



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.74 (P. 176818)

Pierwszeństwo: 26.12.73 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1978

MKP C21b 1/00

Int. Cl.² C21B 1/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Midrex Corporation, Charlotte
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób redukowania tlenku żelaza

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób redukowania tlenku żelaza przy doprowadzaniu gazu do urządzenia reakcyjnego. Znany jest sposób redukowania tlenku żelaza z opisu patentowego nr 3.748.120 Stanów Zjednoczonych Ameryki, według którego stosuje się doprowadzanie gazu redukcyjnego, składającego się z H_2 i CO_2 , do picia wytopowego lub urządzenia fluidyzacyjnego, w celu wytworzenia reakcji tlenków przy procesie utleniania i uzyskiwania roztopionego żelaza.

Wadą znanego sposobu redukowania tlenku żelaza jest to, że jest on ograniczony do rejonów geograficznych obfitujących w gaz ziemny, bowiem redukowanie tlenku żelaza przy stosowaniu paliwa ciekłego lub stałego jest bardzo ograniczone ze względu na niedokładną znajomość procesów gazyfikacji tych paliw, przeznaczonych do wzbogacania gazu metanowego, który może być następnie reformowany na gaz redukcyjny.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie niedogodności znanego sposobu redukowania tlenku żelaza a zadaniem jest zastosowanie sposobu, za pomocą którego można by najbardziej wydajnie dokonywać redukowania tlenku żelaza przy doprowadzeniu gazu do urządzenia reakcyjnego.

Sposób redukowania tlenku żelaza, według wynalazku, odbywa się przez doprowadzenie, do urządzenia reakcyjnego, minimalnej ilości nadmiernego paliwa, przeznaczonego do wytwarzania gazu, który stosuje się do wytwarzania gazu redukcyjnego o wysokiej kaloryczności.

Istota wynalazku przejawia się w tym, że gaz redukcyjny, wytwarzany z paliwa stałego lub ciekłego, przeprowadza

2

się przez strumień gazu reakcyjnego przepływającego przez chłodnicę, po czym gaz redukcyjny i oczyszczony z CO_2 , gaz reakcyjny miesza się, w celu otrzymania mieszaniny utworzonej z czynnika redukującego H_2 i CO i szczątkowej ilości utleniacza H_2O i CO_2 , w którym zawartość H_2O jest większa w stosunku do zawartości CO_2 , którą to mieszaninę gazów podgrzewa się w celu wywołania reakcji w części czynnika redukcyjnego CO redukującego część H_2O jako utleniacza i w celu wytworzenia H_2 i CO_2 , przenoszonych w postaci mieszaniny gazu do gazu redukcyjnego składającego się z H_2 , CO , H_2O i CO_2 .

Zgodnie ze sposobem gaz redukcyjny lub mieszaninę gazu kieruje się do części wlotowej pieca bez dalszego podgrzewania. Do mieszaniny gazu, kierowanej do pieca, przy równoczesnym odprowadzaniu z tej mieszaniny CO_2 , przy czym podgrzewanie mieszaniny gazu wewnątrz reaktora odbywa się w dostatecznie długim czasie, przy wstępnie ustalonej temperaturze, w celu utrzymania równowagi podczas reakcji CO i H_2O .

Usuwanie CO_2 odbywa się przy temperaturze umożliwiającej całkowite usunięcie CO_2 z mieszaniny gazu, a chłodzenie gazu redukcyjnego z utworzonej wcześniej mieszaniny gazu, do temperatury wymaganej przy wprowadzeniu gazu do pieca, odbywa się przy regulowanej ilości wlotu mieszaniny tego gazu przez dolny otwór pieca, przy równoczesnym usuwaniu CO_2 i odprowadzaniu czynnika grzewczego oraz doprowadzaniu go do gazu redukcyjnego przez dolny otwór reaktora.

Gaz redukcyjny odprowadzony z reaktora przy temperaturze 760 do 860°C i doprowadzany do pieca przy tempera-

turze 700 do 800°C, wytwarza się z mieszaniny czynnika redukującego H₂/CO w zakresie 1 do 2,0/1 i czynnika redukującego do utleniacza H₂+CO/H₂O+CO₂ w zakresie 9/1.

Redukcja rudy żelaza zgodnie ze sposobem odbywa się przez doprowadzanie rudy do pieca wytopowego i odprowadzanie roztopionego żelaza, przy równoczesnym usuwaniu z pieca gazu reakcyjnego, doprowadzanego przez chłodnicę, w celu utworzenia uzupełniającego strumienia tworzącego składnik mieszaniny gazu, poddawanego oczyszczaniu z CO₂, do którego to gazu dodaje się regulowaną ilość pary wodnej, w celu utworzenia mieszaniny gazu, utworzonego ze składników redukujących, określonych stosunkiem ilości CO i H₂ do ilości składników utleniających określanych zawartością H₂O i CO₂ i podgrzewaniu tej mieszaniny gazu do określonej temperatury przy równoczesnym utrzymaniu jej wewnątrz reaktora przez wstępnie określony czas. Oczyszczanie mieszaniny gazu z zawartości CO₂ odbywa się przy równoczesnym doprowadzaniu ciepła z podgrzewacza i pary wodnej, doprowadzonej do skraplacza, w ilości niezbędnej dla ustalonej temperatury gazu doprowadzanego do pieca. Gaz redukcyjny, odprowadzany z reaktora przy temperaturze 760 do 870°C i doprowadzany do pieca przy temperaturze 700 do 810°C, wytwarza się z mieszaniny czynnika redukującego H₂/CO w zakresie 1 do 2,0/1 i czynnika redukującego do utleniacza H₂+CO/H₂O+CO₂ w zakresie 9/1.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku składa się z pieca szybowego wyposażonego w instalację gazowo-powietrzną i podzespoły przeznaczone do nawilżania, osuszania, schładzania i podgrzewania gazów doprowadzanych do pieca.

Przedmiot wynalazku uwidoczniiony jest w przykładzie wykonania na rysunku, gdzie przedstawiono piec szybowy razem z instalacją.

Piec szybowy 10 zawiera górną pokrywę 12, w której umieszczono lej zsykowy 14. Do części środkowej pieca 10 doprowadzono przewód 15, gazu redukcyjnego, połączony z dyszą 16 doprowadzającą gaz do pieca. Do części górnej pieca przyłączono przewód 17 przystosowany do odprowadzania gazu reakcyjnego. Piec szybowy 10 połączony jest z płuczką chłodzącą 20, która łączy się, za pomocą przewodu 21 ze sprężarką 26 i komorą mieszalniczą 27. Do łożysk sprężarki 26 doprowadza się przewodem 29 gaz uszczelniający, przeznaczony do zabezpieczenia układu przed dopływem powietrza.

Komora 27 połączona jest przewodem 31 z generatorem 30 i przewodem 35 z oczyszczaczem 40 przeznaczonym do oczyszczania gazu z zawartości CO₂ odprowadzanego przewodem 43 do atmosfery.

Oczyszczacz 40 połączony jest przewodem 41 ze skraplaczem 50, do którego doprowadzono przewód parowy 53 i przewód gazowy 51 łączący się z podgrzewaczem 60 i przewodem 15 przez przewód 55 zaopatrzony w ciśnieniomierz 24. Zużyty gaz palny odprowadzany jest z podgrzewacza 60 przewodem 63.

Urządzenie do redukcji tlenku żelaza pracuje w ten sposób, że reakcyjny gaz odprowadzany jest z pieca 10, przewodem rurowym 17 do płuczki 20, w której następuje chłodzenie i oczyszczanie gazu z domieszek pyłu. Schłodzony i oczyszczony gaz odprowadza się z płuczki 20 do przewodu 21, z którego w mniejszej ilości gaz ten przechodzi przez ciśnieniomierz 24 do przewodu 25, a w większej ilości do sprężarki 26, z której po sprężeniu, przewodem 21 odprowadza się do komory mieszalniczej 27.

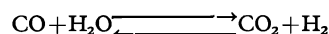
W komorze mieszalniczej 27 tworzy się pierwszą mieszaninę gazową, która powstaje z połączenia gazu reakcyjnego, doprowadzanego przewodem 21, z gazem redukcyjnym, który w większej ilości doprowadzany jest z generatora 30 przewodem 31 do komory mieszalniczej 27 a w mniejszej ilości, przewodem 33, po zmieszaniu go z gazem reakcyjnym, doprowadzanym przewodem 25, do podgrzewacza 60.

Gaz redukcyjny o zawartości CO i H₂ wytwarzany jest w generatorze 30 podczas spalania ciekłego lub stałego paliwa. Utworzona w komorze mieszalniczej 27 pierwsza mieszanina gazowa odprowadzana jest przewodem 35 do zaopatrzonego w amonowy absorber oczyszczacza 40, oczyszczającego gaz z zawartości CO₂ i H₂S.

Oczyszczona z zawartości CO₂ i H₂S, odprowadzana przez wywietrznik 43, pierwsza mieszanina gazowa, zmieszana z utleniaczem składającym się z H₂O i pozostałości CO₂ tworzy drugą mieszaninę gazową. Druga mieszanina gazu, po doprowadzeniu jej z oczyszczacza 40 przewodem 41 do skraplacza 50 i zmieszaniu z parą wodną, doprowadzoną przewodem 53, zostaje utworzona w postaci trzeciej mieszaniny gazu.

Utworzoną w ten sposób trzecią mieszaninę gazu odprowadza się ze skraplacza 50 do przewodu 51, z którego gaz ten w mniejszej ilości przepływa przez ciśnieniomierz 72 do przewodu 15 a w większej ilości do podgrzewacza 60, w którym jest on podgrzewany do temperatury 820°C lub korzystniej 780° do 870°C.

Podgrzany w podgrzewaczu 60 gaz do temperatury 780° do 870°C przepływa przewodem 62 do reaktora 70, do którego doprowadzono również skraplany gaz utrzymywany w równowadze chemicznej według następującego równania.



Temperatura gazu doprowadzanego z reaktora 70 przewodem 15, do pieca szybowego 10 regulowana jest ilością gazu doprowadzanego ze skraplacza 50 przez przewód rurowy 55. Przebieg procesu, zgodnie z opisem, charakteryzuje się zamkniętym cyklem, przy którym gaz reakcyjny zostaje zmieszany z gazem redukcyjnym wytworzonym w generatorze 30 i zreformowanym w grzejniku 60.

Przebieg procesu jest bardziej dokładnie przedstawiony w tabeli I i II, gdzie składniki gazu i stopień jego przepływu, przy stosowaniu jednakowych warunków spalania oleju gazowego lub paliwa stałego, są następujące:

Składniki gazu przedstawione w tabelach zawierają przede wszystkim gaz redukcyjny tworzący optymalny współczynnik spalania w piecu szybowym, który jest określony przez następujące kryteria:

Stosunek odzyskiwania gazu przedstawiony w postaci H₂/CO

Stosunek utleniania odzyskiwanego gazu przedstawiony w postaci H₂+CO/H₂+CO₂

Temperatura gazu redukcyjnego wprowadzonego do pieca szybowego.

Najbardziej pożądanym jest współczynnik H₂/CO, niezbędny do zapewnienia tego, by równowaga ciepła powstającego z CO wewnątrz pieca szybowego 10, w wyniku reakcji egzotermicznej była równoważona przez H₂, podczas reakcji redukcyjnej, która jest reakcją endotermiczną powstającą wewnątrz pieca. Reakcja ta przebiega w ten sposób, że gdy stosunek H₂/CO będzie większy od jedności, to pożądanym jest by H₂ był w przeważającej ilości, w celu zapobieżenia przywierania lub skupiania się metalicznych cząstek i utrzymywania pod stałą kontrolą przebiegu

Tabela 1

Miejsce pobierania gazu	Olej paliwowy składniki gazu					Zakres przepływu (NCM/MT)
	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	
1	2	3	4	5	6	7
Przewód wlotowy 15 gazu redukcyjnego	0,3337	0,0366	0,5247	0,0581	0,0469	2067
Przewód 17 gazu redukcyjnego	0,2031	0,1673	0,3781	0,2047	0,0469	2067
Przewód 21 gazu reakcyjnego	0,2377	0,1974	0,4424	0,0596	0,0629	1766
Przewód 25	—	—	—	—	—	353
Przewód 31 gazu redukcyjnego	0,4760	0,0440	0,4460	0,0250	0,0090	882
Przewód 35 pierwszej mieszaniny gazu	0,03293	0,1385	0,4438	0,0463	0,0422	2295
Przewód 43 wywietrzny	—	—	—	—	—	308
Przewód 41 drugiej mieszaniny gazu	0,3857	0,0050	0,5199	0,0400	0,0494	1959
Przewód 53 doprowadzający parę	—	—	—	—	—	108
Przewód 51 trzeciej mieszaniny gazu	0,3656	0,0447	0,4928	0,0900	0,0468	2067

Tabela II

Miejsce pobierania gazu	Węgiel składniki gazu					Zakres przepływu
	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	
1	2	3	4	5	6	7
Przewód wlotowy 15 gazu redukcyjnego	0,4104	0,0458	0,4337	0,0489	0,0612	2080
Przewód 17 gazu reakcyjnego	0,2529	0,2334	0,03157	0,1669	0,0612	2080
Przewód 21 gazu reakcyjnego	0,2825	0,2289	0,3527	0,0596	0,0764	1862
Przewód 25	—	—	—	—	—	372
Przewód 31 gazu redukcyjnego	0,5410	0,1160	0,3040	0,0250	0,0140	958
Przewód 35 pierwszej mieszaniny gazu	0,3837	0,1847	0,3336	0,0461	0,0519	2447
Przewód 43 wywietrzny	—	—	—	—	—	442
Przewód 41 drugiej mieszaniny gazu	0,4764	0,0050	0,4142	0,0400	0,0645	1971
Przewód 53 doprowadzający parę	—	—	—	—	—	108
Przewód 51 trzeciej mieszaniny gazu	0,04515	0,0047	0,3926	0,0900	0,0611	2080

procesu. Współczynnik odzyskiwania czynnika redukcyjnego winien być utrzymywany w zakresie 1,0 do 2,0/1.

Zgodnie z ustaleniem powyższych danych współczynnik odzyskiwania czynnika redukcyjnego 1,57/1 i 1,06/1 ma miejsce w czasie przebiegu procesu, w przypadku gdy olej paliwowy i węgiel stosowane są w postaci zewnętrznych źródeł paliwa.

Gas redukcyjny zawiera utleniacz gazu redukcyjnego o przybliżonym współczynniku jak 9/1, który powoduje istotne utrzymywanie węgla w ilości około zera, podczas gdy wprowadzenie gazu redukcyjnego polepsza jakość utleniania. W przypadku gdy redukcyjny gaz zawiera utleniacz o współczynniku mniejszym niż 9/1, to nastąpi zredukowanie rudy żelaznej do metalicznego żelaza.

Celowym jest również zasilanie gazu znikomą ilością H₂O i CO₂ w celu zregenerowania redukcyjnego gazu i uzyskania współczynnika ilościowej równowagi jednego czynnika w stosunku do drugiego oraz zapewnienia dopływu gazu wodnego występującego wewnątrz szybowego pieca.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób redukowania tlenku żelaza z żelaza metalicznego przez stosowanie doprowadzonego z zewnątrz gazu do urządzenia reakcyjnego, w szczególności przez stosowanie procesów redukcyjnych, przy których przynajmniej część gazu redukcyjnego przechodzi z paliwa ciekłego lub stałego, **znamienny tym**, że gaz redukcyjny, wytworzony z paliwa stałego lub ciekłego, przeprowadza się przez strumień gazu reakcyjnego przepływającego przez chłodnicę, po czym gaz redukcyjny i oczyszczony z CO₂ gaz reakcyjny miesza się, w celu otrzymania mieszaniny utworzonej z czynnika redukującego H₂ i CO i szczątkowej ilości utleniacza H₂O i CO₂, w którym zawartość H₂O jest większa w stosunku do zawartości CO₂, którą to mieszaninę gazów podgrzewa się, w celu wywołania reakcji w części czynnika redukcyjnego CO, redukującego część H₂O jako utleniacza i w celu wytworzenia H₂ i CO₂ przenoszonych w postaci mieszaniny gazu do gazu redukcyjnego składającego się z H₂, CO, H₂O i CO₂.

7

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gaz redukcyjny lub mieszaninę gazu odprowadza się do części wlotowej pieca bez dalszego podgrzewania.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszaniny gazu odprowadzanej do pieca dodaje się określoną ilość pary wodnej, przy równoczesnym odprowadzaniu z tej mieszaniny CO_2 , przy czym podgrzewanie mieszaniny gazu wewnątrz reaktora odbywa się w dostatecznie długim czasie, przy wstępnie ustalonej temperaturze, w celu utrzymania równowagi chemicznej podczas reakcji CO i H_2O .

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że usuwanie CO_2 odbywa się przy temperaturze umożliwiającej całkowite usunięcie CO_2 z mieszaniny gazu redukcyjnego, z utworzonej wcześniej mieszaniny gazu, do temperatury wymaganej do wprowadzenia gazu do pieca, przy regulowanej ilości wlotu mieszaniny tego gazu przez dolny otwór pieca i przy równoczesnym usuwaniu CO_2 i odprowadzaniu czynnika grzewczego oraz doprowadzaniu go do gazu redukcyjnego przez dolny otwór reaktora.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że gaz redukcyjny odprowadzany z reaktora przy temperaturze 760° do 860°C i doprowadzany do pieca przy temperaturze 700° do 800°C wytwarza się z mieszaniny czynnika redukującego H_2/CO w zakresie 1 do 2,0/1 i czynnika redukującego utleniacza $\text{H}_2 + \text{CO}/\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ w zakresie 9/1.

8

6. Sposób redukcji rudy żelaza przy doprowadzaniu rudy do pieca wytopowego i odprowadzaniu roztopionego żelaza, **znamienny tym**, że redukcja rudy odbywa się przy równoczesnym usuwaniu z pieca gazu reakcyjnego, odprowadzanego przez chłodnicę, poddawanego oczyszczaniu z CO_2 , do którego to gazu dodaje się regulowaną ilość pary wodnej, w celu utworzenia mieszaniny gazu utworzonego ze składników redukujących, określanych stosunkiem ilości CO i H_2 do ilości składników utleniających, określanych zawartością H_2O i CO_2 o podgrzewaniu tej mieszaniny gazu do określonej temperatury, przy równoczesnym utrzymaniu jej wewnątrz reaktora przez wstępnie określony czas.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że oczyszczanie mieszaniny gazu z zawartości CO_2 odbywa się przy równoczesnym doprowadzaniu ciepła z podgrzewacza i pary wodnej doprowadzanej ze skraplacza, w ilości niezbędnej dla ustalonej temperatury gazu doprowadzanego do pieca.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że gaz redukcyjny odprowadzany z reaktora przy temperaturze 760° do 860°C i doprowadzany do pieca przy temperaturze 700° do 810°C wytwarza się z mieszaniny czynnika redukującego H_2/CO w zakresie 1 do 2,0/1 i czynnika redukującego do utleniacza $\text{H}_2 + \text{CO}/\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ w zakresie 9/1.

