。

9. Mori 等, 新炼铁工艺和流化床, 化学设备(Chemical Equipment), 1986 年 6 月, 第 99 - 108 页。

10 10. T.P. McAloon, I & SM, 1994 年 2 月。

11. 33 金属生产, 1995 年 1 月(第 36, 37 和 49 页)。

上述常规方法具有以下缺点:

关于在国际专利申请 6 - 501983(PCT/US 91/05198)日文公开说明书和出版物 3 和 5 中描述的常规方法(其使用现有的工业设备), 用于炼铁的含铁材料至少含有一种氧化铁(如赤铁矿、磁铁矿和方铁矿)或氢氧化铁(如氢氧化二铁和氢氧化三铁)或两种或多种氧化铁和氢氧化铁的混合物作为主要成份(如铁矿石或炼铁工艺中产生的粉尘等)。与炼铁的含铁材料中铁原子结合的氧的去除工艺使用甲烷(CH_4)作为渗碳反应气体的成份, 在单一的反应器中, 利用含有甲烷(CH_4)的气体混合物, 在大约 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 将含铁材料转化为碳化三铁(也叫作渗碳体和 Fe_3C)。该气体混合物适合于渗碳反应, 也就是说, 主要反应(即: 还原和渗碳)在单一过程进行。因为该过程中甲烷直接用作渗碳气体, 所以甲烷中的碳原子起着渗碳成份的作用, 而甲烷中的氢原子起着还原成份的作用。该工艺的优点是所消耗的 H_2 (氢气)或 CO (一氧化碳)的量很少, 并且设备简单。然而, 下列缺点也是明显的。

5 因为固体氧化铁与还原和渗碳气体之间的反应是催化反应, 所以反应速度低, 反应时间(即, 需要用来完全转化为所希望的碳化三铁产品的时间)长, 从而与常规炼铁方法, 如高炉法等相比, 需要很长时间得到预定量的炼钢材料。因此, 为了增加单位时间的产量, 需要增大设备的规模。所以, 直接炼铁法的主要目标(与常规炼铁方法相比, 降低设备规模和生产成本)并未达到。

0 为了增加反应速度, 优选增加反应时间。然而, 在氧化铁还原反应中,

当反应温度增加到约 600 - 700 °C 时, 即使该温度处于氧化铁的熔点之下, 当还原率达到 100 % 时, 氧化铁晶体的角状表面由于表面张力变得平滑(称之为烧结或半熔, 以后称之为“烧结”)。该现象的结果是反应活性损失。如图 8 和出版物 9 所示, 赤铁矿还原反应的反应温度和反应时间的关系曲线表明:

5) 当还原达到约 100 % 时, 在约 600 - 700 °C, 反应时间增加。

因此, 即使增加反应温度, 也不能实现增加反应速度的目标。若还原反应中产生大量的水或若由于反应器的结构特征使原料不能平滑地流动, 水将与铁反应引起局部固化, 也就是说, 发生所谓的“粘结现象”。若发生烧结或粘结, 氧化铁颗粒凝结或附聚, 从而使得不可能机械地除去。

) 此外, 在单一工艺中, 将氧化铁和含有氢气、甲烷等的气体混合物接触可以进行上述反应式(1)-(3)的还原反应和反应式(4)的渗碳反应。因此, 必须考虑还原和渗碳反应, 并且不能独立地设定反应气体的组成和反应温度, 从而不能分别地优化还原和渗碳反应。

因此, 要增加反应气体量(即: 为了生产单位产品, 待接触的反应气体量)。如下文所述的表 8a 中所示, 在国际专利申请 6 - 501983(PCT/US 91/05198)的日文公开说明书中所述的常规碳化三铁生产工艺中, 所消耗的能量、电能、冷却水等的量大于在常规直接还原炼铁法(如 MIDREX 法)中所用的相应的量。

在德国专利 4320359 中所述的方法降低了反应气体的量, 并且用两段来完成反应。在第一段中, 使用混合气体来对铁矿石进行部分还原, 该混合气体由 50 - 20 % 的循环反应气体和 50 - 80 % 由第二段排出的剩余的部分反应的循环反应气体组成。然后, 该部分还原的铁矿石转移到第二段, 使用 50 - 80 % 循环反应气体来进一步进行还原和渗碳。上述方法的目的是通过将 50 - 80 % 的循环反应气体在两段中与矿石接触, 从而增加气体的反应效率。5) 与国际专利申请 6 - 501983(PCT/US 91/05198)的日文公开说明书及出版物 11(其描述了现有的工艺设备)中所述的常规方法相比, 所述的方法降低了反应气体的一些消耗。

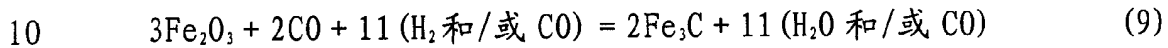
然而, 下述缺点还要考虑。特别是, 引入第二段的循环反应气体需要足够的碳电势(即化学反应力)来生产碳化三铁。因此, 需要增加反应气体的甲烷浓度。因此, 在还原气体中作为还原成份的氢气浓度就相对较低。而且, 0) 因为在第二段的反应完成后, 气体含有大量水和二氧化碳作为还原反应的产

物，所以气体的还原能力下降。因此，要增加第一段的反应时间。所以，不能降低第一段和第二段总的反应时间。

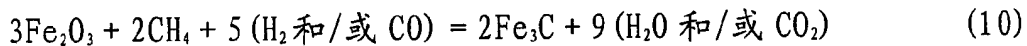
气体组分和第一及第二段的温度不能独立地设定，因而不能独立地控制还原率或金属化率和渗碳率。

- 5 出版物 6 和 7 中公开的方法使用一氧化碳(CO)气体作为上述的渗碳反应气体成份，并且报导，渗碳的反应时间大大降低。然而，必须考虑分别使用一氧化碳或甲烷时，将赤铁矿(Fe₂O₃)完全转化为碳化三铁的总反应式的差别。

在 CO 的情况下，总反应式为：



在 CH₄ 的情况下，总反应式为：



- 15 如反应式(9)和(10)所示，若使用一氧化碳作为渗碳反应气体成份，与使用甲烷相比，需要提供 2.6 倍((2 + 11)/5)的 CO 和 H₂ 的气体混合物。工业上，在高温和高压下，在催化剂的存在下，将含有甲烷作为主要成份的天然气同蒸汽接触，然而进行催化反应(称之为蒸汽转化法)生产 H₂ 和 CO。因此，若使用一氧化碳作为渗碳气体，还需要昂贵的蒸汽转化装置，并且能耗增加。这种关系如图 10 所示。

- 20 本发明解决了生产 Fe₃C 的传统方法中的上述缺点。本发明的主要目的是提供一种有效地和经济地生产碳化三铁的方法及设备。该方法和设备能缩短反应时间，降低反应气体和能量的消耗，并且能使用体积较小的设备。

参照附图，从以下说明中，本领域的普通技术人员将更清楚地认识本发明的这些或其它目的及其优点。

- 25 为了能实现缩短反应时间、降低反应气体的消耗和利用较小型设备及紧凑型蒸汽转化装置的目的，本发明第一项提供了一种生产碳化三铁的方法包括将含有赤铁矿作为主要成份的铁矿石进行还原和渗碳，其中所述的方法的特征在于在反应过程的第一段中将所述的赤铁矿部分还原，并且随后在反应过程的第二段对部分还原的赤铁矿进行进一步还原和渗碳。

- 30 根据第一项生产碳化三铁的方法，该反应过程分为将赤铁矿部分还原的第一段，和将用于炼铁的含铁原料中的金属铁进一步还原和渗碳的第二段。因此，用于反应过程第一段的气体可以为优化用于还原反应的成份，并

且用于反应过程第二段的气体可以为优化用于进一步还原和渗碳反应的成份。根据本发明，与使用还原和渗碳气体的混合气体，在单一工艺中进行赤铁矿的还原和渗碳(即转化为碳化三铁)的生产碳化三铁的方法相比，反应速度能够增加。因此，可以缩短反应时间(将赤铁矿中的铁转化为碳化三铁以达到一定转化率所需时间)。

若还原度高，在 600 - 700℃ 的反应温度下，赤铁矿的还原引起烧结，而这又增加了反应时间。在常规工艺中，将反应温度调到约 590℃ 来防止烧结。与此相反，在生产碳化三铁的本方法中，还原反应分为第一阶段和第二阶段，并且可以将第一阶段的反应过程中的部分还原调节到没有烧结发生的程度。因此有可能在上述的反应温度进行还原反应。因此，可以在比常规方法更高的温度进行反应，从而进一步增加反应速度来缩短反应时间。

此外，在反应过程第一阶段和第二阶段所需的还原和渗碳气体的流动速率，由于上述的高温和较短的反应时间等特征从而大大地降低。

因为本反应工艺分为两段来生产碳化三铁，所以也需要两套气体系统。这使得系统复杂化。但是，由于缩短了反应时间，从而增加了相同大小反应器的生产率。另一方面，若不希望提高产量，可以使用较小的反应器。

还原反应进行的程度，即还原率，可以通过测量在反应过程第一阶段中产生的蒸汽量而测定。因此，即使由于赤铁矿品质的变化而引起反应时间的变化，也易于控制生成碳化三铁的转化率。

也可以利用下述的变化和改进。这些变化和改进不能在常规的工艺中用单一的工艺生产碳化三铁，如公开在国际专利申请 6 - 501983 (PCT/US 91/05198) 的日文专利公开说明书中。因此，本方法是灵活可变的。

(a) 渗碳气体具有热分解产生游离碳的趋势。为防止分解，将反应气体中的蒸汽维持在最低的恒定浓度。这一工艺步骤仅能用在反应过程第二阶段的气体。

(b) 为了降低引起产生游离碳的 CO 和 CO₂ 浓度，例如由 CO₂ 洗涤器将它们从气体中除去是有用的。该方法通过将 CO 和 CO₂ 经过上述的洗涤操作处理，可以防止游离碳的产生，并且可以增加氢气的浓度。上述 CO 和 CO₂ 在反应过程第一阶段的反应气体中累积达到化学平衡组分。

(c) 当碳化三铁的转化率太高时，Fe 含量变少，并且甲烷气体能分解成碳和氢。仅能在反应过程第二阶段进行转化率的控制。

本发明第二项优选使用主要含有氢的还原气体来进行反应过程的第一阶段，并且使用主要含有氢和甲烷的还原和渗碳气体来进行反应过程的第二阶段。

5 根据本发明第二项的生产碳化三铁的方法，反应过程的第一段使用主要含氢气的还原气体来进行，而第二段使用主要含有氢气和甲烷的还原和渗碳气体来进行。因此，在反应过程的第一段可以得到部分还原，在反应过程的第二段可以得到进一步的还原反应和渗碳反应，从而实现上述的优点(1)。

此外，还可以获得用公开在德国专利 4320359 中的常规生产碳化三铁的方法不能获得的优点。

10 (a)就具有独立的反应气体的气体循环回路的第一段反应工艺而言，由于水和二氧化碳的含量较低，有可能使用含有高含量的氢气(即适于还原)，并具有高还原能力的气体。相反，在常规方法中，渗碳反应的必要气体成份(即甲烷)的浓度高，而氢气的浓度较低，并且，另外，气体含有包括在
15 气体成份中的在第二段反应过程中的还原反应产生的水。因此，第一阶段反应时间变长。

(b)由于第一反应阶段的反应气体是还原气体，所以在第一反应阶段基本上无碳化三铁产生。因此，可以控制还原度或金属化程度，从而可以优化还原度以在第二阶段的渗碳反应中迅速地取得所需的渗碳率。

20 另一方面，由于传统方法使用具有基本上用于渗碳反应的成份的气体，所以在第一反应段，难于独立地控制还原度或金属化程度和渗碳率。

(c)由于第一和第二反应段分别具有独立的反应气体循环回路，就有可能提供最合适各阶段的气体成份，并且在各阶段最优化的温度下独立地反应。

另一方面，由于在传统方法中，采用单一的循环气体，所以独立地控制第一和第二阶段的温度受到限制。

25 与采用 CO 气体作为渗碳气体成份的传统生产碳化三铁的方法(如公开在出版物 6 和 7 中)相比，在第二段反应过程中使用为天然气体主要成份的甲烷来进行渗碳和还原反应。甲烷是本发明主要的反应气体成份。因此，由蒸汽将甲烷转化为 $CO + H_2$ 的装置可以制得 1/2.6 的较小规模，从而减小能量消耗，并减小设备的大小。

30 在本发明的第三项中，提供一种生产用于炼铁或炼钢的含碳化三铁作为主要成份的原料的方法。该方法包括将用于炼铁的含铁原

料进行还原和渗碳。这些原料如铁矿石、由炼铁工艺产生的粉尘等，它们含有至少一种氧化铁(如赤铁矿、磁铁矿和方铁矿)或氢氧化铁(如氢氧化亚铁和氢氧化三铁)，或两种或多种的氧化铁和氢氧化铁混合物作为主要成份。优选地，为了使金属铁含量为总铁含量的 25 - 75(原子) %，在第一反
5 应阶段，采用主要含有氢气的还原气体对炼铁的含铁原料进行部分还原，并且，此后为了使最终转化为碳化三铁的转化率大于总铁含量的 75 % (原子)，在第二级反应中，采用主要含有 H_2 和 CH_4 的还原和渗碳气体进行进一步的还原和渗碳。

更优选地，在反应第一阶段，部分还原生成金属铁的程度为总铁含量的
10 的 30 - 65(原子) % 以用于加料至第二反应阶段。此外，转化为碳化三铁的最终转化率优选为不小于总铁含量的 85(原子) %。

根据本发明的第三项生产 Fe_3C 的方法，可以对用于炼铁的含铁原料而非含赤铁矿的作为主要成份的铁矿石进行有效地加工。这些含铁原料如炼铁工厂产生的粉尘和残渣含有氧化铁(如磁铁矿等)，其与水的化合物以及
15 一种和多种氢氧化铁，其中金属铁原子的量不大于总铁原子的 50(原子) %，即氧化铁或氢氧化铁形式的铁含量至少为 50(原子) %。由于第一级反应是在最优化的操作条件(例如，温度、压力、气体成份等)下进行(该条件对应于炼铁的含铁原料中铁化合物的特定混合物)，从而减小了作为起始原料的铁化合物一致性的影响，并提供第二级反应具有理想的还原率和金属铁原子
20 比率的部分还原的铁化合物，所以得到这些优点。因此，不管作为起始原料的铁化合物的一致性，可以得到上述优点(1)和(2)。另外，通过缩短反应时间、降低能量消耗和使用紧凑型设备可以克服传统方法的缺点。

如果含铁原料含金属铁原子的量为总铁量的 50(原子) % 或以上，那么不进行第一段反应而直接进行第二段反应是更有效的，因为原料中金属铁
25 含量已经在第一项中所期望的范围内。

在反应第一段，炼铁的含铁原料(含有各种氧化铁、氢氧化铁或其混合物作为主要成份)被还原来调整金属铁的量在第一段反应总铁量的 25 - 70(原子) % 范围内，并且在反应第二段，采用含甲烷为主要成份的还原气体进一步进行还原和渗碳反应。由于在第二段渗碳反应中由甲烷产生的氢气的量能与
30 第二段还原反应中消耗的氢气的量基本相同，所以通过提供以甲烷为主的还原气可以在反应第二段进行进一步还原和渗碳反应。该结果是由于化学反应平衡，而不受含铁原料中氧化铁一致性和比例的影响。所以，用于转化的氢

气和一氧化碳的提供,限于少量,这使利用蒸汽的气体转化的小型设备成为可能。

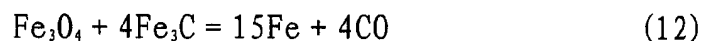
因此,为了降低天然气中转化为氢气和一氧化碳的甲烷的含量(如上所述),本发明涉及到直接利用甲烷作为渗碳反应的主要反应成份的工艺。

5 若用赤铁矿作为原料,用甲烷将氧化铁转化为碳化三铁(Fe_3C)的反应可分为三个反应类型(如图 12)。这些反应已从反应动力学角度进行了研究。因此,得到了总结在图 13 中的数据。

(1)从金属铁到碳化三铁(Fe_3C)的反应速度是最快的。考虑到只有渗碳反应,将氧化铁或氢氧化铁,或其混合物还原为金属铁,随之转化为碳化
10 三铁(Fe_3C)的工艺的优点已显示出。

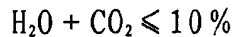
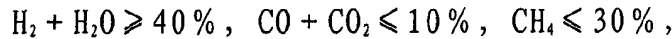
(2)另一方面,当用甲烷将氧化铁转化为碳化三铁,甲烷(CH_4)中的氢原子也参加了还原反应,如上述反应式 11 和图 10 所示,因此,这就有可能通过气体转化降低氢气和/或一氧化碳的进料。认识到上述①和②条的结果是重要的,在反应第一段的金属化程度和总反应时间(即:第一段和第二段
15 反应过程时间的总和)之间的关系示于图 14。若金属铁的比例在 25-70(原子)%内,总反应时间能被缩短。若比例在 30-65(原子)%内,总反应时间最短。

根据本发明,从炼铁的含铁原料转化为碳化三铁的最终转化率为 75(原子)%或更大。用于炼铁和炼钢的原料转化为碳化三铁的所需要的最佳转化率的改变取决于加工过程(如炼铁、炼钢等)和所述加工的目的,并且本发明能满足任何条件。例如,当主要目的是提供一种用作铁源以及炼钢炉中
20 能量来源的材料,并且需要低能量消耗,生成碳化三铁(Fe_3C)的转化率为 90%或以上为优选的。另一方面,有时精炼反应的加速效果主要地是通过搅拌作用实现的,这种作用归于下式(12)所示的反应生成的气泡,尽管能量消耗有一定程度的增加。



在这种情况下,可以利用转化率大约为 75(原子)%的碳化三铁(Fe_3C)产品。也就是说,可以得到满足不同需要的用于炼铁和炼钢的原料的碳化三铁(Fe_3C)的最适合的转化率。

30 在本发明的第四项中,在反应第一段,优选使用具有下述组分的反应气体,这种组分不允许碳化三铁的形成,但适于还原,并且可工业化生产和循环使用。这样的气体包括:



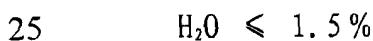
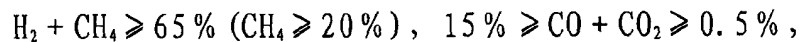
5 由于惰性气体(如 N_2)的量的升高,降低了活性反应气体成份的相对浓度,所以惰性气体从经济上尽可能地低,特别是从能量效率和反应时间角度考虑,这是优选的。

10 根据本发明的第四项生产碳化三铁的方法,反应第一阶段是部分地还原炼铁的含铁原料以调整金属铁含量在 25 - 70(原子)% 之内的过程,即,氧化铁的还原反应是主要反应。氧化铁的还原气体包括氢气(H_2)和一氧化碳(CO)。($H_2 + CO$)的浓度越大以及作为还原产品的($CO_2 + H_2O$)的浓度越低,反应速度越快。

15 在本反应温度范围内,使用 H_2 的还原反应速度高于使用 CO 的还原反应速度,并且缩短了反应时间和降低了反应气体的消耗。此外,氢气的反应产物是可在处理中通过简单地冷却排出气体即可除掉的水蒸汽(H_2O)。因此,若使用氢气作为主要成份,可以很容易地以一种循环方式使用反应气体,而无需积聚 H_2O ,或增加 H_2O 的浓度。

上述组分能用作进行第一阶段反应的气体。也就是说,通过保持低的甲烷浓度可以抑制反应式(4)表示的生产碳化三铁的反应。所以,没有碳化三铁产生,而且还原反应能有效进行。由此,提供一种可实际应用于工业生产上的设备是可能的。

20 在本发明的第五项中,在反应第二阶段,进行进一步的还原和渗碳,而且可以获得用于炼铁和炼钢的具有所期望的渗碳程度的原料。使用具有允许还原和渗碳反应同时进行,能以循环方式使用,并且提供足够的反应速度的这样的组分的反应气体是优选的。这样的气体包括:



因为 H_2O 对渗碳反应速度总体上起着负作用,而且惰性气体(如 N_2)量的升高降低了活性反应气体成份的相对浓度,所以 H_2O 和惰性气体维持低含量,尤其从能量效率和反应时间角度考虑,是优选的。

30 根据本发明的第五项的生产碳化三铁的方法,炼铁的含铁原料(在反应第一阶段被部分还原和金属化)的继续还原和渗碳反应是利用氢气和甲烷作为主要成份,并且限制其他成份浓度进行的,因而缩短了反应时间,也

降低了反应气体的消耗。

为生产碳化三铁 (Fe_3C) 需要足够的碳电位 (即化学反应动力)。在使用甲烷的渗碳反应条件下, 从反应式 4 清楚可知, 反应与 $\text{PCH}_4/(\text{PH}_2)^2$ 成正比, 这里 PCH_4 是反应气体中甲烷 (CH_4) 的分压, PH_2 是反应气体中氢气 (H_2) 的分压。

5 在使用氢气的还原反应条件下, 从反应式 (1)、(2) 和 (3) 清楚可知, 反应气的 $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$ (其中 PH_2O 是水蒸汽的分压) 与还原能力成正比 (即: 从还原角度的化学反应动力学)。在本发明中, 若反应气体主要成份是甲烷和氢气, 而且甲烷和氢气的浓度调到适合的比例, 并且水蒸汽 (H_2O) 维持在预定浓度或以下, 那么还原和渗碳反应可以迅速地同时进行, 因而获得了反应气体的高反应效率。当用于反应第二阶段的气体具有以下组分:

$\text{H}_2 + \text{CH}_4 \geq 65\%$ ($\text{CH}_4 \geq 20\%$), $\text{H}_2\text{O} \leq 1.5\%$, 该气体满足上述条件。

根据反应式 (10), CO 或 CO_2 作为渗碳反应的反应气体组分, 同时在甲烷的渗碳反应中也作为催化剂。因此, 增加了反应速度。所以, 优选 CO 或 CO_2 以预定的浓度存在以缩短反应时间。在使用图 1 的实验装置进行相同的
15 第一反应阶段后, 改变入口反应气体中 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 的百分比来进行第二阶段的反应。结果列于图 11。

图 11 (a) 表示在 30 - 75% 渗碳率时, 平均渗碳速度和入口的 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 的百分比的关系。如图 11 (a) 中所示, 平均渗碳速度随入口 ($\text{CO} + \text{CO}_2$) 的百分比增加而增加, 并且平均渗碳速度在约 20% 时达到饱和。对于实际工业
20 应用, 理想的是平均渗碳速度不小于 6% / 小时, 并且 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 的百分比至少约 0.3% 是重要的。若改变第二段气体的入口 ($\text{CO} + \text{CO}_2$) %, 那么在图 11 (b) 中示出了第二反应阶段过程中的平均出口 - 入口 ($\text{CO} + \text{CO}_2$) %, 从图 11 (b) 清楚可见, 若入口 ($\text{CO} + \text{CO}_2$) % 较低, 则在 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 和原料反应期间产生 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 。若入口 ($\text{CO} + \text{CO}_2$) % 较高, 则消耗 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 。也就是说, 当入口 $\text{CO} +$
25 CO_2 不小于约 3% 时, 有时必须向循环气体中供应 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 。

本发明的目的是在渗碳反应中使用甲烷作为主要反应成份来使天然气转化的 $\text{CO} + \text{H}_2$ 的进料最小 (如上所述)。因此, 满足下列式:

$15\% \geq \text{CO} + \text{CO}_2 \geq 0.5\%$, 可以获得工业上反应速度的重要效果 (即, 缩短反应时间); 同时, 可以实现高的渗碳反应效率。因此, 若用于进行第二
30 段反应的气体具有满足下式的成份:

$\text{H}_2 + \text{CH}_4 \geq 65\%$ ($\text{CH}_4 \geq 20\%$),

$$15\% \geq \text{CO} + \text{CO}_2 \geq 0.5\%, \quad \text{H}_2\text{O} \leq 1.5\%,$$

惰性气体成份如 $\text{N}_2 \leq 20\%$ ，反应时间缩短，从而有可能使用实际工业上的应用方法。

在本发明的第六项中，也优选将甲烷加入到在第一阶段反应所用的还原气体中使得可以调节在还原气体中的氢气含量，并且优选将氢气或甲烷加入到第二阶段反应所用的还原和渗碳气体中使得可以调节在还原和渗碳气体中的氢气和甲烷含量。

根据本发明的第六项生产碳化三铁的方法，可以将甲烷气体加入到第一反应阶段的还原气体中来改变氢气的比例，从而控制还原反应的反应速度。因此，有可能控制第一反应阶段的还原程度，控制获得预定还原程度的反应时间，同时控制在本发明的第三项范围内的第一反应阶段的产物中金属铁的含量。

另外，通过控制如下式(13)所示的一氧化碳和氢气反应合成甲烷，可以防止气体的还原能力的下降(即， CO_2 和 H_2 浓度的降低，和 H_2O 浓度的提高)。维持还原反应的反应速度从而有可能控制反应时间，并且降低反应气体的消耗和氢气和一氧化碳的进料，



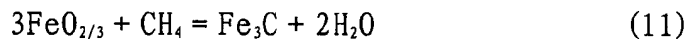
此外，将氢气或甲烷加入第二反应阶段的还原和渗碳气体中可以改变氢气与甲烷的成份比例。因此，可以控制渗碳反应的反应速度。所以，可以控制渗碳率(即转化为碳化三铁的转化率)和反应时间，直到在第二反应阶段获得预定的渗碳率。

可以控制继续还原反应的反应速度和渗碳反应的反应速度之间的相对关系，从而有可能如式(1)、(2)和(3)所示，继续进行还原反应，同时如式(4)所示，进行渗碳反应。另外，可以控制最终产物的渗碳率以及残余氧化铁的形式和量；同时可以缩短反应时间并以循环方式最有效地利用反应气体。

此外，在本发明的第七项中，在反应第一阶段，赤铁矿作为炼铁的含铁原料的还原度优选为50-65%，更优选为55-62%。本文中所用的术语“还原度”是指减少的氧原子数与每个赤铁矿(Fe_2O_3)的铁原子的氧原子数(即，将赤铁矿的氧原子数减去已进行还原反应的氧化铁的每个铁原子的氧原子数而得到的数)之比。例如，磁铁矿(Fe_3O_4)，方铁矿(FeO)和还原铁(Fe)

的还原度分别为约 11%、约 33% 和约 100%。

甲烷(CH₄)用作反应气体成份以在第二反应阶段进行进一步还原和渗碳反应的化学计量关系如式(11)所示:



5 就实际的 FeO_{2/3}成份而言,当赤铁矿(Fe₂O₃)用作原料时,金属铁(M Fe)和氧化铁(磁铁矿(Fe₃O₄)和/或方铁矿(FeO))以及还原度的关系列于表 5。还原度约为 56%。

10 根据本发明的第七项的生产碳化三铁的方法,若在第一级反应中赤铁矿的还原度为 50-65%,那么总反应时间(第一级反应和第二级反应之和)为最短;同时,在第二级反应的渗碳反应中产生的氢气量和还原反应所需氢气量基本相同。因此,从化学反应平衡的角度,只需提供渗碳气体就可以进行第二级反应。

15 因为固体和气体间的催化反应速度通常较低,所以对气体进行循环,从而有效地利用气体。也就是说,提供反应气体成份维持反应气体的平衡成份,同时将固定量的反应气体进行循环。在本发明中,分别在第一和第二反应阶段提供氢气和甲烷。

在本发明的第八项中,优选地,赤铁矿生成碳化三铁的最终转化率为 90-99%,更优选 93%或以上,更优选 95%或以上。

20 根据本发明的第八项生产碳化三铁的方法,赤铁矿生成碳化三铁的最终转化率为 90-99(原子)%,因而获得了合适的产品。若转化率小于 90(原子)%,碳化三铁的质量降低。另一方面,若转化率大于 99(原子)%,产生的游离碳的量增加。

在本发明的第九项中,第一级反应温度优选为 550-750℃,更优选 610-650℃。

25 根据本发明的第九项生产碳化三铁的方法,第一级反应温度为 550-750℃,因此,获得了适合进行上述反应的温度。若反应温度低于 550℃,反应速度较低,从而反应时间较长。因此,必须调节温度大于 550℃。另一方面,若反应温度大于 750℃,这将对反应器的耐热结构有不利的影
30 增加,因此,在传统方法中,反应在低于上述温度如 590℃下进行。在生产碳化三铁的本方法中,还原反应分为两个阶段,并且在第一反应阶段中的

还原度并不特别高。因此，即使反应温度高，也不会发生烧结并不产生负面影响(如反应速度降低)。

在本发明的第十项中，为了控制在炼铁和炼钢材料中的残余氧化铁的最终形式(如磁铁矿、方铁矿等)，优选在 550-750℃进行第二段反应。为了提供磁铁矿作为氧化铁残余形式(这是最稳定的形式)，温度优选在 550-590℃。为了缩短反应时间并使反应稳定地进行，温度优选为 610-650℃。

根据本发明的第十项生产碳化三铁的方法，第二阶段反应温度为 550-750℃。因此，不会发生烧结或反应过的铁矿石粘结到炉壁上，这就易于控制碳化三铁产品中残余氧化铁的形式(如磁铁矿、方铁矿)，并缩短反应时间。

也就是说，在第二阶段反应中，继续的还原反应、渗碳反应和转化为铁可以同时进行(因为当还原率高时进行渗碳反应，所以烧结比只进行还原的情况发生的机会少)，并且反应是在不产生烧结或铁矿石粘结到炉壁上的情况下进行。因此，若反应温度增加，则缩短了反应时间。所以，第二阶段优选在不发生烧结或铁矿石粘结到炉壁的情况下如 610-750℃进行。

在第二反应阶段，为了获得产品稳定性，防止在产品运输和长期贮存过程中自发燃烧，不仅得到所希望的生成碳化三铁(Fe_3C)的转化率，而且控制残余铁的化学形式(如金属铁(Fe)，磁铁矿(Fe_3O_4)，方铁矿(FeO)等)也是重要的。就与水发生放热反应来说，铁化合物的相对稳定性的顺序是： Fe_3O_4 (最稳定)， FeO 和 Fe 。在长期运输和贮存的情况下，有时将尽可能多的残余铁组分，即，碳化三铁产品中除碳化三铁以外的组分，转化为最稳定的 Fe_3O_4 是理想的。在这种情况下，如从图 9 可知，在约 575℃或以下，不存在 FeO 。因此，有可能在 550-570℃进行反应，使得所有残余铁组分为 Fe_3O_4 形式。

在本发明的第十一项中，第二阶段反应温度优选在 590-750℃，更优选 610-650℃进行。

根据本发明的第十一项生产碳化三铁的方法，第二阶段反应温度在 590-750℃，这对于快速生产碳化三铁是一个合适的温度。理由如下：如图 9 中所示，在 $\text{Fe}-\text{H}-\text{O}$ 体系还原平衡中，在反应温度为 590℃或以下，磁铁矿(Fe_3O_4)区较宽。当磁铁矿在还原反应中长时间存在，生成碳化三铁渗碳

反应的最后阶段速度放慢，从而需要长时间充分转化为 Fe_3C 。因此，必须将反应温度调到 590°C 或以上，以远离磁铁矿区，并且可以相对高的量，设定 H_2O 与 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ 之比。也就是说，使用相同的 H_2O 与 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ 之比和相同量的反应气体进行还原反应，可以得到尽可能多的金属铁含量，并且甚至在生产碳化三铁的渗碳反应最后阶段，由于存在金属铁，因而可以维持较高的渗碳反应速度，从金属铁生成碳化三铁。另一方面，若反应温度调节到 750°C 或以上，这将对反应器的耐热结果产生不利的影响。此外，在第二级反应的还原之后不断地进行渗碳反应，因而不会引起烧结。所以，反应温度能上升。

5 在本发明的第十二项中，优选从用于第二阶段反应的反应气体中除去水蒸汽来降低水的分压。

根据本发明的第十二项生产碳化三铁的方法，从第二阶段反应的反应气体中除去水蒸汽，可以降低水蒸汽分压。因此，在 $\text{Fe}-\text{H}-\text{O}$ 体系还原平衡中， $\text{FeO}-\text{Fe}$ 区变宽而磁铁矿区变窄。因此，有可能防止由于磁铁矿的存在而引起的渗碳反应的下降，从而缩短反应时间。

15 在本发明的第十三项中，优选将二氧化碳和氢气加入到用于第二阶段反应的反应气体中。

根据本发明的第十三项生产碳化三铁方法，将二氧化碳和氢气加入到第二阶段反应的反应气体中。因此，进行下述反应式(14)的反应，从而一氧化碳和二氧化碳的温度增加。因此，可以极大地提高渗碳的反应速度。



在本发明的第十四项中，第一阶段和第二阶段反应的反应压力优选为 $1-9.9\text{kgf}/\text{cm}^2\text{G}$ ，更优选为 $2-5\text{kgf}/\text{cm}^2\text{G}$ (G 定义为表压)。

25 根据本发明的第十四项生产碳化三铁的方法，第一和第二反应阶段的反应压力为 $1-9.9\text{kgf}/\text{cm}^2\text{G}$ 。该反应压力适于得到上述反应。若反应压力低于 $1\text{kgf}/\text{cm}^2\text{G}$ ，反应速度较低，因而反应时间较长。另一方面，若反应压力大于 $9.9\text{kgf}/\text{cm}^2\text{G}$ ，反应器中的水蒸汽凝结，并粘结在进料的原料上，然后，进料不能均匀地流动，导致生成碳化三铁的转化率降低。另外，较高的压力对反应器和反应器气体供应管的强度有不利影响。

30 就压力对还原反应(主要在第一反应阶段进行)和还原反应速度影响而言，当压力增加到 $5-6\text{atm}$ (即约 $4-5\text{kgf}/\text{cm}^2\text{G}$)，还原度通常增加。若压力高于上述范围，压力对还原率的影响较小，并且压力为 6atm 或更低，这对

于实际应用是经济的。

在第二反应阶段，继续进行还原和渗碳反应。为了保持高的还原和渗碳反应力，即使以循环方式使用气体，优选除去还原反应中生成的 H_2O 以尽可能降低 H_2O 的浓度。当气体经过冷却处理以除去 H_2O 时，若压力较高， H_2O 的量相对降低。当压力增加时，渗碳反应的甲烷组分的平衡浓度增加，作为还原组分的氢气浓度变得相对较低。因此，优选在足够的压力下进行操作以保持还原速率和渗碳速率的合适的关系。优选的压力为3-6atm。在本发明的第十四项的方法中，调节该操作压力至一合适值，从而有可能缩短反应时间，获得有利的反应经济性。

10 在本发明的第十五项中，优选将供入反应器的第一和第二阶段反应的原料进行预热或预冷至各反应阶段的反应温度 $\pm 100^\circ C$ 。

根据本发明的第十五项生产 Fe_3C 的方法，将加入第一和第二级反应器中的细筛原料预热或预冷至每段反应温度 $\pm 100^\circ C$ 。

15 因此，原料进料不会附聚，并且冷凝的水蒸汽不会对原料的流动能力产生不利影响。因为反应式(1)-(3)的还原反应是吸热反应，所以进料被冷却。供给第二反应阶段的进料具有特别高的反应活性，并且在反应开始快速地产生水蒸汽冷却进料。因此，产生的水蒸汽冷凝粘结在进料上，从而阻碍了进料的流动。因此，供给反应器的进料预热至约反应温度，从而防止水蒸汽冷凝，并防止了反应速度下降。

20 此外，根据用于炼铁和含铁原料的形式，第一阶段反应的温度能对随后的第二反应阶段的反应速度产生影响。例如，在比第二阶段反应低几十度的温度下进行第一阶段的还原反应，增加了单位重量原料的表面积。这提供了第二阶段的反应一种活性更高并且部分金属化的原料。然后，原料(具有相对的活性)进行继续还原和渗碳反应，从而缩短了整个反应时间。

25 为了使碳化三铁的残余铁成份最大程度为稳定的磁铁矿，并且缩短总的反应时间，在第一阶段，反应在尽可能高的温度进行后，也可在较低温度如 $575^\circ C$ 或以下，进行第二段反应。

30 根据本发明，有时必须向反应第一阶段的反应器的原料加入足够的热，并加入经预热的原料以提供部分反应热，从而避免反应气体过热。除了将反应第一阶段加入的原料预热以外，有时还必须进行初步处理，如从起始物质中除去结合的水。在这种情况下，在至少比第一阶段反应高 $100^\circ C$ 的温度进行预热操作是有效的。本发明包括这一操作。

本发明的第十六项提供了进行本发明工艺的装置，生产炼铁和炼钢的原料。该原料含有碳化三铁作为主要组分。该装置对用于炼铁的含铁原料进行还原和渗碳(例如铁矿石或炼铁工艺产生的粉尘等，它们含有至少一种氧化铁和氢氧化铁，或两种或两种以上的氧化铁，如赤铁矿、磁铁矿和方铁矿，和氢氧化铁，如氢氧化二铁和氢氧化三铁，的混合物作为主要成份)。

该装置包含用于第一级反应工艺以将用于炼铁的含铁原料部分还原的第一级反应单元，和用于第二级反应工艺以将部分还原的含铁原料进行进一步还原和渗碳反应的第二级反应单元，其中，原料输送管线与第一级反应单元的上部相连；部分还原的材料输送管线位于第一级反应单元的下部，与第二级反应单元上部相连；而碳化三铁的回收管线在操作上与第二级反应单元的下部相连；并且其中第一级反应气体的循环回路包括第一级反应气体输送管线(其具有一末端，该端部通过压缩机和加热器同第一级反应单元气体入口相连)和位于第一级反应单元气体出口的循环管线(其通过一洗涤器与第一级反应气体输送管线的另一端相连)，而第二级反应气体循环回路包括第二级反应气体输送管线(其有一末端，通过压缩机和加热器与第二级反应单元气体的入口相连)和位于第二级反应单元气体出口的循环管线(其通过一洗涤器同第二级反应气体输送管线的另一端相连)，其中主要含有氢气的还原气体的供应线与第一级反应气体输送管线相连，而主要含有甲烷的还原和渗碳气体的供应线，与第二级反应气体输送线相连，从而可以向每一个第一级和第二级反应单元连续提供不同的反应气体。

根据本发明的第一至第十五项所述的反应工艺和条件，该装置可以有效地控制第一和第二级反应工艺中的各自反应。此外，基本上所有各自的反应气体均可以循环方式使用，并且在除去粉尘和水之后，可以以循环方式有效地利用。优选地，本发明的装置如图5所示进行建造，例如，用于调整每个反应阶段中反应气体组分的独立的气体回路与每个反应装置和各自的气体循环回路相连。

本发明生产第十六项的碳化三铁的装置的一个具体实施方案如图5所示。第一级反应工艺进行还原直到原料中20-70(原子)%的总铁被金属化，而第二级反应工艺则进行继续还原，并转化产生碳化三铁。反应分别在独立的反应装置41和61中进行。反应完成后，从废气中除去粉尘和不纯气体组分，在洗涤器45和65中进行。为了控制气体组分，反应气体用还原气体或渗碳气体补充之后，通过再循环压缩机42和62以及气体加热器43

和 63, 第一级反应气体循环回路 40 和第二级反应气体回路 60, 输入反应器 41 和 61, 从而可以独立地将反应气体送入第一级反应器 41 和第二级反应器 61。此外, 相应原料的组分和反应特征, 可容易地调节和控制各自不同的最佳操作条件, 并控制最终产品的成份。也可以降低设备大小, 并降低能源消耗, 从而改善经济性。

上述装置可作为批料生产装置或连续生产装置, 由原料供应线 80 将原料供入第一反应装置 41, 并由传输线 81 将在第一反应装置 41 中制备的部分金属化的原料传输给第二反应装置 61, 并且批料地或连续地通过出料管线 82, 将在第二反应装置 61 中生产的碳化三铁产品排出。在连续生产工艺的情况下, 特别是, 可使用流化床反应装置有效地生产高渗碳率的 Fe_3C 产品或组分稍有变化的 Fe_3C 产品, 其中, 在本发明的第十八项中, 内反应区包含一个隔墙, 为原料提供路径来通过反应工艺。

此外, 根据图 16 所示的实施方案, 若在第一级气体循环回路 40 和第二级气体循环回路 60 之间提供连接线 101 和 102, 以将在第一级气体循环回路 40 中部分含高浓度氢气组分的气体供给第二级气体循环回路 60 或将在第二级气体循环回路 60 中部分含高浓度甲烷的气体供入第一级气体循环回路 40。管线 101 和 102 使得有可能以相应于所消耗的气体组分量, 提供特定的反应气体组分(如氢、甲烷等), 这个量本身又对应于不同反应器中的反应量, 并有可能有效地控制反应气体组分的浓度。

在本发明第十七项中, 第一级和第二级反应优选使用流化床反应器进行。

根据本发明第十七项的生产碳化三铁的本发明装置, 反应过程的第一和第二阶段均分别在流化床反应器中进行。流化床反应可使反应优化, 从而将炼铁的固体含铁原料与还原气体和渗碳气体接触, 以转化成碳化三铁。流化床反应器均匀地进行反应, 其中细筛的含铁原料加料到反应器上部, 反应气体由反应器下部供入。原料和产品的供应和排出可以连续地进行。此外, 由于接触面积大, 反应时间缩短。

在本发明第十八项中, 优选, 流化床反应器具有隔墙, 以防止原料颗粒直接从入口运动到反应器的出口。

根据本发明第十八项, 生产碳化三铁的本发明的装置, 使用具有隔墙的反应器以防止原料颗粒直接从入口运动到出口。这样的反应器防止原料和反应产物在反应器中混合。所以可提高生产 Fe_3C 产品的转化率。通常,

对于没有隔墙的流化床反应器，难以提高反应程度，因此将许多反应器串联，来提高反应程度。根据本发明，仅使用一个具有隔墙的流化床反应器，可以获得高的反应度。

5 有可能防止反应器入口的原料(如进料)和出口的产物混合，从而可以均匀地进行反应。

在本发明第十九项中，用于制备炼铁的含铁原料(主要含有粗颗粒)的第一级和第二级反应，优选在长方形立式移动床反应器中进行(该反应器沿相对的长方形墙，在相应的高度安装有多层的入口和出口空气箱)，从而使气体水平地流经反应器，而排出的固体材料沿垂直方向流动，如图 21 所示的炉。

10 根据本发明第十九项的生产碳化三铁的本发明装置，即使原料含有大量直径大于 6mm 的粗颗粒，可以有效地生产用于炼铁的含铁原料。在本发明的方法中，反应气体量相对较大，并且反应气体与固体颗粒充分地接触。流化床反应器是一个用于细筛的原料的适合反应装置。在原料含有大量直径大于 6mm 的粗颗粒的情况下，需要大量的反应气体用于流化。然而在此情况下，在立式移动床反应器中，需要使气体水平地流动以减小压力损失，并需要将较大量的气体与新气体沿垂直方向均匀地接触。因此，有可能通过位于相对的长方形反应器壁的相应高度的入口和出口空气箱来沿垂直方向均匀地提供反应气体。

20 将上入口和出口空气箱分别与第一级反应的反应气体的供应管线和废气管线相连，并将下入口和出口空气箱与第二级反应的反应气体供应管线和废气管线相连，可以使用一个立式移动床反应器进行第一和第二级反应。在这种情况下，通过将用于第一级反应气体的最下部的空气箱和第二级反应气体的最上部的空气箱间的距离调节到在炉中水平气体流动方向上墙间长度的一至二倍，可以防止第一级和第二级反应气体混合。

25 从上可以看到，根据本发明生产碳化三铁的方法和装置具有如下优点：
(1)如本发明第一项的生产 Fe_3C 的方法，可以缩短反应时间。反应可在高温进行而不引起烧结，因此可进一步增加反应速度，缩短反应时间。与进行常规方法的装置规模一样的情况下，可以增加产量。

30 由于反应温度增加，反应时间缩短，需用于第一级和第二级反应的还原和渗碳气体的流动速度可以极大地下降。因此，即使反应气体流动需要两个系统，并且装置复杂，由于反应气体流速下降和产量上升等，该方法

具有足够的经济性。

此外，由于在各反应阶段，可以采用各种调节(在生产碳化三铁的常规方法中，如国际专利申请 No. 6-501983(PCT/US 91/05198)的日文公开说明书所述的单一工艺中，不能采用)，所以本方法是一个灵活的工艺，从而
5 可以易于控制工艺参数，如转化率和反应速度。

(2)如本发明第二项生产 Fe_3C 的方法，采用易于得到的气体，可显示上述(1)中所述的优点。

与使用含 CO 的气体作为渗碳反应的主要成份的常规方法(如出版物 6 和 7 中所述)相比，可以降低用于生产氢气和 CO 的转化气体的量。另外，
10 可以降低能量消耗，并使设备小型化。

此外，与德国专利 4320359 中公开的传统工艺(包括将部分渗碳气体加入第二级出口反应气体中，并在第一级反应中使用所得的气体)相比，可以极大地缩短第一级的反应时间，从而由于设备小型化而得到经济性。

(3)根据本发明第三项生产 Fe_3C 的方法，即使在将除了赤铁矿的含铁原料，如，其它氧化铁或氢氧化铁或混合物与含有炼铁厂产生的粉尘和铁屑的金属铁反应的情况下，也可进行第一级反应，以将原料还原至预定还原度/金属铁含量，而不管在含铁原料中氧化铁的状态或金属铁等混合物的状态(适于加料在第二级反应操作中)。因此，可以采用甲烷作为第二级反应
15 工艺中主要还原和渗碳反应的合适成份。因此，可以灵活地操作，同时降低反应时间及反应气体量。
20

若碳化三铁产品在炼铁和炼钢炉中作为铁原料，则可提供具有预定性质的 Fe_3C 产品以实现需要的功能，如提供铁源和能源的功能或由于残余氧化物的氧与碳化三铁的碳反应产生的 CO_2 ，加速了精炼作用，同时根据不同炉的工艺要求，表现出如上述(1)和(2)中所述的优点。

此外，通过将第一级反应的金属化度调节在 25-70(原子)%，可以专门向第二级反应中加入甲烷，从而缩短总的反应时间。将金属化度调整到 30-65(原子)%，可以使总反应时间最少。通过将所述的炼铁的含铁原料生成碳化三铁的最终转化率调整到至少 75(原子)%，可以生产具有最佳转化率的炼铁或炼钢原料。
25

(4)根据本发明第四和第五项生产 Fe_3C 的方法，使用易于得到的气体组分，可得到上述(1)中所述的优点。
30

(5)如本发明第六项的生产 Fe_3C 的方法，可以控制还原反应的反应速

度，从而可以控制还原度和需要在第一级反应中得到预定还原度的反应时间。

5 可以控制渗碳反应的反应速度，从而可以控制渗碳率(生成碳化三铁的转化率)，和在第二级反应中得到预定渗碳率的反应时间。因此可以精确地控制反应预定的渗碳率，同时防止游离碳的产生。

10 (6)根据本发明第七项的生产 Fe_3C 的方法，可调节在第二级反应的渗碳过程中由甲烷生成的氢气的量和还原反应的所需氢气的量至基本相同，从而从化学反应平衡角度，可只提供渗碳气体就可进行第二级反应。因此，无须对反应气体成份进行复杂的调节。即使使用循环反应气体，也可以分

15 别在第一级和第二级反应中提供氢和甲烷气体，所以，如调节反应气体成份这样的操作容易进行。

(7)根据本发明第八项的生产 Fe_3C 的方法，可得到合适的产品形态，维持碳化三铁产品的价值，并防止游离碳的产生。

15 (8)根据本发明第九项的生产 Fe_3C 的方法，可选择适合具有上述优点的反应温度，同时提高反应速度，而对反应器耐热结构不会产生负面影响。

20 (9)根据本发明第十项的生产 Fe_3C 的方法，不会出现如烧结、产生游离碳的缺点，并且通过提高反应进行温度来缩短反应时间，如图 3 和 4 所示。将反应温度设定在 575°C 或更低，碳化三铁产品中的残余铁的形式可以为对空气中水分稳定的磁铁矿 (Fe_3O_4)，如图 15 所示。因此，在反应参数上，本发明表现为灵敏性。

(10)根据本发明第十一项生产 Fe_3C 的方法，反应温度应当合适，以防止生成 Fe_3C 的转化变慢，缩短反应时间，并得到设备上的经济性。

25 (11)根据本发明第十二项的生产 Fe_3C 的方法，在 $\text{Fe}-\text{H}-\text{O}$ 体系还原平衡中， FeO 和 Fe 存在的区域较大，而磁铁矿存在区域较窄。因此，可以抑制由于磁铁矿的存在而产生渗碳反应速度下降，从而缩短反应时间。

(12)根据本发明第十三项的生产 Fe_3C 的方法，可增加反应气体中 CO 和 CO_2 的浓度。因此，可极大地提高渗碳反应的反应速度，如图 11 所示。

(13)根据本发明第十四项的生产 Fe_3C 的方法，压力应当适于获得上述优点，同时降低反应时间，并满足经济上的要求。

30 (14)根据本发明第十五项的生产 Fe_3C 的方法，可防止由于反应开始产生的水蒸汽的冷凝而产生的产品凝聚和不易流动。因此，可以防止如反应速度、反应程度下降等缺点。

(15)如本发明第一至十五项的方法,可使用本发明第十六项的生产碳化三铁的装置。在工业规模装置中,与用于传统方法的装置相比,可缩短反应时间,降低能耗,并使设备小型化,如图8-a最右边一栏所示。

(16)如本发明第十七项生产 Fe_3C 的本发明的装置,通过将用于炼铁的
5 固体含铁原料与还原和渗碳气体接触可使反应最佳化以生成 Fe_3C 。

(17)如本发明第十八项生产 Fe_3C 的本发明的装置,可提高反应速度。因此可以减少用于提高反应速度的流化床数量。

也可防止入口处的原料和反应器出口处的 Fe_3C 产品混合。因此可使反应均匀地进行。此外,在具有相同的平均停留时间反应中,可获得碳化三铁转化率高的产品。
10

(18)如本发明第十九项生产 Fe_3C 的本发明的装置,尽管使用一般不适合流化的主要含有粗颗粒的原料,也可使反应气体具有高的利用率和得到高的碳化三铁的转化率,并且可在实际中使用设备。

附图说明

15 图1是说明根据本发明的一个实施方案,实施生产 Fe_3C 方法的实验装置示意图。

图2是使用图1的实验装置进行的试验A所得结果的原料(进料)组分比率和时间的关系曲线。

20 图3是使用图1的实验装置进行的试验B的结果中得出的原料(进料)组分比率和时间的关系曲线。

图4是使用图1的实验装置进行的试验C的结果中得出的原料(进料)组分比率和时间的关系曲线。

图5是说明生产碳化三铁装置的实施方案的示意图,该装置是根据本发明的一个实施方案来进行生产碳化三铁的方法。

25 图6(a)是说明用在图5生产装置中的流化床反应器的纵截面图;图6(b)是所述反应器的横截面图。

图7(a)到7(e)是说明图6的流化床反应器的各种实施方案横截面。

图8是说明在铁矿石还原反应中反应温度($^{\circ}\text{C}$)和反应时间(分钟)的关系曲线。

30 图9是 $\text{Fe}-\text{H}-\text{O}$ 体系的平衡图。

图10是说明渗碳反应气体的类型与所需的蒸汽转化量的关系表。

图11(a)是说明 CO 和 CO_2 的浓度与渗碳速度的关系曲线;图11(b)是说

明在反应气体中 CO 和 CO₂ 比例增加/降低的曲线。

图 12 是说明在由氧化铁生产碳化三铁的工艺中，还原反应和渗碳反应关系示意图。

图 13(a)是说明渗碳速度和金属铁与氧化铁的比例的关系曲线；图 13(b)是说明就每种新材料的表观渗碳反应速度(apparent carburizing speed)的实施例。

图 14(a)和(b)是说明在第一级反应中金属化程度和反应时间的关系曲线。

图 15(a)是说明循环气体流速和温度/压力的关系曲线；图 15(b)是产品成份表。

图 16 是生产碳化三铁装置另一个实施方案的示意图，该装置根据本发明的一个实施方案用于进行生产碳化三铁的方法。

图 17 是就表 1 而言，在入口气体成份反应之后，在出口气体成份的变化曲线。

图 18 是就表 2 而言，在入口气体成份反应之后，在出口气体成份的变化曲线。

图 19 是使用热平衡渗碳反应实验装置的实验关于气压影响的结果曲线。

图 20 是使用图 5 中的装置，在各种操作条件下，对各种原料进行测试的实验规模的实验仪器的一个实施方案的示意图。

图 21 是本发明的立式移动床反应器的一个实施方案的示意图，该反应器适于由粗颗粒的原料生成 Fe₃C，其中气体水平流动而固体原料在反应器中垂直方向加入和移动。

图 22(a)是以冷模型试验结果说明图 1, 5, 6 和 7 的曲线，这些冷模型试验是为了证实在流化床反应器内部存在的隔墙的效果而进行；图 22(b)是由表中数据所得到的 Fe₃C 转化率的表。

在下文将对根据本发明进行生产 Fe₃C 的方法的试验及其结果进行说明。此外，还对根据本发明生产 Fe₃C 装置的实施方案和生产方法进行说明。

(1) 试验仪器

进行本发明生产 Fe₃C 的方法的试验装置的实施方案，包括一个流化床反应器 1 及其外围设备，如图 1 的示意图所示。流化床反应器 1 通常为圆柱

形，并安有一个电加热器以提供预定的温度。在该实施方案中，标称直径为50mm的管道用作流化床反应器的主要部件。另外，温度检测传感器3a、3b、3c、3d、3e和3f沿着反应器1长度的方向，分别位于从流化床反应器1的底部127mm、187mm、422mm、697mm和1007mm和流化床反应器1的顶部，以测量反应器1内的温度。

通过一个闭锁料斗6和一组阀门26，由管线4将料斗5与流化床反应器1上部的周边部位相连，以使细筛的进料(如赤铁矿(Fe_2O_3))在加压的状态从料斗5流入流化床反应器1中。另外，冷却器8在操作上，由管线7与流化床反应器1的底部周边部分相连，以将从反应器1的内部排出的材料充分冷却。

流化床反应器1的底部，通过管线11和12，与贮气罐10相连，以使在贮气罐10中预定组分的反应气体流入流化床反应器1中。此外，在管线11和12之间，在操作上还提供一个饱和器13以用水将反应气饱和。

管线20、21和22相互串连；管线20与流化床反应器1上部的周边部分相连，以将反应后的废气导入焚化设备(未示出)。另外，可以使用在操作上位位于管线20和21之间的除尘器和插入管线21中的过滤器27除去废气中所含的原料粉尘。管线21还安有一个气体冷却器25，以将废气冷凝成水，然后在排水分离器24中分离。

(2)试验条件和结果

(A)第一，进行单一的操作，也就是说，使用含有还原气体和渗碳气体的混合气，将主要含有赤铁矿(Fe_2O_3)的铁矿石进行催化反应，以将铁矿石转化生成碳化三铁的传统方法。实验条件如下：

试验所用的铁矿石的成份为：65.3%(重量)的铁，1.67(重量) Al_2O_3 ，3.02%(重量) SiO_2 和0.080%(重量)P。当铁矿石的颗粒大小不大于1.0mm之后，将铁矿石(3.52kg)加料到流化床反应器1中，(即细颗粒铁矿石粒径在1.0-0.1mm不小于80%(重量)，粒径不大于0.068mm为13.4%)。反应气体成份如下：

$\text{CO} + \text{CO}_2$ ：约5%， $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leq$ 约4%，

$\text{H}_2 + \text{CH}_4$ ：约85%($\text{CH}_4 > \text{H}_2$)， $\text{N}_2 \leq$ 约8%。

然后，反应气体以 $2.15\text{Nm}^3/\text{小时}$ 的流速流入流化床反应器1中。在流化床反应器1的温度和压力分别保持在 $590\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $3\text{kgf/cm}^2\text{G}$ 。使用这些温度和

压力的实验条件的数据，列入表1中。

表1

时间(hr.)	温度(°C)						压力 (kgf/cm ² G)
	(从反应器的底部)						
进行的	127mm	187mm	442mm	697mm	1707mm	净空	
0.0	513	517	534	536	526	507	3.0
0.5	214	252	579	578	555	518	3.0
1.0	199	232	577	583	562	528	3.0
1.5	199	223	590	589	574	550	3.0
2.0	202	217	594	596	578	552	3.0
2.5	204	220	595	597	583	556	3.0
3.0	204	220	592	595	585	561	3.0
3.5	206	225	597	600	583	562	3.0
4.0	205	223	598	599	584	563	3.0
4.5	208	227	603	604	583	563	
5.0	205	223	599	599	583	564	
5.5	207	235	612	615	585	564	
6.0	199	220	607	608	582	565	
6.5	206	232	607	607	580	566	
7.0	205	233	609	609	580	566	
7.5	208	235	607	608	579	566	2.5
8.0	205	231	601	603	581	565	
8.5	312	578	595	595	582	564	
9.0	559	566	591	594	581	564	2.9
9.5	568	577	600	600	581	564	3.0

表 1 续

时间(hr.)	温度(°C)						压力 (kgf/cm ² G)
	(从反应器的底部)						
进行的	127mm	187mm	442mm	697mm	1707mm	净空	
10.0	549	557	586	593	581	564	3.1
10.5	560	571	599	603	581	564	
11.0	559	569	598	600	580	564	
11.5	561	571	597	600	583	564	
12.0	560	570	599	600	583	565	
12.5	556	568	597	599	583	565	
13.0	564	575	605	603	583	566	
13.5	563	574	601	601	582	566	
14.0	551	563	583	587	580	566	
14.5	556	570	600	599	581	566	
15.0	557	568	601	601	581	567	
15.5	555	571	603	602	580	566	
16.0	547	562	597	598	578	566	
16.5	542	561	597	598	579	566	
17.0	215	262	608	610	579	564	
17.5	198	229	599	601	581	563	
18.0	205	228	592	593	579	561	
18.5	205	227	590	591	578	558	
19.0	207	230	589	591	578	556	
19.5	205	227	590	591	583	556	
20.0	204	227	590	592	584	556	

表 1 包括反应温度(表 1 的温度栏)和压力(压力栏), 反应开始后, 每 30 分钟进行测量。在温度栏标有 127mm、187mm、442mm、697mm、1707mm 和净空栏中为分别由图 1 的温度检测传感器 3a - 3f 检测到的温度。从使用入口气体组分的反应得到的出口气体组分列于图 17。该气体组分通过质谱检测并由气相色谱多次确认。

上述条件下所得到的实验结果，示于图2中。图2中的横坐标和纵坐标设定为时间(小时)和铁的原子比(例如，90% Fe₃C表示90%的总铁原子以Fe₃C形式存在)。从图2可知，生成Fe₃C以得到93%(原子)的转化率需要约20小时，这转化率对于Fe₃C产品是足够的。

5 (B)在将铁矿石转化为Fe₃C的实验中，先使用还原气体对原料进行催化反应(下文称之为第一级反应过程)，然后使用含还原和渗碳气体的气体混合物，将第一级反应产物进行催化反应(下文称之为第二级反应过程)。换句话说，根据本发明，试验分为部分还原反应和继续还原和渗碳反应。试验条件如下：

加入流化床反应器1中的铁矿石成份和量，反应气体的流速和流化床反应器1中的压力均与上述实验(A)相同，但是改变反应气体成份和流化床反应器1中的温度。即，第一级反应的反应气体成份从反应开始进行3小时如下：

H₂: 约74%； N₂, 约25%。

第一级反应开始后3小时，第二级反应中所用的气体成份如下：

CO + H₂O: 约6%， CO₂ + H₂O ≤ 约3.5% (H₂O ≤ 1.5%)

5 H₂ + CH₄: 80 - 85% (CH₄ > H₂), N₂ ≤ 10%。

流化床反应器1的温度保持在600℃。使用这些实验条件所得数据列于表2，其与上述表1类似。

0

5

0

表 2

时间(hr.)	温度(°C)						压力 (kgf/cm ² G)
	(从反应器的底部)						
进行的	127mm	187mm	442mm	697mm	1707mm	净空	
0.0	581	583	593	604	590	602	
0.5	576	581	596	604	603	583	
1.0	583	590	601	607	608	576	
1.5	589	594	603	606	591	555	
2.0	592	599	604	608	602	571	
2.5	594	601	606	608	608	571	
3.0	587	592	605	609	614	568	
3.5	590	595	606	608	599	566	
4.0	591	598	607	610	599	559	
4.5	590	596	606	609	608	562	
5.0	590	598	607	609	601	560	
5.5	586	595	606	609	607	561	
6.0	591	597	606	610	599	564	
6.5	588	592	605	609	603	567	
7.0	589	596	605	610	597	568	
7.5	580	587	607	610	598	569	
8.0	589	596	607	610	587	563	
8.5	579	587	611	613	594	570	

使用入口气体成份由反应得到的出口气体成份如图 18 所示。在第一级反应中，主要消耗氢，在第二级反应中，主要消耗甲烷，以得到类似于总反应式(7)的结果。

- 5 使用上述条件获得的实验结果列入图 3，其与图 2 相似。从图 3 的曲线可以看到：生成 Fe_3C 以达到 93 % (原子) 的转化率，需要 7.5 小时(该百分比(原子)适合于 Fe_3C 产品)，且与实验 A 相比，反应时间大大缩短。其原因是，该方法分为两个阶段，即：在第一阶段的铁矿石部分还原反应和在第二阶段进行继续还原和渗碳反应。因此，只考虑还原反应，在第一级反应中氢的浓度

增加。各级的还原率并不非常大，因此，不会引起烧结，并且反应温度可升高到 600 °C。

(C)最后，以与试验 B 相同的方式进行试验，不同的是，改变反应温度和压力。下面讨论试验条件。

5 加入流化床反应器 1 中的铁矿石成份和量，反应气体的流速均与实验 B 相同。在使用下列成份的反应气开始反应后，第一级反应进行 1.5 小时： H_2 约 70 %， $(N_2 + CH_4)$ 约 30 %。

开始反应后一个半小时，将第二级反应的反应气体成份，按如下进行调节： $CO + CO_2$: 约 7 %， $CO_2 + H_2O \leq 4.0 \%$ ($H_2O \leq 1.5 \%$)， $H_2 + CH_4$: 80 - 85
0 %， $N_2 \leq 10 \%$ 。流化床反应器中的温度和压力分别保持在 650 °C 和 5 个大气压。

上述条件的实验结果列入图 4，其与图 2、3 相似。从图 4 可以看到：达到 93 % (原子) 的 Fe_3C 转化率，需要约 5.5 小时 (该转化率对 Fe_3C 产品是合适的)，并且与试验 A 相比，可以大大缩短反应时间，其与试验 B 相似。由于反应温度上升，在反应的后阶段， Fe_3C 的产率不会下降。

5 (3) 生产 Fe_3C 装置

为了经济地生产含铁原料 (其含有 Fe_3C 主要成份) 用于高炉和化铁炉等中炼铁和在转炉及电炉等中炼钢，需要能进行连续转化的大型装置。根据本发明生产 Fe_3C 的装置的一个实施例示于图 5 的示意图中。

0 如图 5 所示，该方案的装置包括第一级反应部分 (称之为第一级气体循环回路 40) 用以将作为炼铁含铁原料的主要含有赤铁矿的铁矿石进行部分还原反应，和第二级反应部分 (称之为第二级气体循环回路 60) 以进行继续的还原和渗碳反应。就第一级反应部分 40 的流动而言，管线 46 和 47、压缩机 42、管线 48、热交换器 44、管线 49、加热器 43、管线 50、流化床反应器 41、
5 管线 51、热交换器 44、管线 52、洗涤器 45 和管线 53 构成了第一回路 40。即反应气体如通过气体入口，按序经管线 47、压缩机 42、管线 48、热交换器 44、管线 49、加热器 43、管线 50 引入流化床反应器 41 的底部附近。反应气体经管线 51、热交换线 44、管线 52、洗涤器 45、管线 53、管线 46
0 和 47 从流化床反应器顶部附近排出，从而形成第一反应气体的循环回路。从流化床反应器 41 的底部流向顶部的反应气体，通过压缩机 42 进行循环。流入流化床反应器 41 的反应气体，在热交换器 44 中进行热交换，反应完成后，

气体从反应器 41 中流出，然后由气体加热器 43 加热。洗涤器 45 包括一个空心主体 58、用于将水喷到气体的管线 56 和将水从主体 58 中排出的管线 57。将从反应器 41 流出的气体冷却，并且将在气体中存在的水蒸汽冷凝以除去水。此外，具有预定成份的气体，由在管线 46 和 47 之间的连接部位相接的
5 管线 54，供入循环回路 40；预定量的气体由在管线 53 和 46 之间的连接部位相接的管线 55，排出回路 40。调节进料气体和排出气体，以维持流入流化床反应器 41 中的反应气体具有恒定成份，从而防止气体组分的变化和反应速度的降低。

另外，第二反应气体在第二级反应部分中的流动，类似于第一反应气体
0 在第一级反应部分中的流动，如图 5 所示，其中将第一回路 40 的相应部件的参考号码加上 20，就得到第二回路 60 的参考号码。就第一回路 40，上面对第二回路 60 的元件及其功能进行了解释。

考虑到原料在反应器中的流动，由包括管线 80 的进料管线，将细筛的
5 铁矿石连续供入第一级反应部分 40 的流化床反应器 41 的上部；在反应器 41 中，已经经过部分还原反应的原料，通过包括管线 81 的供料线，连续地从流化床反应器 41 的底部流入第二级反应部分的流化床反应器 61 中。在流化床反应器 61 中，进行继续的还原反应和渗碳反应；并将已转化的 Fe_3C 由包括
0 管线 82 的回收管线连续地排出。

考虑到在各个第一和第二级所用的气体成份，由于只发生还原操作，所
0 以使用主要含氢气的还原气进行第一级反应。氢气的浓度较高，增加了还原反应的反应速度，从而与传统方法相比，可以缩短反应时间。由于既发生还原又发生渗碳反应，第二级反应使用含有氢和甲烷的气体混合物进行。然而在第一阶段的反应中进行了部分还原反应，因此，渗碳反应就认为更重要。因此，为了增加渗碳反应的反应速度，可以增加甲烷气体的浓度，从而可以
5 缩短反应时间。可以将预定量的甲烷气体加入到第一级反应的主要含 H_2 的还原气中，以降低 H_2 浓度，从而可以控制还原反应速度。另一方面，通过调整第二级反应的甲烷浓度，可以控制渗碳反应速度，从而可以控制反应时间而几乎不产生游离碳，并得到预定的渗碳率。

在该方案生产 Fe_3C 的装置中，在第一级反应中的赤铁矿的还原度为总
0 铁原子的 50 - 65 % (原子)。因此，在第二级反应的还原反应所需的氢气量与在渗碳反应中产生的氢气量相同。因此，可以只提供甲烷作为第二级反应

的反应气体。其理由是，如从上述反应式① - ④可知，若铁含量相同，还原反应所需的氢气与渗碳反应产生的氢气的比例为 9:4。因此，通过在化学计量上，分别调整第一级和第二级的还原度至约 56(原子)% 和继续的 44(原子)%，可以满足第二级反应中提供氢气。若在上述条件下操作设备，所用气体成份列于表 3。

表 3 中标有第一级和第二级的栏中，分别表示第一级和第二级反应。标有供入气体、排出气体、反应器入口和反应器出口的栏分别表示由图 5 的管线 54 和 74 供入第一和第二循环回路 40 和 60 的气体成份，经过管线 55 和 75 排出的气体成份，流入反应器 41 和 61 的成份，流出反应器 41 和 61 的气体成份，标题为 NCM/T* 表示流速，Nm³/t，其中 N 表示每吨(干重)待反应原料所需的反应气体在通常状态下的体积。此外，将反应器 41 和 61 中的压力和温度分别调整到 4 个大气压和 590 °C。如上所述，在反应第一级中只消耗氢气，甲烷气体的量几乎不变。因此，只有还原反应进行。另一方面，在第二级反应中，只消耗甲烷气体，氢气的量不变，因此，在渗碳反应中产生的氢气被还原反应中消耗的氢气所平衡。为了增加渗碳反应速度，缩短反应时间，将第一级和第二级反应温度和压力改变为 650 °C 和 5 个大气压来操作装置。所得结果列于表 4，其与表 3 相似。与传统装置相比，在这两个方案中，循环气体的流速大大下降。

生产 Fe₃C 转化率为 90(原子)% 或更高的 Fe₃C 产品所消耗的能量，可以使用天然气由年生产能力为 500,000 吨的装置产生，其基于上述结果计算出来。计算值列于表 8 - b。在常规方法中，直接生产还原铁或 Fe₃C 所消耗的能量，描述在出版物 10 中，列于表 8 - a。现发现，本发明可以得到相似和极大的改进结果。

表3

	第一级, 4 ATM 590 °C				第二级, 4 ATM 590 °C			
	供入气体	反应器入口	反应器出口	排出气体	供入气体	反应器入口	反应器出口	排出气体
% CO + CO ₂	0.20	2.06	2.11	2.68	0.47	2.88	2.84	3.01
% CO ₂ + H ₂	1.60	2.03	23.16	2.17	1.23	1.68	7.14	1.70
% H ₂ + CH ₄	97.80	94.60	73.45	93.51	97.63	94.79	89.41	94.64
% N ₂	0.50	2.48	2.48	3.14	0.95	1.64	1.58	1.68
NCMT*	411	1618	1619	61	200	3786	3916	103

表 4

	第一级. 5 ATM 650 °C				第二级, 5 ATM 650 °C			
	供入气体	反应器入口	反应器出口	排出气体	供入气体	反应器入口	反应器出口	排出气体
% CO + CO ₂	0.30	1.96	1.93	2.27	2.59	6.59	6.35	6.77
% CO ₂ + H ₂	0.20	1.58	16.50	1.83	3.49	2.91	9.07	2.87
% H ₂ + CH ₄	99.05	90.96	76.05	89.42	94.52	86.77	80.90	86.41
% N ₂	0.49	6.19	6.20	7.29	1.99	5.61	5.42	5.79
NCMT*	366	2278	2277	19	156	3433	3556	45

表 8a - 8b

工艺	表 8a							表 8b
	WIDREX	HYL III	FIOR	AREX	FIORII	现有技术 Fe ₃ C 的方法	本发明	
压力	大气压	5 巴	10 巴	大气压	10 巴		3 - 6 巴	
典型工厂生产力(mmt/y*)	1	1	0.4	0.5	1	0.32	0.5	
能量输入(Gcal/Wt)	2.5	2.7	4.0			3.0	2.7	
天然气(G/mt)	10	10.9	18	8.7	13	13	11.5	
电(kWh/mt)	125	85	200	70	150	230	130	
产品金属化度	> 92 %	> 92 %	93 %	93 %	93 %	Fe _a C > 90 %	Fe _a C > 90 %	
产品碳含量	1 - 2 %	1 - 4 %	0.5 %	2 %	1.5 %	< 6 % (Fe _a C)	< 6 % (Fe _a C)	

mmt/y = 百万吨/年

表 8a 来自出版物 10

表 8b 根据本发明, 对于工厂(规模 500,000 吨/年)的工艺的例子, 由上述结果计算得到。

(4)生产 Fe_3C 方法的实施例

(a)从赤铁矿到碳化三铁的转化率在 90 - 99(原子)% 范围内, 优选 93(原子)% 或更大, 且更优选 95(原子)% 或更大。转化率越高, 碳化三铁产品价值越大。

- 5 (b)反应第一阶段反应温度是 550 - 750 °C, 优选 600 - 750 °C。如上所述, 在本发明的反应第一阶段中, 还原度并不进行到很高的值, 并且, 因此, 不产生烧结, 并且操作可以在 600 °C 或更高温度下进行。因此, 优选升高反应温度以提高反应速度。

- 1) (c)反应第二阶段反应温度是 550 - 750 °C, 优选 590 - 750 °C。当在反应第二阶段还原反应一结束, 渗碳反应就接着进行。因此, 在 600 - 700 °C 的反应温度下, 不产生烧结, 并且渗碳反应能够进行。所以, 优选升高反应温度以加快还原和渗碳反应速度。而且, 如图 9 所示, 当反应温度升到 590 °C 或更高, 在 Fe - H - O 体系还原平衡中, 磁铁矿(Fe_3O_4)存在区变窄, FeO 存在区变宽。在渗碳反应最后阶段, 磁铁矿的存在降低了碳化三铁的转化速度。所以, 通过使磁铁矿存在区变窄来缩短反应时间。

- 5 (d)在反应第一和第二阶段的反应压力是 1 - 9.9kgf/cm²G, 优选 2 - 5kgf/cm²G。当流化床反应器 41 和 61 的压力太低时, 难以使进料铁矿石流化, 因此, 反应器 41 和 61 的直径必须扩大。反应速度也被降低。另一方面, 当反应压力太高时, 将影响到反应器 41 和 61 主体以及附加阀和管道等抗压强度。

- 0 (e)为了易于说明, 图 5 所示流化床反应器 41 和 61 作为单一反应器加以说明。然而, 本发明的反应是在固体和气体之间的催化反应, 而且反应度低。所以, 根据本发明, 将许多流化床反应器 41 和 61 串联连接在一起来进行反应。因为各个反应的反应速度是快的, 所以利用 1 - 4 个反应器, 反应就能充分进行。

- 5 (f)反应气体中蒸汽的量(在反应第一阶段的开始快速生成)可通过冷却(用图示 5 中洗涤器)将从循环气中来的蒸汽冷凝或者通过单位时间排出定量蒸汽来减少。通过减少水蒸汽的量, 可以防止由于蒸汽凝聚造成进料聚集的缺点和进料流化不均匀。此外, 将循环气体冷却到 10 - 25 °C, 可以更有效地除去水蒸汽。

(g)通过用冷却将循环气体中的水蒸汽冷凝(图 5 洗涤器 65)也可以降低第

二级反应中反应气体中产生的水蒸汽。在第二级反应气体中水蒸汽的减少具有以下优点:

即: 由于除去水蒸汽, 减少了反应气体中水蒸汽的分压, 在还原反应中(附图 9), Fe - H - O 体系的平衡表明氢的分压增加。因此, 磁铁矿存在的区域(其引起生成碳化三铁转化速度的降低, 如上所述)变窄, 而 Fe 和 FeO 存在区域变宽, 这导致了反应时间缩短。特别优选的是用于进行第二级反应的气体中的水蒸汽浓度下降到工业上可以控制的范围, 因此, 水的浓度优选调整到不大于 1.5 %。

另一方面, 若第二级反应气体中无水蒸汽存在, 根据下述反应, 产生游离碳。



因此, 若压力升高或水量升高, 由于反应式(15)和(16)的反应, 产生的游离碳下降。因此, 水蒸汽浓度具有较低限, 在正常操作中, 水的浓度调整到不小于 0.2 %。若产生游离碳, 加入水蒸汽防止游离碳产生。

(h)在第一级反应中, 例如使用 CO₂ 洗涤器(如采用溶剂的气体吸收法)来除去 CO₂ 气体, 这会导致在化学平衡关系中, CO 和 CO₂ 浓度的降低。CO 和 CO₂ 浓度的降低, 降低了化学平衡中甲烷的浓度, 从而防止了游离碳的产生; 并且进一步相对增加了氢气的浓度, 从而提高了还原反应的速度。

(i)在反应第一级和第二级中, 供给流化床反应器 41 和 61 的原料进料预热到反应温度 ± 100 °C。因此, 能够防止在还原反应开始产生的蒸汽凝结引起进料聚集和不能流化进料。因为还原反应是吸热反应, 蒸汽有凝结的趋势。因为反应过程第二阶段的还原反应进行很快, 所以这种缺点、尤其可能发生。除预热操作以外, 还可以在第二级反应开始使用其温度从预定温度下降 10 °C 至 100 °C 的气体, 以降低反应速度, 从而可以防止游离碳的沉积和蒸汽凝结。

(j)在第一级反应中的还原反应进行的程度即还原度, 可以通过测量循环气体中水蒸汽的量来测定。若能测定还原度, 也就可以容易地控制由于铁矿石质量的变化而引起的反应时间的变化。

(k)在第一级反应中, 将预定量的甲烷加入到主要含有 H₂ 的供入气体中, 可以控制还原反应的反应速度。另一方面, 在第二级反应中, 将预定量

的氢气加入到主要含有甲烷的供入气体中，可以控制渗碳反应的反应速度。因此，可以控制具有高碳活性的渗碳反应，以防止游离碳的产生。

此外，在第一级和第二级反应中所消耗的甲烷和氢气的流速可以由待处理的铁矿石的量(称作理论量)来化学计量地测定。因此，如上所述，优选从第二级反应所需的甲烷的理论量中减去加入第一级反应的甲烷的量，并且从第一级反应所需的氢气的理论量中减去加入第二级反应的氢气的量。

(1)在第一级和第二级反应中，由管线 55 和 75 排出的排出气体直接导入氢气发生装置以将氢气循环。

10 (m)若使用如图 5 所示的加热器 46 和 63 作为燃烧器，利用产生的废气预热进料以有效地利用能源。

(n)在第二级反应中，可以加入 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 。由此，在第二级反应的循环气体中，CO 和 CO_2 的浓度优选增加约 30 - 50%。CO 和 CO_2 的存在，可以极大地提高渗碳反应速度，从而大大地降低反应时间。

15 (o)供入反应器 41 和 61 的原料的温度升高到高于在上述(i)项中所述的预热温度(例如，高于预热温度的 50 - 150°C)。另一方面，降低加入到反应器 41 和 61 的循环气体的温度，反应可以在这种操作下进行。另外，若进行这一操作，可以降低由于游离碳的产生或钢的渗碳而引起的对管线(如循环气体的管线 50 和 76)的损害。

20 (p)由于 Fe_3C 在高温反应活性高，所以需要将第一和第二级反应所产生的 Fe_3C 冷却。优选地，将 Fe_3C 快速冷却至其反应活性低的温度，如将其与已冷却至室温的 Fe_3C 混合，然后将所得的混合物冷却至室温。根据这一方法， Fe_3C 易于冷却。

另外，优选在冷却的加工气体或惰性气体如 H_2 的气氛或在加压情况下，将 Fe_3C 快速冷却。由此，可以防止 Fe_3C 向其它成份的转化。

在图 5 所示的装置中，若在第一级反应中，部分还原或金属化百分比，例如 FeO_x 中 x 的值变化至一个不同值，即，根据反应式(11)(即图 5 中所示 $\text{FeO}_{2/3}$ 的关系)，在本发明第三项的范围内，比 2/3 较大或较小，那么在第二气体循环回路 60 中还原组分，特别是氢出现过量或不足，同时根据式(13)在第一气体循环回路 40 中合成甲烷，从而导致如由于甲烷的积累造成还原反应速度的降低的缺点。

表 5

FeO _{2/3} 组分实例			
结构	金属铁 与方铁 矿共存	金属铁与方铁矿和磁铁矿共 存, 方铁矿中铁原子数与赤铁矿 中铁原子数之比为 50:50	金属铁与磁 铁矿共存
金属铁原子(原子)%	34	43	51
作为氧化铁的铁 原子(原子%)	66	57(Fe in FeO:28.5 原子% Fe in Fe ₃ O ₄ :28.5 原子%)	49
使用赤铁矿作为起 始材料的还原率(%)	56	56	56
金属化程度(%)	34	43	51

为了克服这些不足, 如图 16 所示, 提供辅助管线 101、102、103 和 104, 将用于不同的反应气体的循环回路 40 和 60 相连, 并将图 5 装置中气体成份的供应管线 54 和 74 相连。辅助管线 101、102、103 和 104 以一种 5 辅助方式传输反应气体, 从而有效地利用了循环气体, 调整并控制反应气体中的组分。下文参考图 16, 将生产 Fe₃C 的本方法的一个实施方案列于表 7 中。

表 7

炼铁材料和第一级反应金属化度的实施方案			
原料		用于炼铁的材料 E	用于炼铁的材料 G
材料组成	T - Fe	66.0 %	66.5 %
	Fe ₂ O ₃	91.6 %	93.8 %
	Fe ₃ O ₄	2.8 %	1.4 %
	脉石含量	4.8 %	3.6 %
	L.O.I	0.8 %	1.2 %
缩短总反应过程的第一级反应的金属化率和成份			
	X*	0.543(< 2/3)	0.836(>2/3)
	金属化程度	55.7 %	31.4 %
	T - Fe	81.4 %	77.2 %
	M - Fe	45.4 %	24.2 %
	FeO	14.4 %	23.8 %
	Fe ₃ O ₄	34.3 %	47.8 %
	脉石含量	5.8 %	4.1 %

10 *X 表示 FeO_x 中 x 的数。

列于表 7 的实施方案表明了将用于炼铁的各种含铁原料进行试验所得到的结果，其中第一级反应的部分还原度，根据图 3 所示的工艺操作，并使用图 1 的装置进行改变，接着如图 4 所示进行分析。也就是说，假设在炼铁燃料 E 的情况下，在第一级反应中用于降低总反应时间的合适的金属化程度为 55.7(原子)%，相应 FeO_x 的 x 约 0.543。在这种情况下，x 为 0.543，小于 2/3。若使用甲烷作为渗碳反应的主要成份，由于缺少用于还原的氢气，所以除甲烷以外，还必须将氢气供入反应气体。供入的氢气量为约每吨 Fe₃C 产品 40 - 80Nm³。可采用两种方法来提供氢气，例如，由如图 16 所示的辅助管线 103 从还原气体供应管线 54 直接提供，和由辅助管线 101 从含有大量氢的第一循环回路 40 中供应。在第一循环回路 40 中，由于根据上述反应式(13)的反应而引起的甲烷积累偶然发生，并因此，通过管线 55 进行排放。在这种情况下，更有效的是将第一循环回路 40 中的气体转移到第二循环回路 60 中，这也需经辅助管线 101 来提供甲烷，所以有效地解决了该问题。

在如表 7 所示的用于炼铁的原料 G 的条件下, 较适合的金属化率是低的, 如 31.4(原子)%, 并且相应的 FeO_x 的 x 值, 如 0.836, 其大于 $2/3$ 。在这种情况下, 与上述例子相反, 在第二级反应气体循环回路 60 中气体中的氢气浓度按次序升高。这说明必须增加经管线 75 的排放气体的量。为了有效地利用氢气, 经辅助管线 102 从第二循环回路 60 向第一循环回路 40 转移适合量的氢气以降低经管线 75 排放气体的量。在炼铁的原料 G 的条件下, 有必要以每吨产品约 160Nm^3 从第二级反应气体循环回路 60 中抽出气体, 但是, 最经济的是以每吨产品约 95Nm^3 经辅助管线 102 将气体转移到第一循环回路 40 中, 随后经管线 75 以每吨产品约 65Nm^3 排放剩余气体以作为气体加热器 63 的燃料。

(5)利用各种原料和试验条件的测试结果

利用图 5 所示实施方案的设备制成测试各种原料和试验条件的工作台规模(bench scale)的设备, 接着进行特定的试验操作。结果如下。

用于测试的工作台规模的测试设备具有于图 20 所示的结构, 并且包括一个内径为 200mm 的第一流化床反应器 1 和一个内径为 250mm 的第二流化床反应器 2, 其中每个反应器装有一个隔墙, 以控制各自反应器中铁矿石的流动。

第一反应器 1 装有一个气体循环回路, 其包括气体压缩机 60、气体预热器 62、反应器 1、除尘器 52、气体骤冷装置 54 和贮气罐 56 及气体压缩机 60。

在第一反应器 1 中气体与原料反应后, 由除尘器 52 除去气体中的微粒, 由气体骤冷装置 54 冷却气体, 并且除去作为反应产物的水, 接着气体被导入贮气罐 56。

随后, 还原反应中所消耗的气体(即主要为氢气)由供气管线 59 提供, 多余气体经排放气体管线 57 从回路中排放。接着, 利用气体压缩机 60 和气体加热器 62 将已调整到预定压力和温度的气体导入第一反应器 1。

第二反应器 2 也有一个相同的气体循环回路, 但是因为第二反应体系中消耗的气体是不同的, 所以供气瓶含有不同气体。

另外, 在加热的原料的料斗 14 中将原料加热和加压, 接着利用加热的原料送料机 15 将原料连续装入第一反应器 1。然后利用高温原料转移装置 17 将原料连续转入第二反应器 2。从第二反应器 2 排出的产品贮存在高温产

品储存容器 19 中。

还原气体和渗碳用甲烷(远离工业设备)由不同气体(其贮于高压气瓶内)混合物提供, 并且可省掉热交换器。在温度为 550 - 750 °C, 压力 2 - 7atm, 反应第一阶段气体流速为每小时 45 - 200Nm³, 反应第二阶段气体流速为每

5 小时 60 - 300Nm³ 下进行连续操作 15 - 20 小时以得到充分地稳定状态。

此外, 图 20 中每个符号代表下面的设备。

1: 第一流化床反应器(内径: 200mm, 床高 5m)

2: 第二流化床反应器(内径: 250mm, 床高 7m)

3, 4: 用于第一和第二反应器具有辅助电加热器的绝缘耐热材料。

5 11: 原料供应入口

12: 具有搅炼的原料加热设备

13, 16: 封口阀

14: 加热的原料料斗

15: 加热的原料送料机

5 17: 高温原料转移设备(气压传送型)

18: 封口阀

19: 高温产品贮存器

31: 氢气气瓶

33: CO 气瓶

0 35: CO₂ 气瓶

37: CH₄ 气瓶

39: CH₄ 气瓶

32, 34, 36: 流动控制阀

38, 40, 41: 流动控制阀

5 42: 氢气连接管

51, 71: 第一和第二反应器出口气体导管

52, 72: 第一和第二反应器出口除尘器

53, 73: 第一和第二反应器除尘后气体导管

54, 74: 第一和第二反应器气体骤冷装置

0 55, 75: 第一和第二反应器骤冷气体导管

56, 76: 第一和第二反应器贮气罐

- 57, 77: 第一和第二反应器排气导管
- 58, 78: 第一和第二反应器循环气体导管
- 59, 79: 第一和第二反应器辅助气体供应导管
- 60, 80: 第一和第二反应器循环气体压缩机
- 5) 61, 81: 第一和第二反应器压缩机出口气体导管
- 62, 82: 第一和第二反应器气体预热器
- 63, 83: 第一和第二反应器入口气体导管
- 64, 84: 第一和第二反应器隔墙

图 15 列出了使用与图 2、3、4 试验中相同的赤铁矿铁矿石和使用图 20 的装置, 各种温度和压力影响的实验结果。

就温度的影响而言, 如图 15 所示, 若反应温度升高, 不仅可以缩短反应时间, 而且降低了反应气体的量。将反应温度调整到 575 °C, 可以使 Fe_3C 产品中残余铁含量转化为对空气中水分稳定的磁铁矿(Fe_3O_4)。

就压力影响而言, 从图 15 中试验 5、6、7 的关系可以看到, 当压力按照 7atm、3atm、5atm 的次序变化时, 反应气体的量下降。因此, 在压力 3 - 6atm, 可以得到最大的效果。

另一方面, 在本发明条件下, 在 600 °C, 各种气体组分和压力下, 使用小型的高温高压热平衡反应试验设备来测量第二级反应中渗碳反应的速度。结果如图 19 所示。从图 19 的结果可以清楚地看出, 由于压力的增高, 反应时间缩短。然而在约 6 - 7atm 时, 压力影响开始下降。

使用图 20 的装置, 对各种铁矿石和炼铁厂产生的再循环材料的试验结果列于表 6, 操作条件列于表 4, 即压力为 5 大气压, 温度为 650 °C, 反应气体的组分控制在如表 4 中的第一级和第二级入口气体的成份的范围内。

表 6
就各种炼铁的含铁原料而言，碳化三铁产品的结果

样品号	No.1	2	3	4	5	6	
类型	赤铁矿	磁铁矿	褐铁矿(含 氢氧化铁)	炼铁厂产生的 氧化铁皮	从转炉产生 的粉尘	从直接炼铁炉中 产生的粉尘	
材料组成 (干基百分比)	T.Fe	66.24 %	66.79 %	58.9 %	72.61 %	77.7 %	76.0 %
	Fe ₂ O ₃	94.9 %	1.56 %	2.1 %	--	40.4 %	47.5 %
	FeOOH	--	--	91.5 %	--	--	--
	Fe ₃ O ₄	--	90.91 %	--	84.03 %	--	--
	FeO	--	--	--	12.93 %	15.3 %	15.7 %
	M - Fe	--	--	--	1.75 %	37.6 %	30.6 %
	脉石	5.1 %	7.53 %	6.4 %	1.29 %	6.7 %	6.2 %
	L.O.I	--	--	--	--	--	--

就各种炼铁的含铁原料而言, 碳化三铁产品的结果						
样品号	No.1	2	3	4	5	6
类型	赤铁矿	磁铁矿	褐铁矿(含氢氧化物)	炼铁厂产生的氧化铁皮	从转炉产生的粉尘	从直接炼铁炉中产生的粉尘
第一级反应产品	金属化(%)	46.2 %	54.9 %	47.1 %	51.1 %	50.9 %
	X(FeOx)	0.731	0.755	0.692	0.678	0.664
	M - Fe	36.25 %	43.37 %	36.31 %	42.9 %	40.80 %
	Fe ₂ O ₃	5.95 %	--	3.94 %	--	2.55 %
	Fe ₃ O ₄	37.45 %	30.03 %	35.69 %	37.1 %	28.91 %
	FeO	14.28 %	17.71 %	15.74 %	18.5 %	21.07 %
	反应时间	1.5h	1.8h	1.3h	1.6h	0.8h
第二级反应产品	生成碳化三铁的转化率	91.2 %	91.9 %	93.7 %	88.1 %	93.2 %
	Fe ₃ O	82.77 %	80.90 %	84.10 %	84.17 %	81.95 %
	Fe ₂ O ₃	2.61 %	--	1.93 %	--	1.23 %
	Fe ₃ O ₄	2.62 %	4.91 %	1.78 %	7.84 %	5.93 %
	FeO	4.78 %	4.57 %	2.97 %	5.78 %	3.29 %
	M - Fe	0.66 %	0.36 %	0.28 %	0.62 %	0.32 %
	脉石	6.54 %	9.25 %	8.93 %	1.59 %	7.28 %
反应时间	4.9h	5.3h	5.2h	5.5h	5.4h	5.1h

从表 6 的结果可以看到：与图 4 的结果相比，即使反应时间稍微增加，在产物中含有 1 - 3 % 未反应的赤铁矿(Fe_2O_3)，并且同时渗碳率比图 4 的结果低。理论上，这一结果的原因是虽然在第一和第二级的流化床反应器内部装有隔墙，以控制铁矿石的流动和防止未反应的原料和已反应的原料混合，

5) 但因为流化床反应器的直径较小，并且与流化床的高度相比，流化床反应器中流送管的宽度较窄，使得流化床高度与直径比较大，所以只有一个隔墙存在。因此，流化态不稳定，导致原料和产品的混合；另外，在流化床中原料的流动不能充分控制，导致最终 Fe_3C 产品中含有 1 - 3 % 的赤铁矿。装有隔墙的工业反应器，如图 6 或图 7 所示，由于反应器的直径足够的大，并且能

0) 得到稳定的流化态，所以解决了这一问题。

(6)流化床反应器

下面说明流化床反应器的改进。如图 6(a)和 6(b)所示，在圆柱形的侧壁 90 的内部和分布板 91 的上表面装有用来防止反应器的进料从进口 92 直接运动到出口 93 的隔墙 94。因此，反应器进料需要经过足够长的时间通过流化床反应器，从而反应度较高。为了增加反应程度，通常将许多流化床反应器串联，但是使用本发明的流化床反应器，减少了所需的流化床的数目。使用本发明的流化床反应器，可以防止反应的进料和未反应的进料混合，并且使得反应器的原料能够均匀地反应。此外，本发明的流化床反应器不限于图 6 所示的实施方案，其可以是任何能提供从反应器入口 92 到出口 93 较长距离

5) 的设计。其它的方案列于图 7(a) - 7(e)。在这些方案中，图 7(d)和 7(e)的反应器没有死区域(在那里，在流进反应器的进料流送管中产生原料的涡漩或滞留)从而可以更均匀地反应。

用来证实流化床反应器内部存在的隔墙的效果而进行的冷模型试验的结果和由这些结果计算出的产品的碳化三铁转化率列于图 22 中。

5) 若没装有隔墙，引入到反应器中的总原料颗粒的 40 %，在半平均保留时间内(即 0.5θ)排出(θ 为残留在反应器中总颗粒的量比单位时间内加入或排出颗粒的量)。另外，在 θ 和 1.5θ 内，分别有 63 % 和 77 % 的原料排出。另一方面，若相同的流化床反应器内部被隔成含有 4 个室，或在反应器内部装有线性的隔板，在 0.5θ 内，排出量分别为 3 % 和 14 %。

0) 从上述结果可知，若使用无隔墙的反应器，反应器中颗粒的保留时间较短，并且排出的未转化为 Fe_3C 的颗粒的量增多。因此，使用含铁的炼铁原料

所得到的 Fe_3C 转化率为约 66 %。

相反，若相同的流化床反应器内部按照上述试验相同的方式隔开，在一小段时间内排出的颗粒的量下降。因此，若反应器分为 4 室，使用相同的含铁的炼铁的原料所得到的 Fe_3C 转化率上升为约 90 %。若提供线性的隔墙，

5 转化率升高至约 84 %。

(7) 立式移动床反应器的实施方案

图 21 是本发明的立式移动床反应器的示意图，其中适于从粗颗粒原料生产 Fe_3C 的气体水平地流动，而加入的原料垂直接流动。

如图 21 所示，在此方案中，立式移动床反应器 6 具有第一反应区 300 0 和第二反应区 400 以形成单一的立式移动床反应器。

在第一反应区 300 中，用于第一级反应的入口反应气体 30，经管线 31 和 33 流经入口总管 22，加入入口空气室 23，几乎水平地流入移动床，然后气体作为第一级反应的出口反应气体 35，通过出口空气室 24 和出口总管 25，经管线 32 和 34 排出。

5 另外，在第二反应区 400 中，第二级反应的入口反应气体 40，作为第二级反应的出口反应气体 47，经管线 41、43、45、42、44 和 46 排出。

加入第一反应区 300 之前，进料原料经元件 1 - 5 加压。在第一反应区 300 中进行还原反应，在第二反应区 400 中进行继续的还原反应和渗碳反应，然后，经元件 7 - 11 对产品减压，并半连续地排出。

0 图 21 中各参考符号表示如下的元件。

- 1: 原料的进料斗
- 2、4: 气体封口阀
- 3: 原料中间贮料斗
- 5: 具有控制设备的原料进料斗
- 5 6: 长方形立式移动床
- 7: 产品出口
- 8: 具有控制装置的产品排出装置
- 9、11: 气体封口阀
- 10: 排出中间贮料斗
- 0 22: 第一级反应的反应气体入口总管
- 23: 第一级反应的反应气体入口空气室

- 24 : 第一级反应的反应气体出口空气室
 25 : 第一级反应的反应气体出口总管
 30 : 第一级反应的入口反应气体
 31、33 : 第一级反应的入口反应气体的导管
 5 32、34 : 第一级反应的入口反应气体出口导管
 35 : 第二级反应的出口反应气体
 40 : 第二级反应的入口反应气体
 41、43、43 : 第二级反应的反应气体入口导管
 43、44、46 : 第二级反应的反应气体出口导管
 10 47 : 第二级反应的出口反应气体
 52 : 第二级反应的反应气体的入口总管
 53 : 第二级反应的反应气体入口空气室
 54 : 第二级反应的反应气体出口空气室
 55 : 第二级反应的反应气体出口总管
 15 图 22 表示平均保留时间 (θ) 相同的 3 种连续式移动床中, 投入相同的矿石运转时, 产品中的 Fe_3C 。通过隔墙, 在短时间内排出的粒子减少, 可以提高产品质量。
 图 22 中各参考符号表示如下的元件。
 1 : 移动床反应器
 20 2 : 电加热器
 3 : 温度检测器
 10 : 贮气罐
 13 : 饱和器
 23 : 除尘器
 25 24 : 排水分离器
 25 : 气体冷却器
 41、61 : 移动床反应器
 42、62 : 压缩机
 43、63 : 加热器
 30 44、64 : 热交换器
 45、65 : 洗涤器

94、隔墙

工业实用性

如前所述，本发明适合能降低反应时间，减少反应气体和能量消耗，使用较小体积的设备，和高效经济地生产碳化三铁的设备。

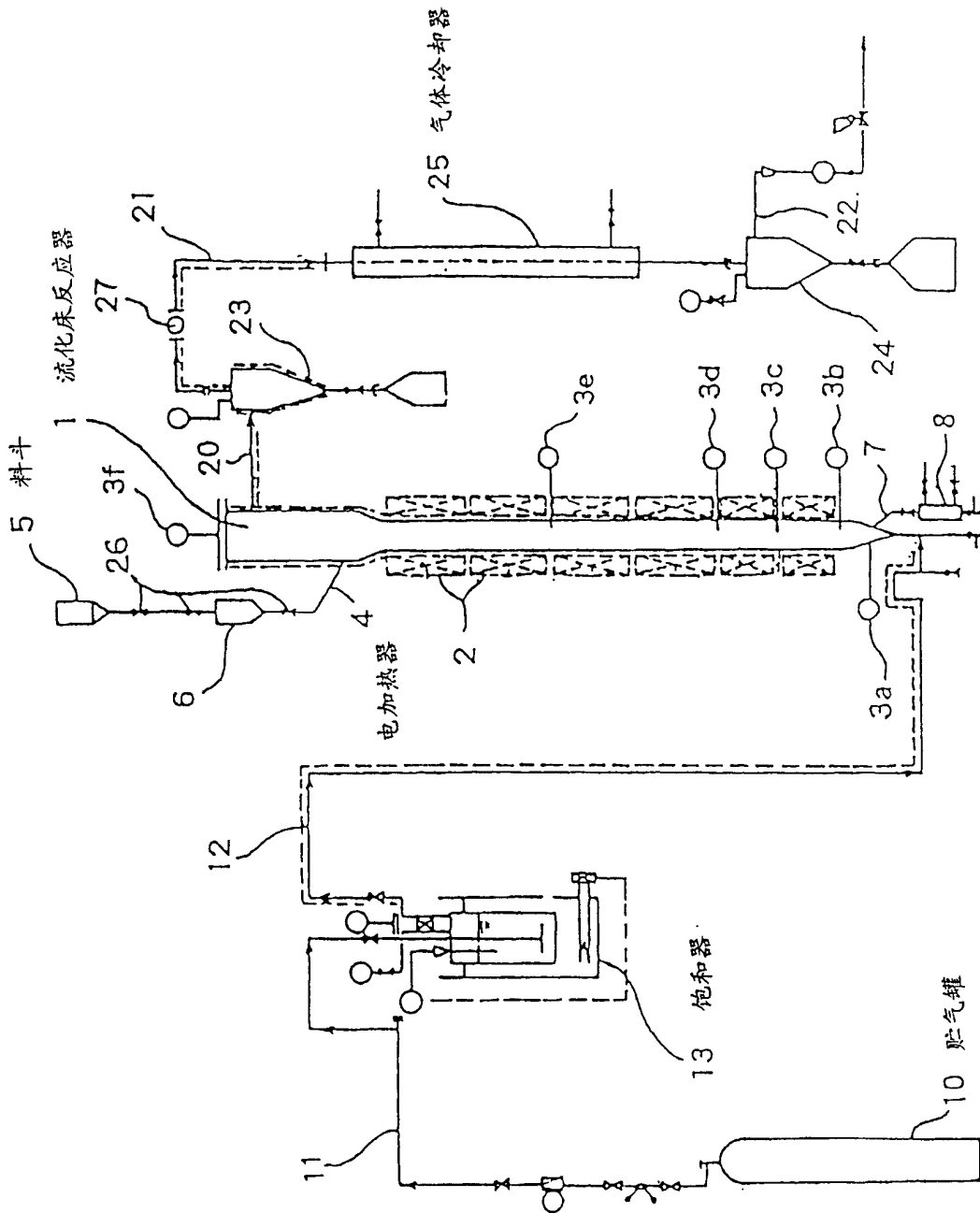


图1

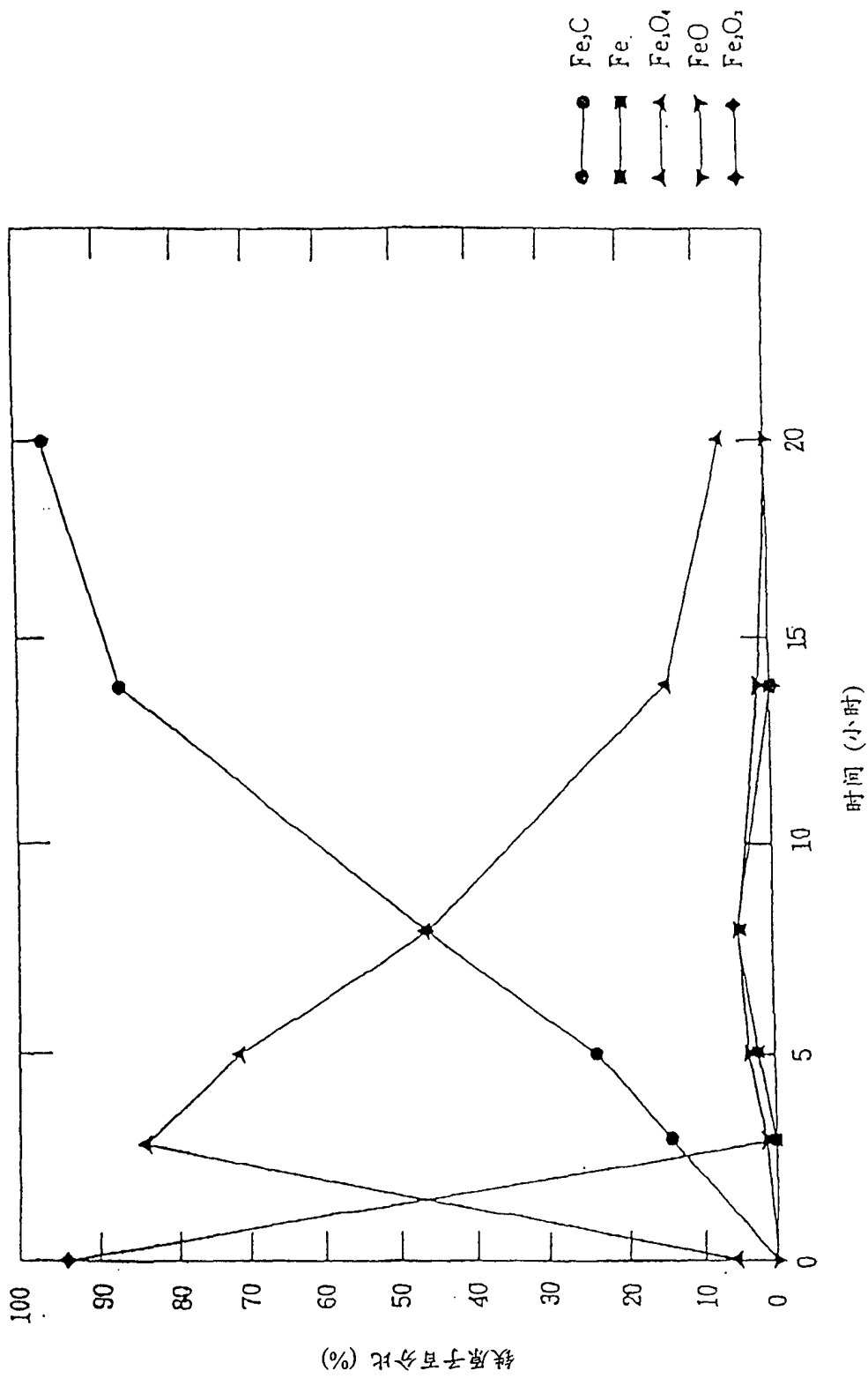


图 2

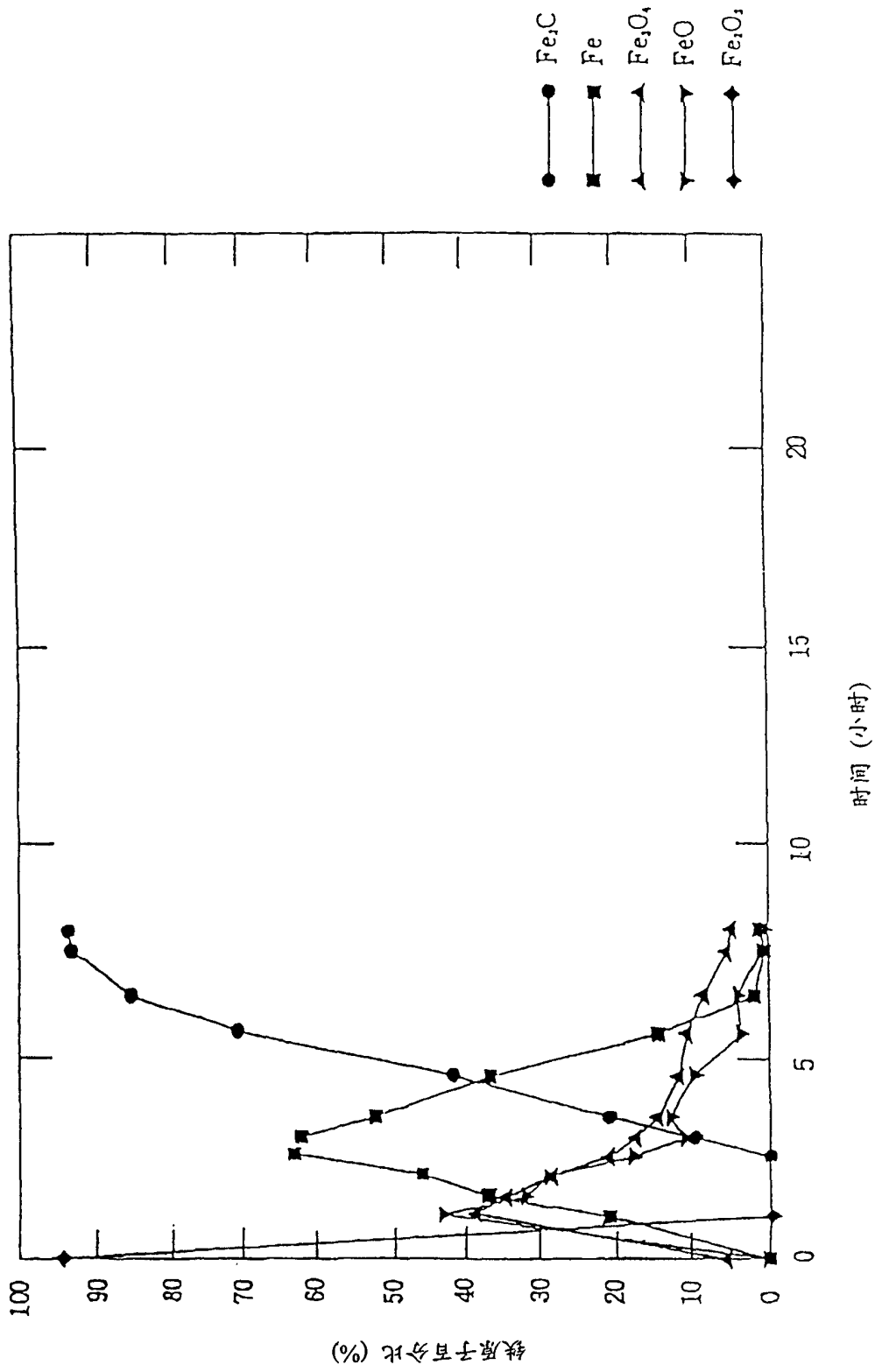


图 3

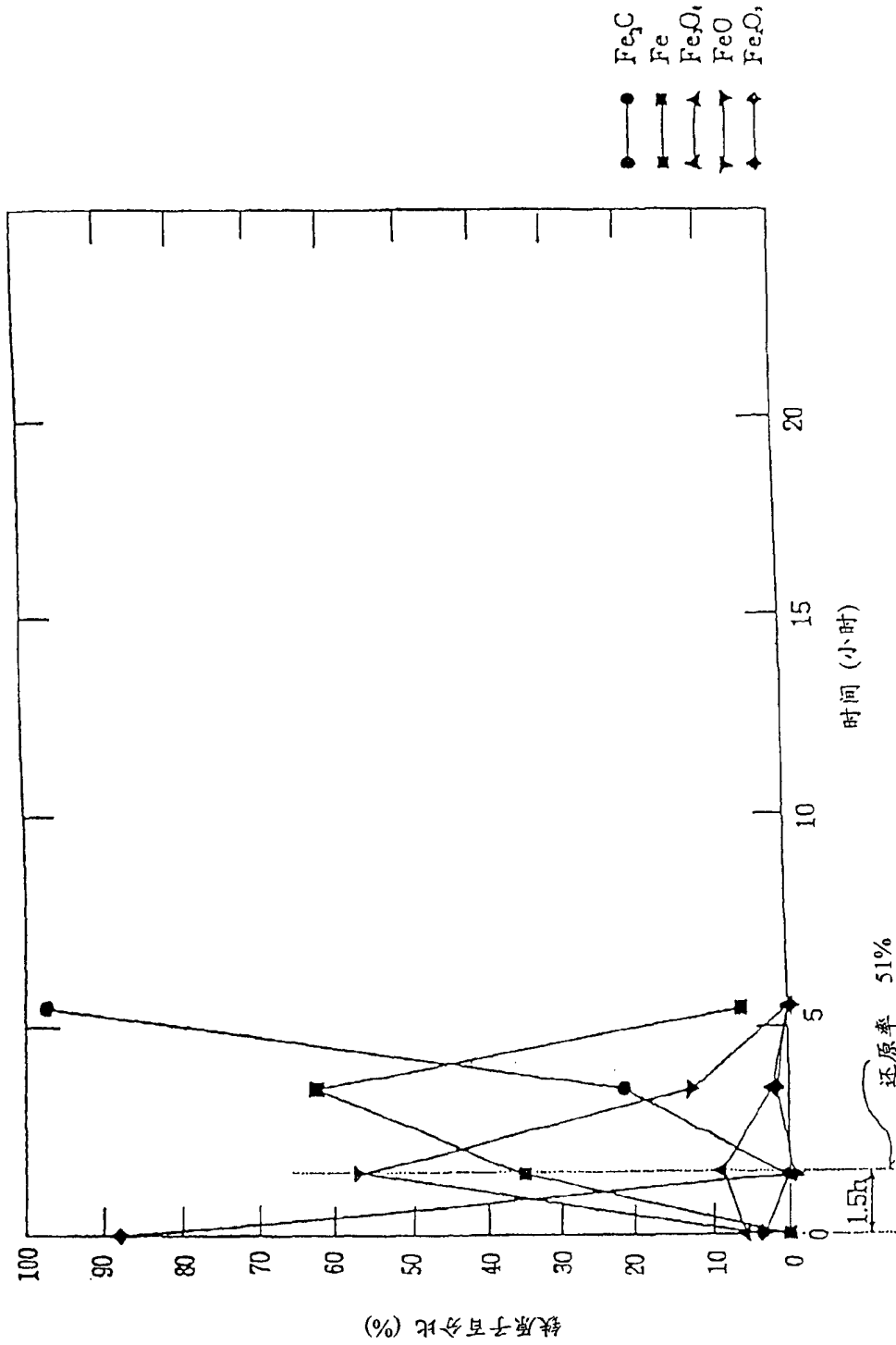


图 4

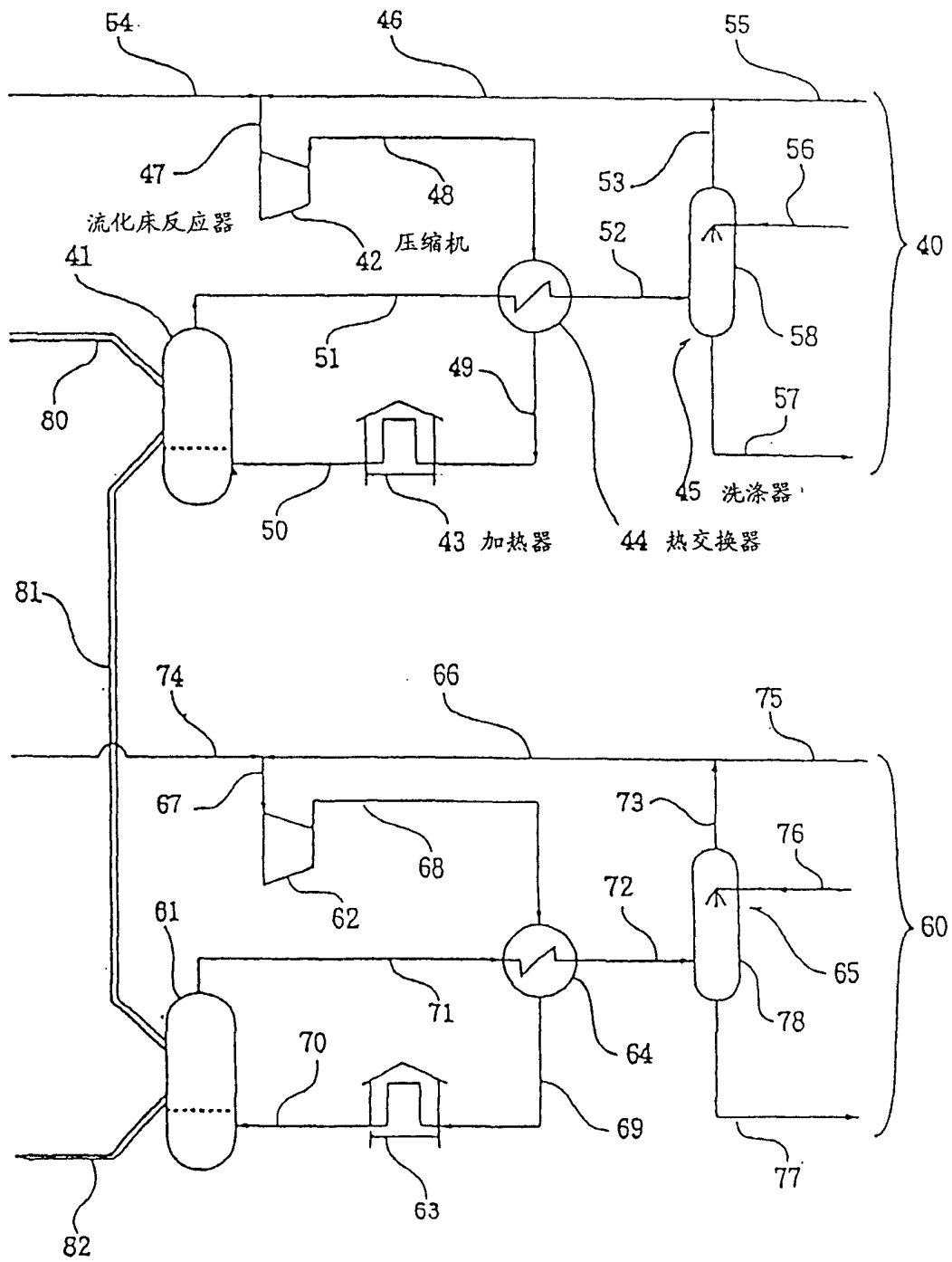


图 5

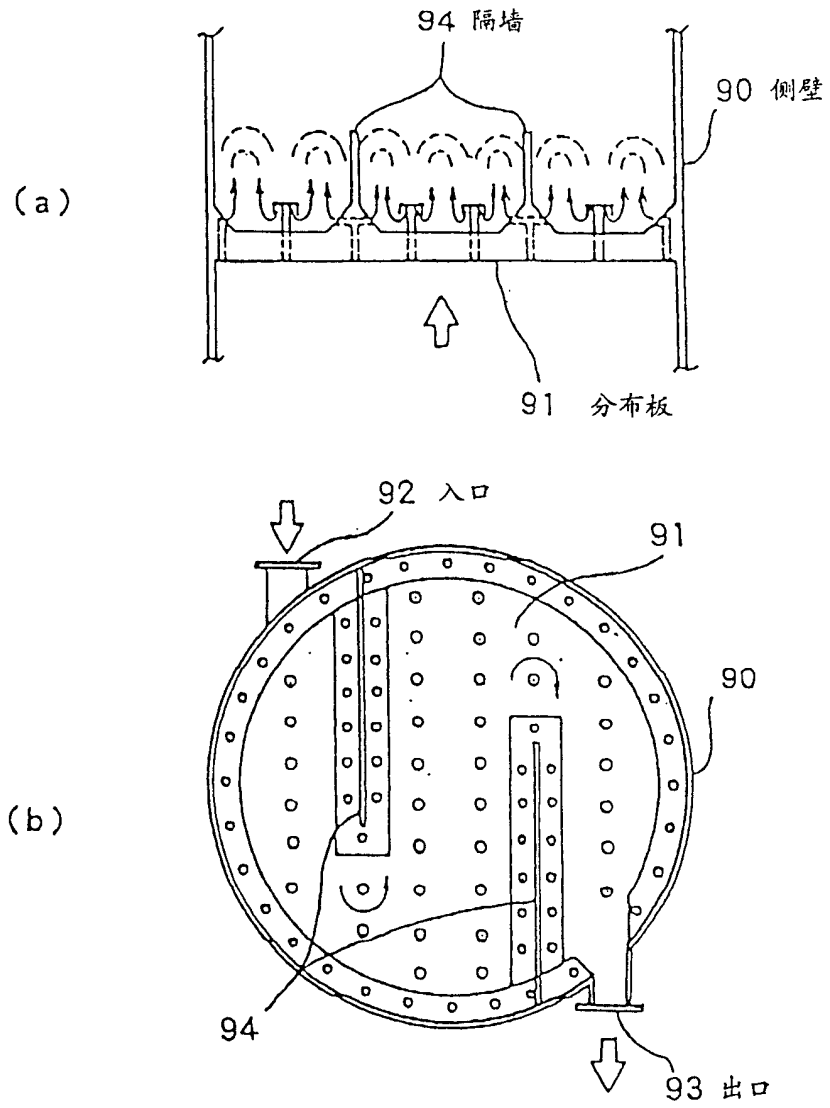


图 6

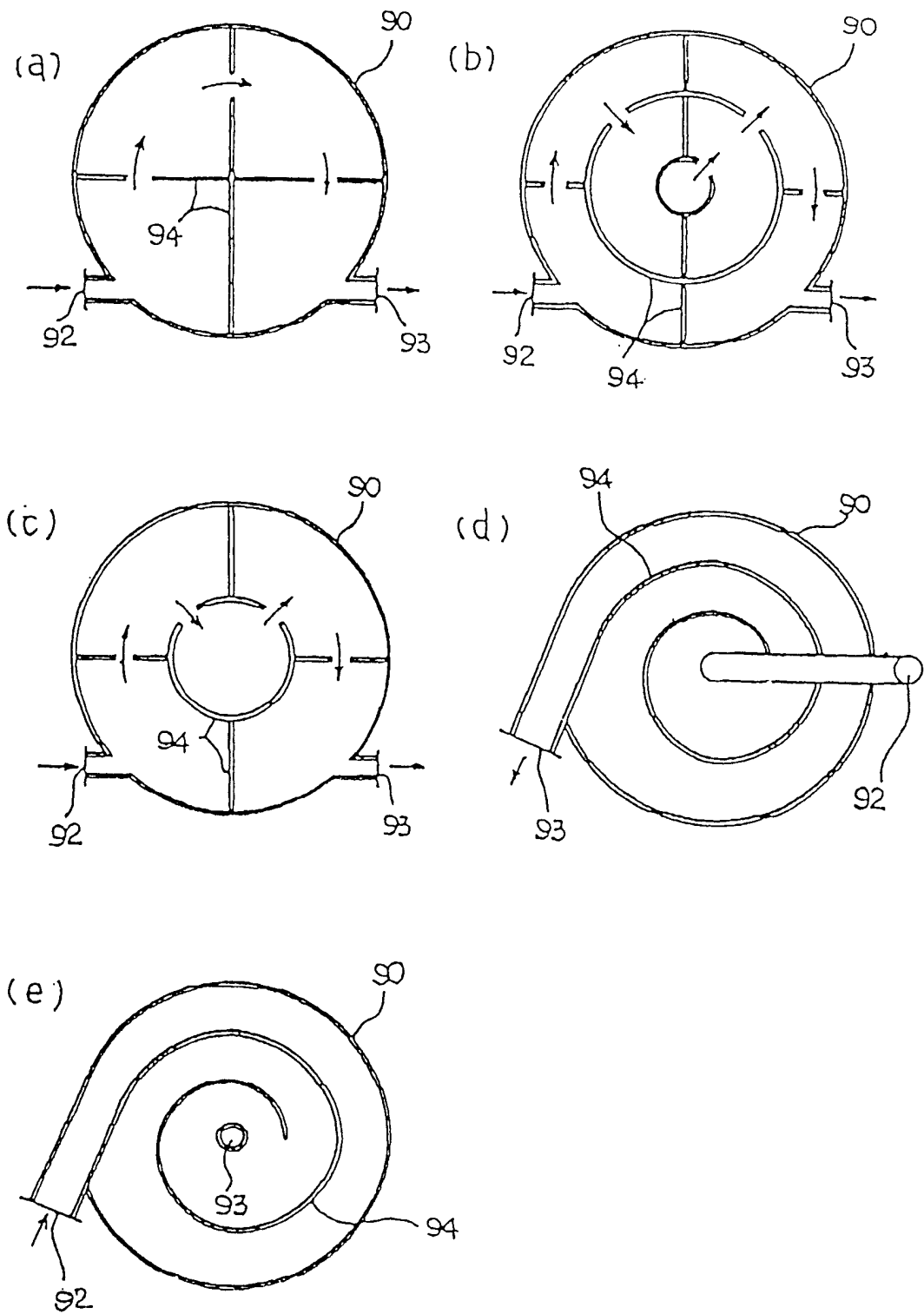
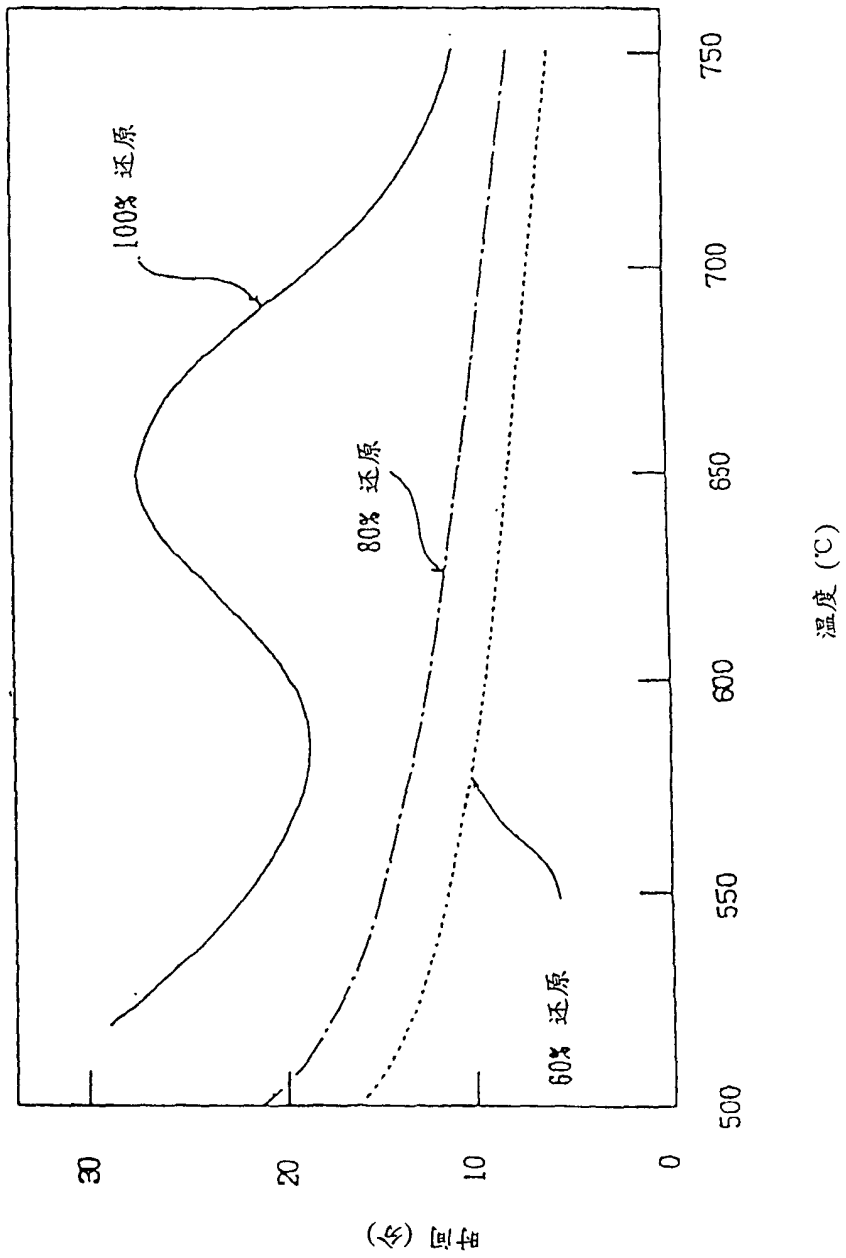
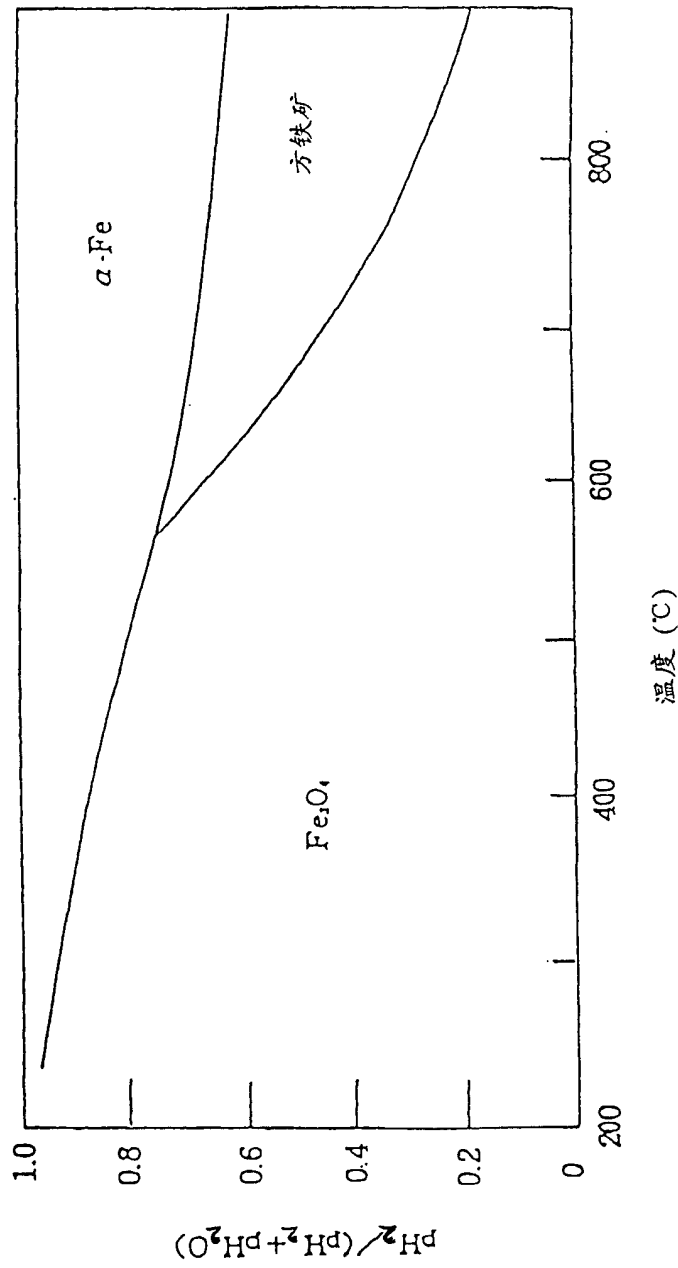


图 7



温度 (°C)

图 8



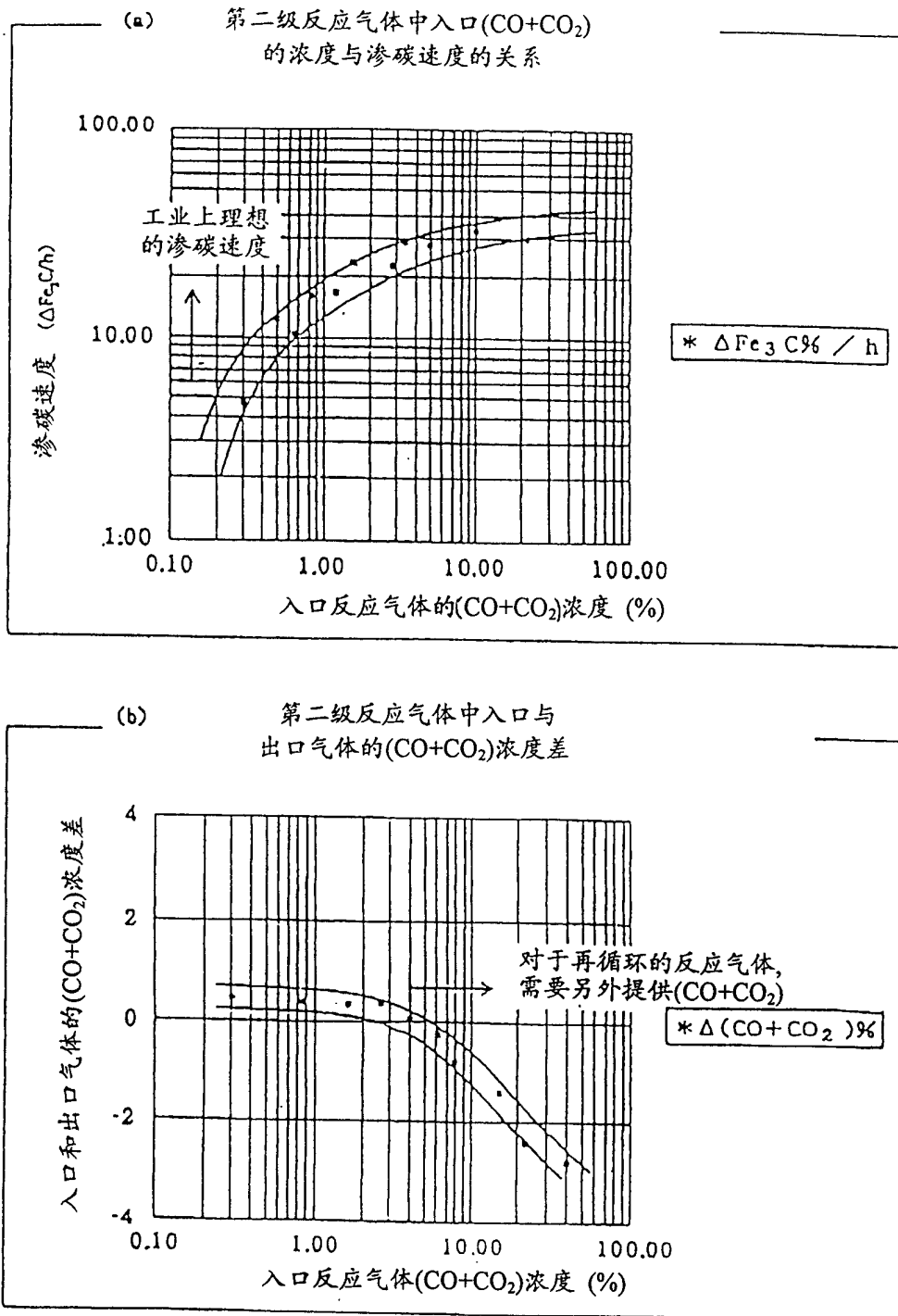
Fe-H-O 还原平衡图

图 9

渗碳气体类型与所需气体体积积关系

渗碳气体	甲烷 (CH ₄)	一氧化碳 (CO)
总反应式	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CH}_4 + 5(\text{H}_2/\text{CO})$ $= 2\text{Fe}_3\text{C} + 9(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)$	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO} + 11(\text{H}_2/\text{CO})$ $= 2\text{Fe}_3\text{C} + 11(\text{H}_2/\text{CO}_2)$
主要气体流量 (Fe ₂ O ₃ : 3 mole basis)		
所需气体转化 (Fe ₂ O ₃ : 3 mole basis)	$\text{CH}_4 : 1.25\text{mole} (100\%)$ $\text{CO} + \text{H}_2 : 5 \text{ mole}$	$\text{CH}_4 : 3.25\text{mole} (260\%)$ $\text{CO} + \text{H}_2 : 13\text{mole}$

图 10



渗碳速度: 渗碳率为 90~76%范围内的渗碳速度

图 11

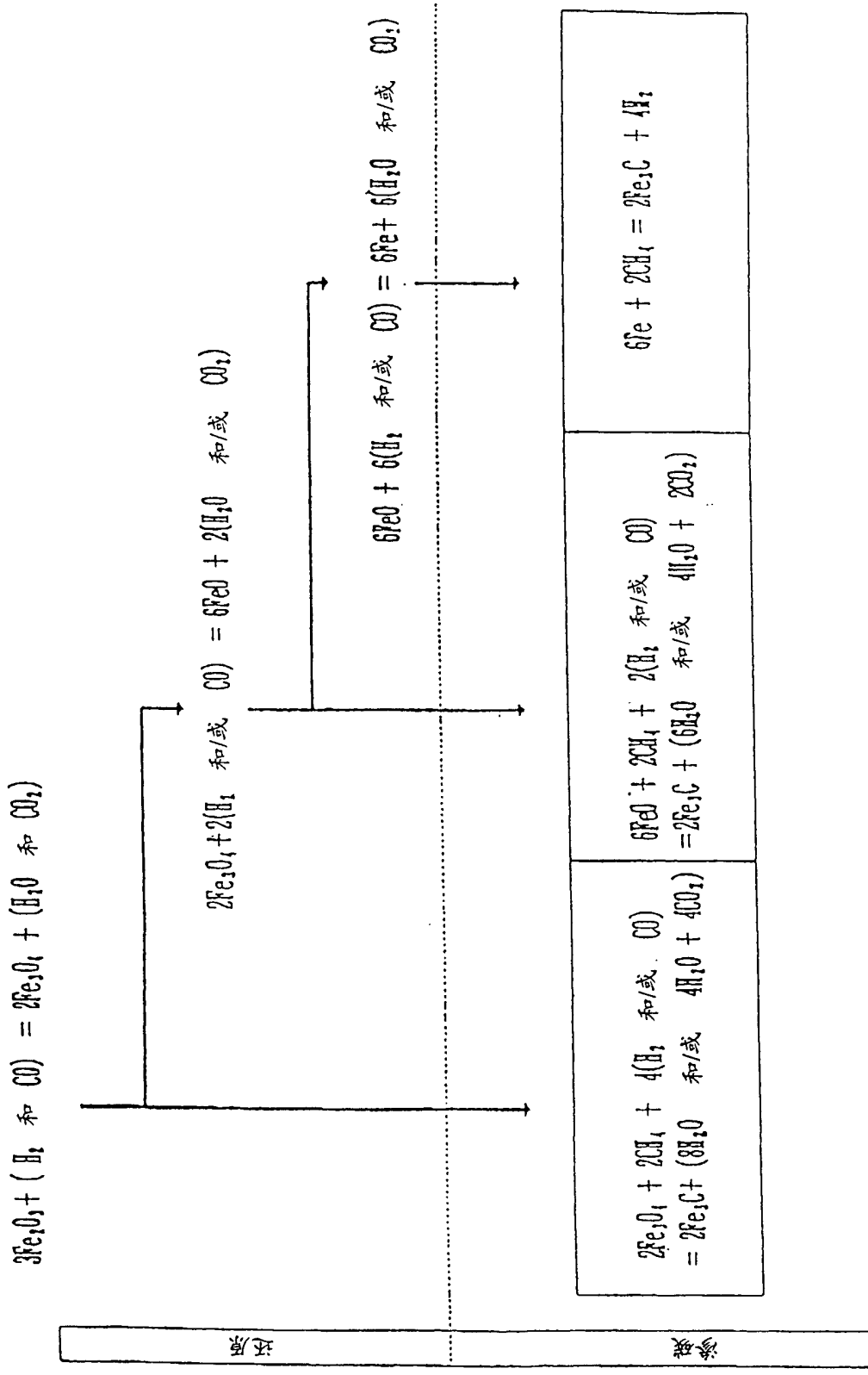
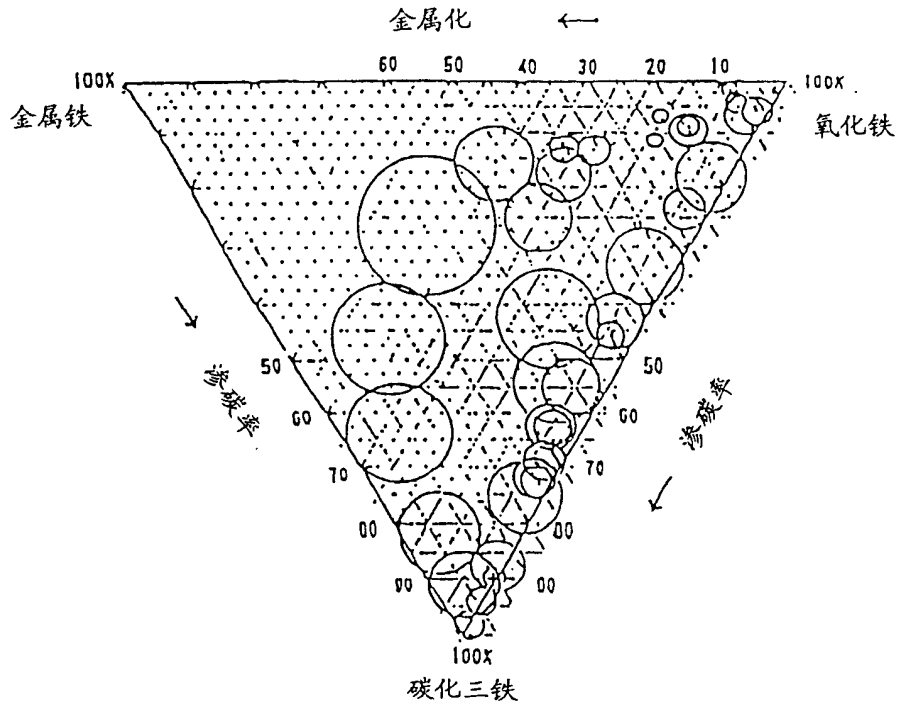


图 12

(a) 渗碳速度与金属铁/氧化铁的关系



动力学试验结果：

⊕ r: 直径 "r"
与渗碳速度成比例
(Δ Fe₃C% / 30min.)

(b) 表观渗碳速度的实施例 (%小时)

渗碳率 (%)	<30	30~75	>75
渗碳反应 Fe ₃ O ₄ →Fe ₃ C	8~31	4~19	1~5
渗碳反应 FeO→Fe ₃ C	5~28	5~23	2~8
渗碳反应 Fe→Fe ₃ C	10~30	7~36	3~21

温度从 580 °C~600 °C 的实施例

图 13

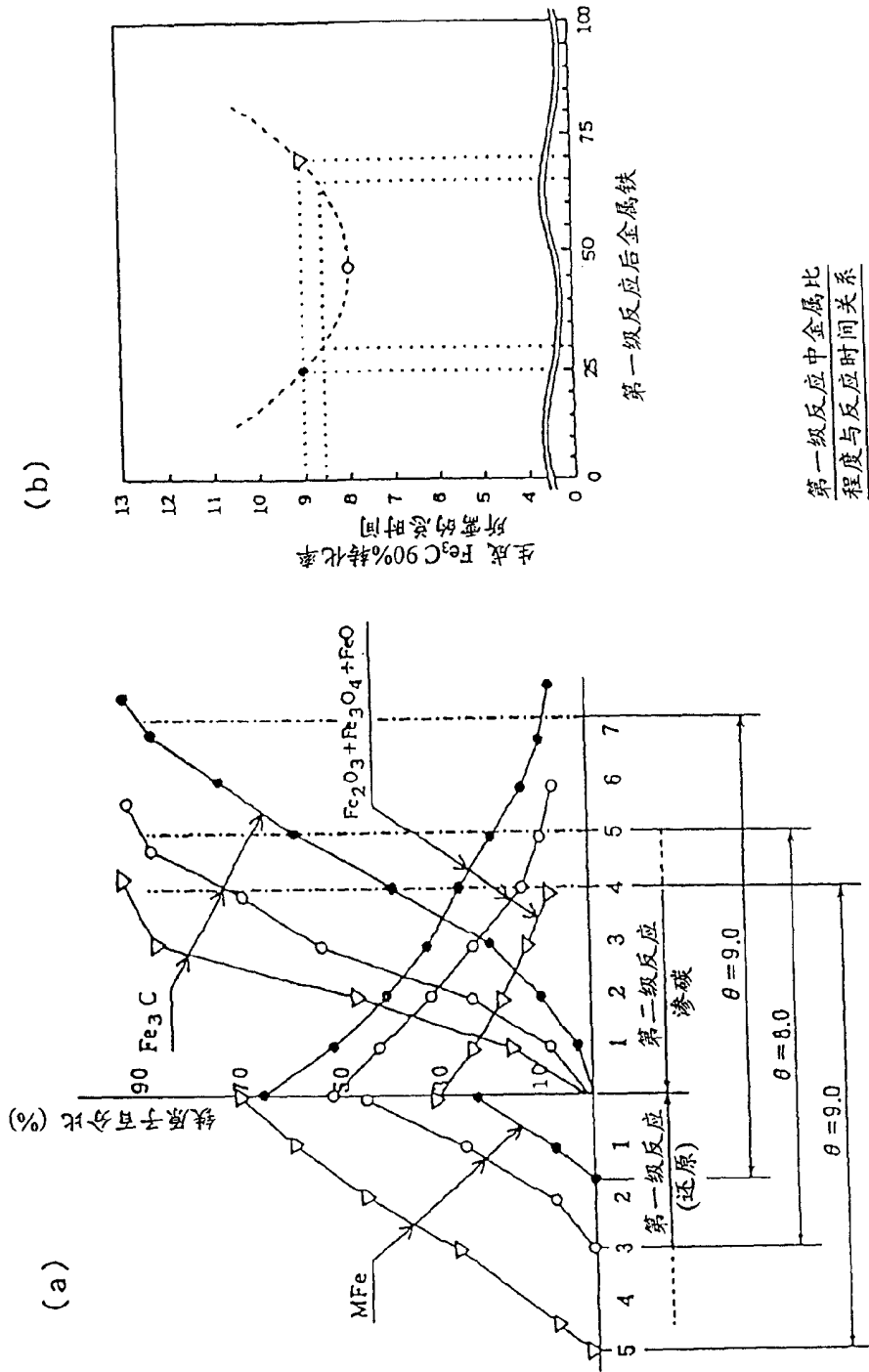
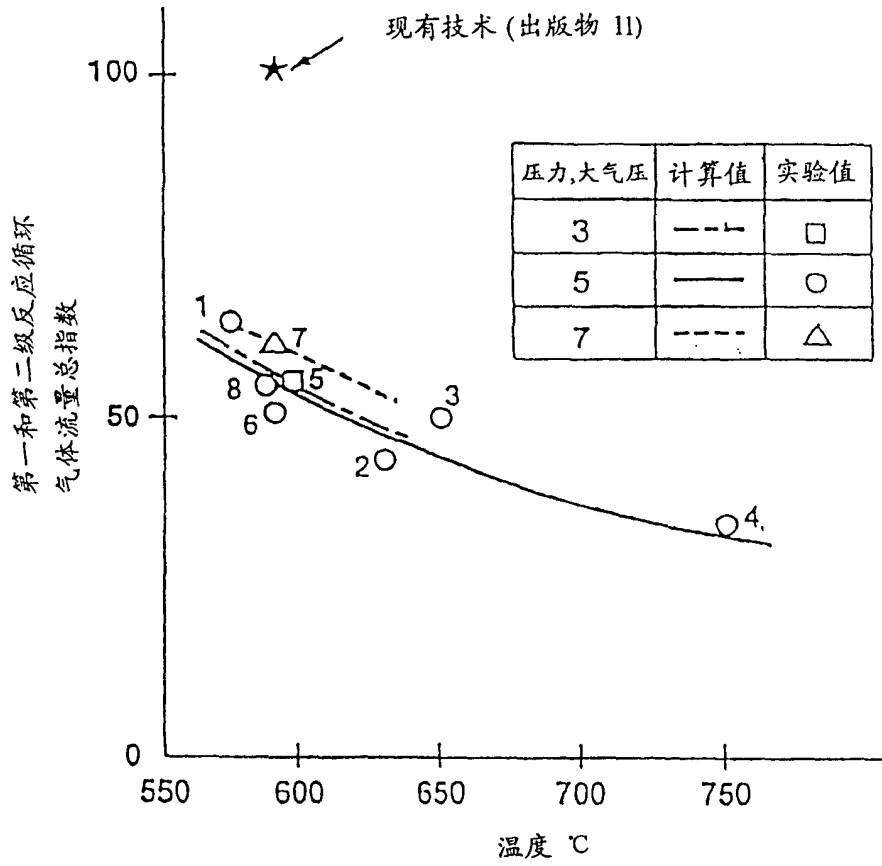


图 14

(a) 循环气体流量与温度/压力



(b)

	(WT%)							
Test No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe ₃ C	86.1	86.8	84.9	82.3	85.2	82.8	85.0	81.5
Fe ₂ C ₃	3.0	1.7	1.6	1.3	2.0	2.6	2.4	2.6
Fe ₃ O ₄	3.5	2.1	1.6	1.1	2.9	2.6	2.5	3.2
FeO	—	2.1	4.8	8.1	2.4	4.7	4.8	5.4
MFe	0.7	0.7	0.4	0.6	0.8	0.7	0.6	0.8
脉石	6.7	6.6	6.7	6.6	6.6	6.6	6.7	6.5
压力,大气压	5	5	5	5	3	5	7	5

图 15

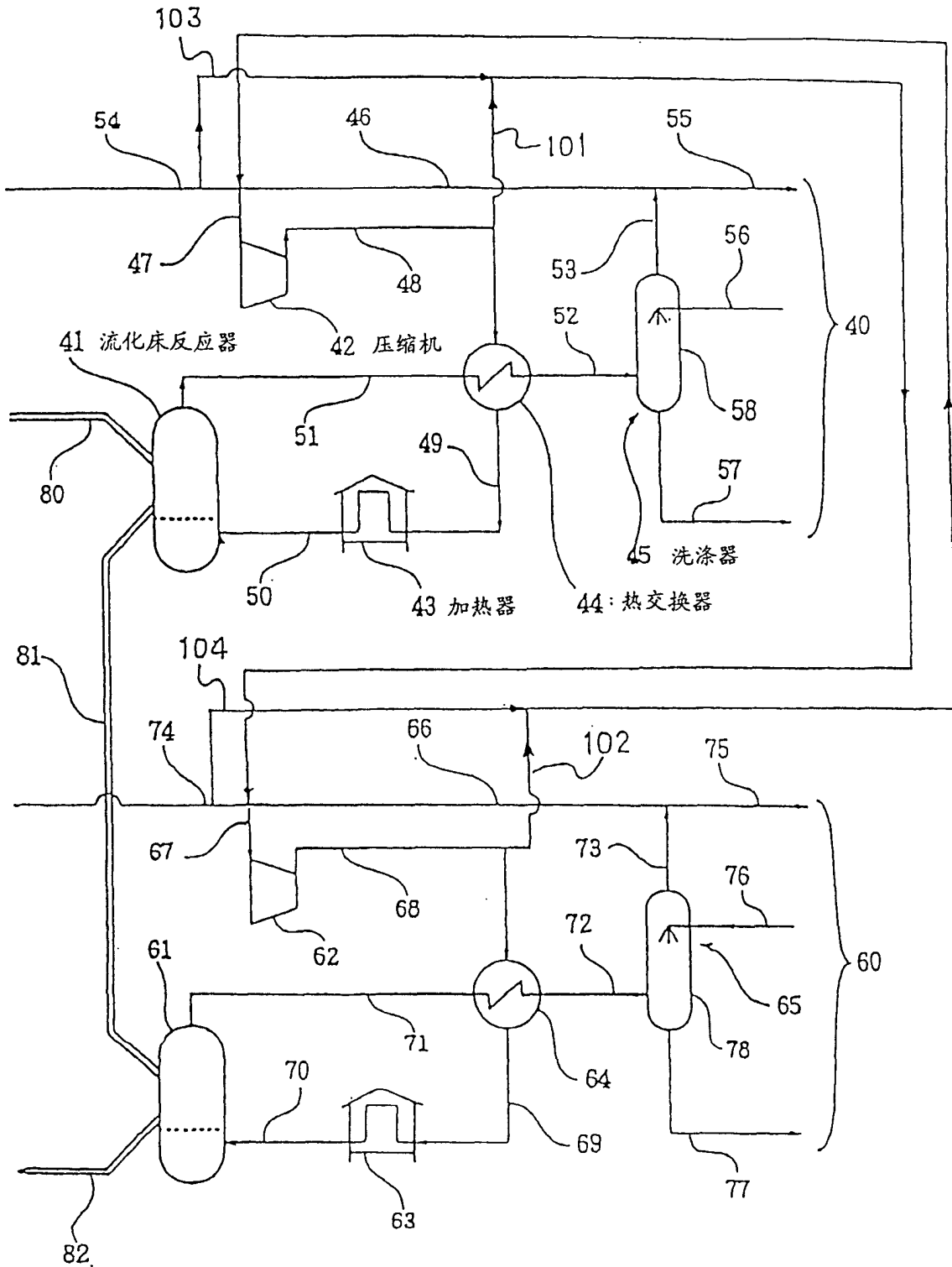


图 16

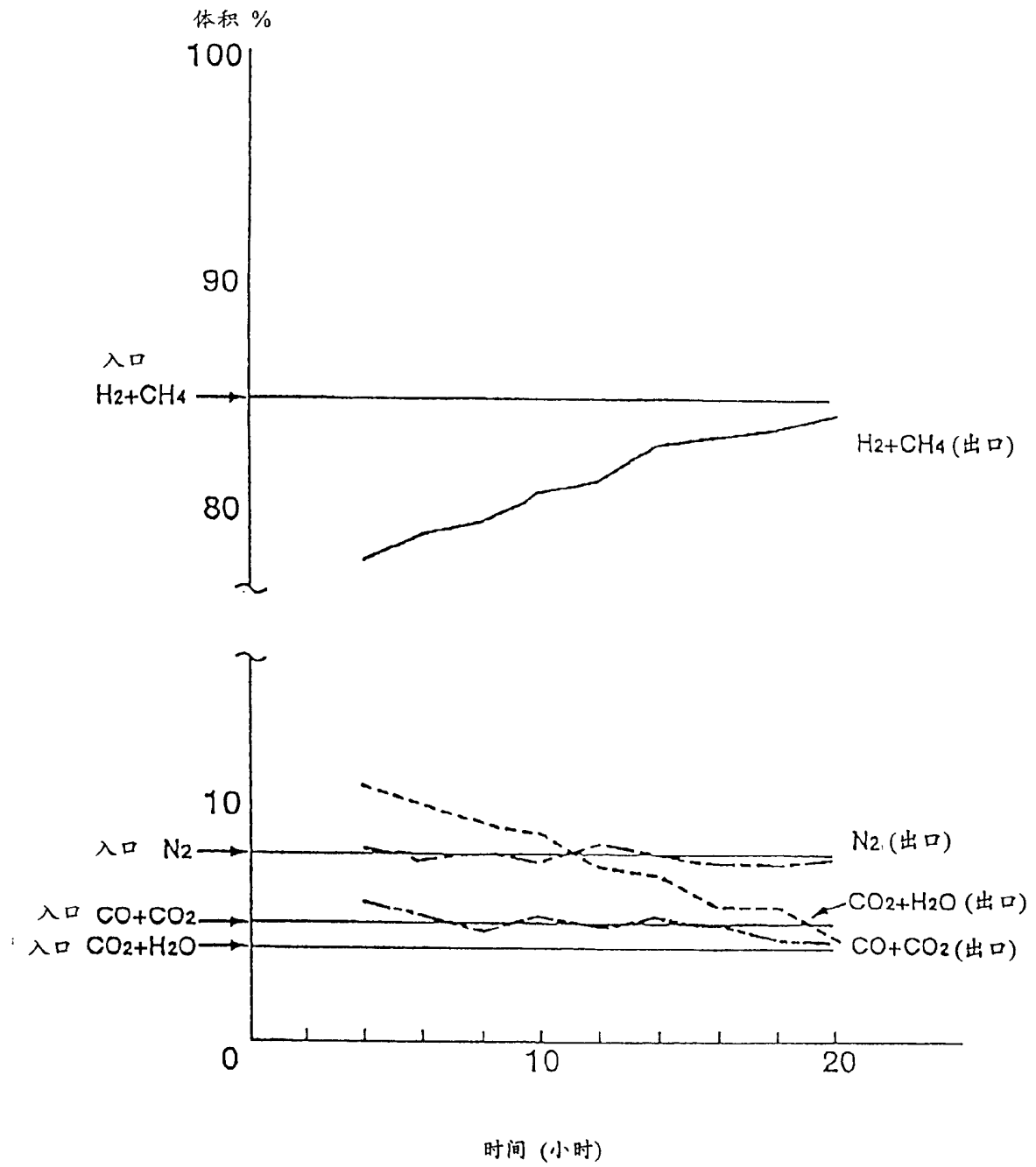


图 17

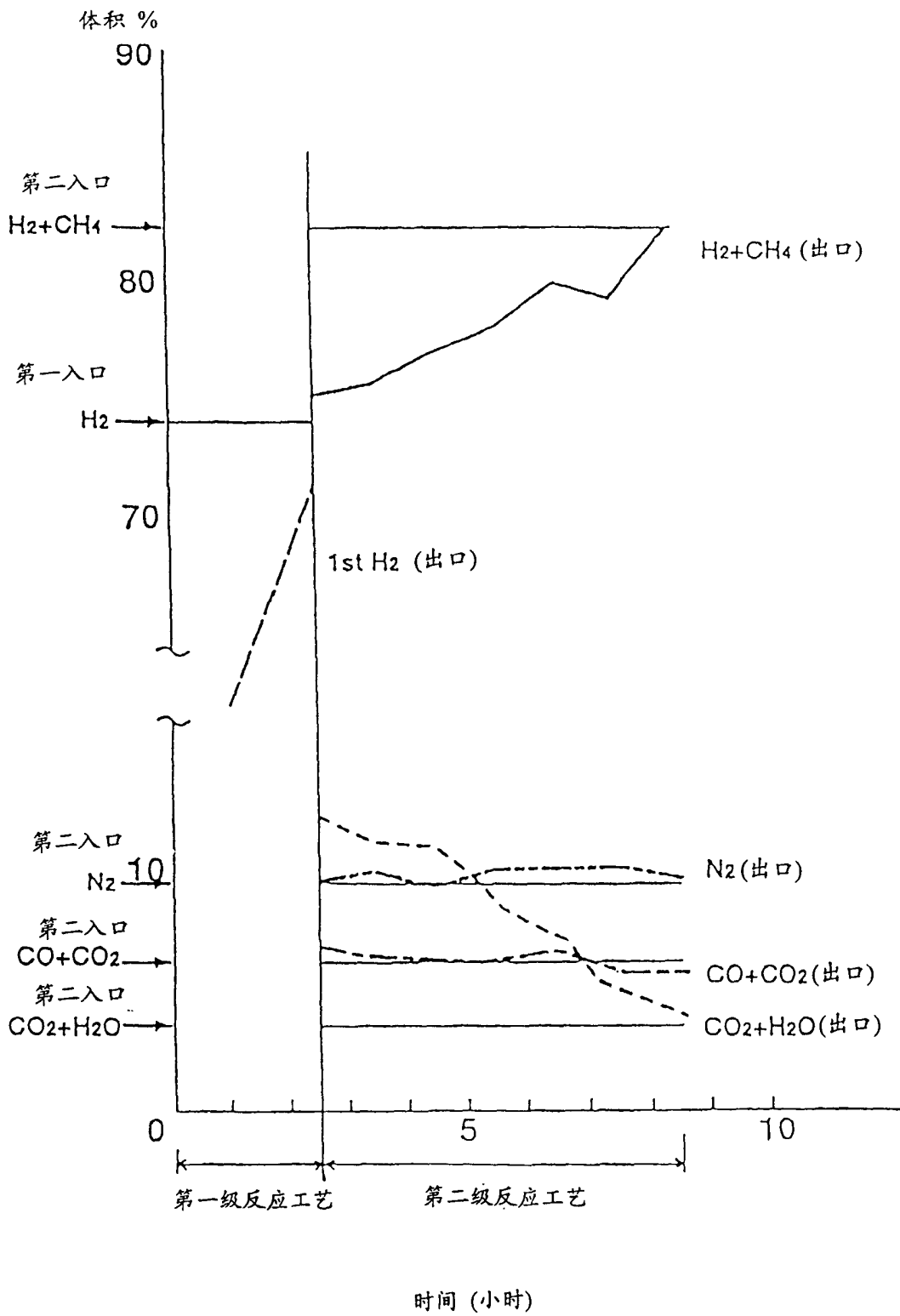


图 18

采用热平衡渗碳反应实验装置
关于气压影响的试验结果

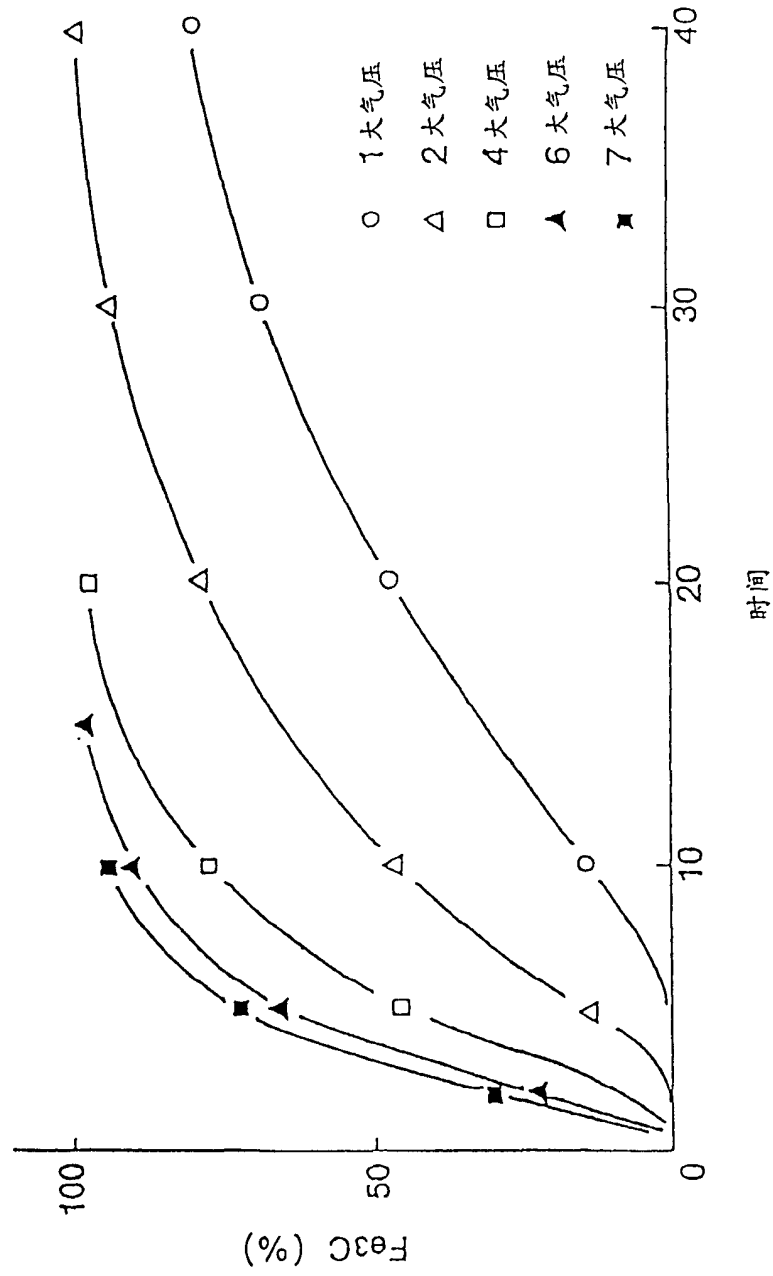


图 19

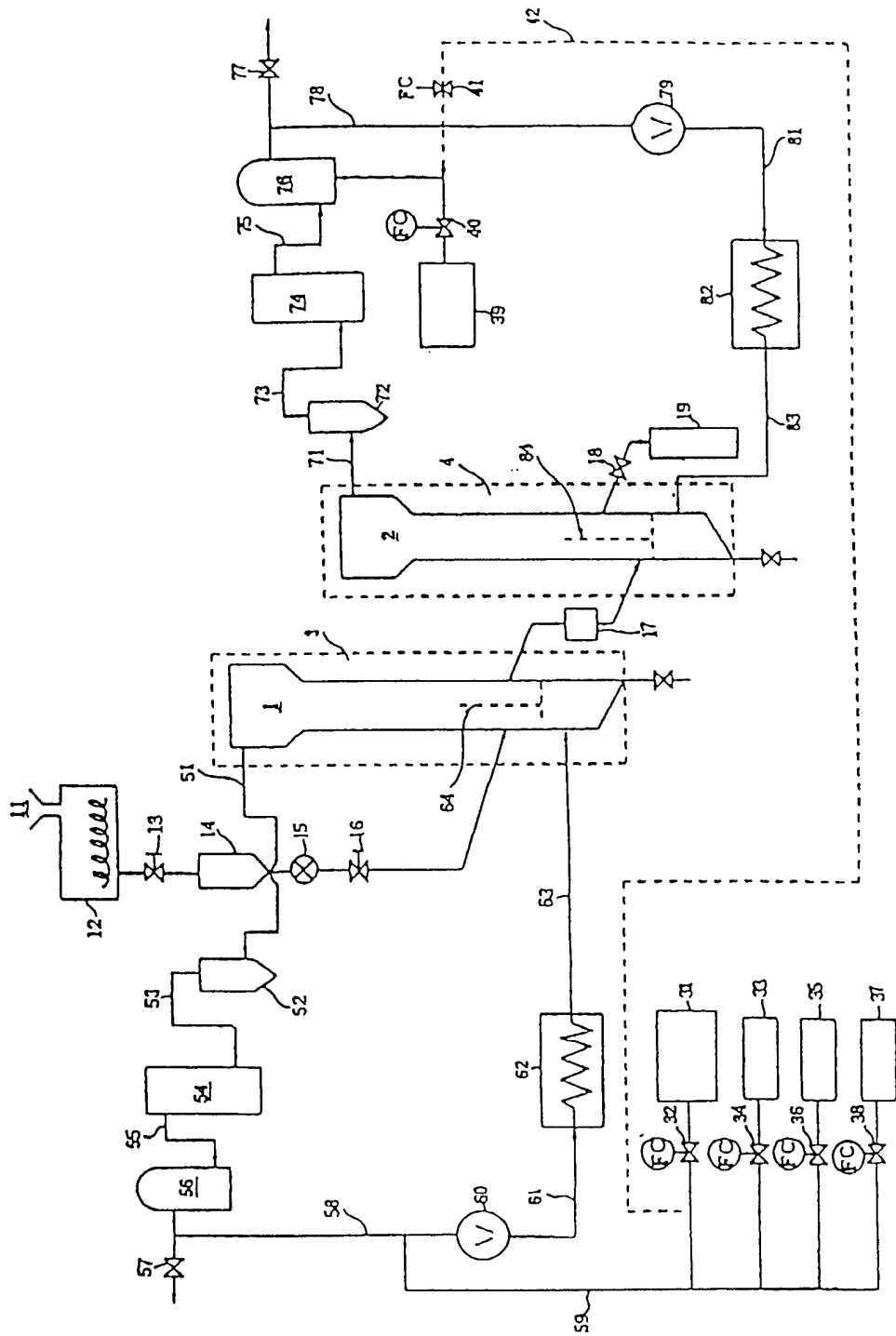


图 20

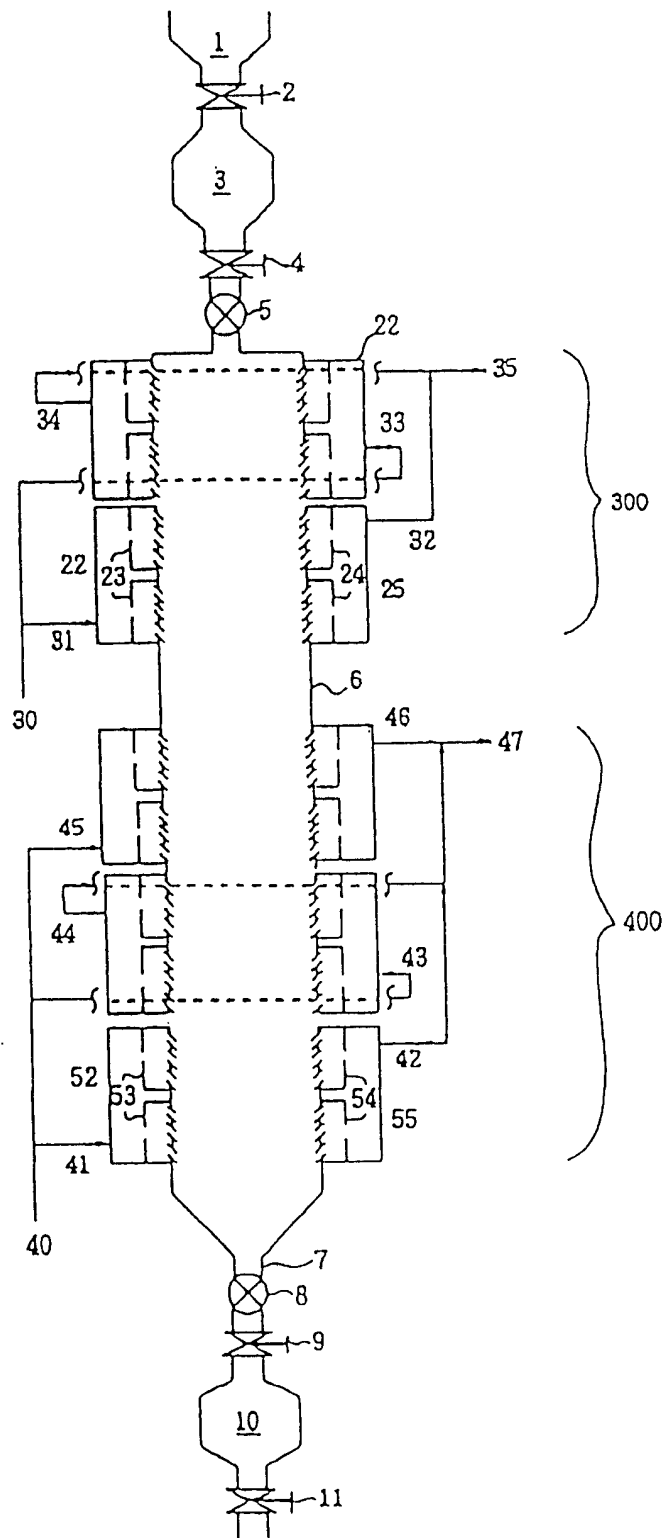
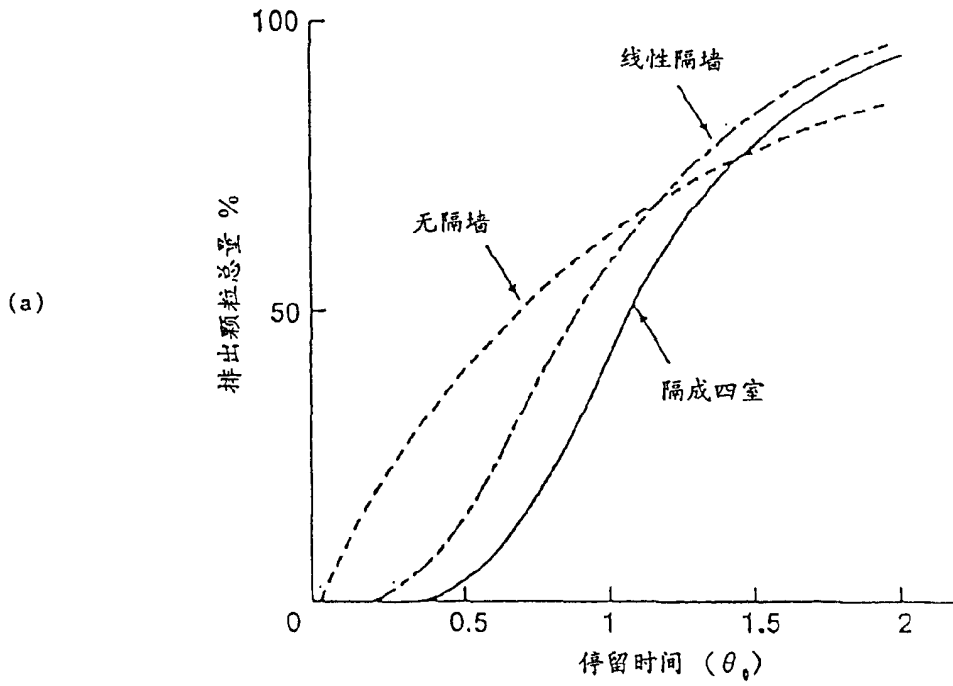


图 21



(b)

		排出颗粒量			产品 Fe ₃ C%
		0.5 θ ₀	θ ₀	1.5 θ ₀	
a) 无隔墙		40%	63%	77%	66%
b) 线性隔墙		14%	56%	85%	84%
c) 隔成四室		3%	43%	80%	90%

图 22