



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.⁴ C21B 11/00

Zgłoszono: 84 03 02 (P. 246490)

Pierwszeństwo: 83 03 02 Szwecja

Zgłoszenie ogłoszono: 84 10 08

Opis patentowy opublikowano: 89 08 31

Twórcy wynalazku: Karl Lennart Axelsson, Krister Torssell

Uprawniony z patentu: IPS Interproject Service AB,
Bettna (Szwecja)

Sposób wytapiania surówki z koncentratów rud żelaza

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytapiania surówki z koncentratów rud żelaza, w którym podgrzaną rudę żelaza wstępnie wzbogaca się w procesie redukcji gazami odlotowymi pochodzącymi z pieca do wytapiania surówki, a następnie wprowadza do komory topienia wdmuchując ją do ciekłego metalu, poniżej lustra kąpeli, w strumieniu tlenu łącznie z węglem, materiałami żużłotwórczymi oraz czynnikiem chłodzącym.

Ze zgłoszenia patentowego Szwecji nr 7 706 876-5 znany jest sposób łącznego wytwarzania gazu opałowego i surówki. Sposób opisany w tym zgłoszeniu dotyczy wytwarzania mieszaniny gazów zawierającej zasadniczo tlenek węgla CO oraz wodór H₂, z węgla zawierającego pewną ilość wody. Polega on na wprowadzeniu do kąpeli węgla ze stechiometrycznym nadmiarem w stosunku do ilości tlenu wprowadzanego w postaci tlenków żelaza, przy czym jednocześnie wprowadza się tlen w celu utlenienia nadmiaru węgla.

Znany jest z opisu patentowego Szwecji nr 8 103 201 - 3 (polski analog nr 129 958) sposób zgazowania węgla w reaktorze, polegający na wprowadzaniu do pieca węgla, tlenu i tlenków żelaza, przy czym tlenki żelaza stanowią tu czynnik chłodzący. Węgiel wprowadza się w stechiometrycznym nadmiarze w stosunku do ilości tlenu zawartego w postaci tlenków w kąpeli. Zgodnie z tym sposobem zwiększa się ciśnienie w piecu, dzięki czemu można generować znacznie większe ilości gazu, ponieważ można wtryskiwać większe ilości węgla i tlenu w stosunku do objętości kąpeli niż ma to miejsce w przypadku, gdy ciśnienie atmosferyczne jest większe od panującego w reaktorze. Tak więc sposób ten dotyczy wytwarzania dużych ilości gazu, a surówkę otrzymaną w procesie należy uważać za produkt uboczny.

Omówione powyżej publikacje dotyczą sposobów wytwarzania gazów, w których głównym celem jest otrzymywanie możliwie jak największych ilości gazu palnego. Surówkę otrzymuje się jako produkt uboczny w wyniku konieczności wymiany kąpeli na skutek wprowadzenia zanieczyszczeń zawartych w węglu.

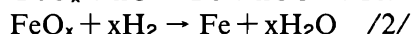
Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania surówki przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości wytwarzanego gazu, pyłu i żużla oraz minimalizacji zużycia węgla, ponieważ duże ilości gazu, pyłu i żużla powodują znaczne trudności w ich zagospodarowaniu.

Sposób wytapiania surówki z koncentratów rud żelaza, w którym podgrzany i wstępnie zredukowany koncentrat rudy żelaza, węgiel i materiały żużlotwórcze wprowadza się w strumieniu tlenu poniżej zwierciadła ciekłego metalu zawartego w komorze topielnej pieca, a stosunek CO_2/CO w gazie odlotowym zwiększa się do wartości wyższej niż wartość tego stosunku jaka występowałaby w warunkach równowagi pomiędzy węglem zawartym w ciekłym metalu i gazami odlotowymi, a ponadto generowany w odlotowych gazach CO wraz H_2 zawraca się do etapu wstępnej redukcji, według wynalazku charakteryzuje się tym, że stosunek CO_2/CO w gazach odlotowych utrzymuje się o wartości od 0,05 do 3 poprzez wymuszenie w komorze pieca całkowitego ciśnienia powyżej ciśnienia atmosferycznego i dochodzącego do wysokości $50 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, korzystnie od $2 \cdot 10^5$ do $10 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, za pomocą urządzeń do regulacji ciśnienia, oraz utrzymując zadany poziom ciekłego metalu doprowadzając do komory topienia taką ilość koncentratu rudy i reagentów, która odpowiada ilości odprowadzanej surówki.

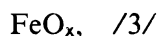
Niniejszy wynalazek w przeciwieństwie do stanu techniki przedstawionego powyżej dotyczy sposobu wytwarzania surówki, w którym energia zawarta w węglu wykorzystywana jest do maksimum. Maksymalne wykorzystanie węgla wynika z faktu, że przy wprowadzaniu minimalnych ilości węgla gaz odlotowy zawiera w zasadzie dwutlenek węgla. Jednakże podczas końcowej redukcji kąpieli na skutek wprowadzania węgla wytwarzają się pewne ilości CO , który uchodzi z gazem odlotowym. Gaz odlotowy jest oczyszczany z CO_2 przez przemycanie, po czym pozostały CO jest podawany do etapu wstępnej redukcji koncentratu. Zgodnie z wynalazkiem wprowadza się do pieca węgiel w ilości wystarczającej zarówno do końcowej redukcji wstępnie zredukowanego koncentratu jak też gwarantującego odpowiednią zawartość CO w gazie odlotowym dla prowadzenia wstępnej redukcji koncentratu. Minimalna ilość zużywanego węgla pociąga za sobą wytwarzanie mniejszych ilości gazu, pyłu i żużla.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony za pomocą rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat blokowy poszczególnych etapów procesu wytapiania surówki, fig. 2 - wykres składu gazu odlotowego w zależności od istniejącego w komorze pieca ciśnienia i poziomu kąpieli.

Redukcja tlenku żelaza za pomocą reduktorów może być opisana następującymi reakcjami:

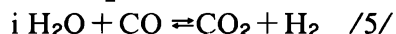
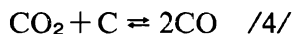


Reakcja /1a/ i /2/ mają miejsce w fazie stałej i mogą zachodzić do 100% stopnia metalizacji, a otrzymany produkt stanowi żelazo gąbczaste, które poddaje się dalszej rafinacji. W przypadku, gdy redukcja w fazie stałej nie powoduje uzyskania całkowitej metalizacji koncentratu, proces nosi nazwę redukcji wstępnej. Stopień redukcji można opisać wzorem:



gdzie x może zmieniać się od 0 do 1,5.

Odpowiednio, reakcja /1b/ zachodzi w kąpieli po wprowadzeniu węgla. Faza gazowa wytworzona podczas przebiegu powyżej opisanych reakcji stanowi mieszaninę, w której zachodzą następujące reakcje:

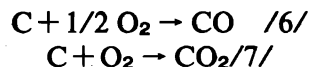


Reakcja /4/ zasadniczo przebiega w prawo przy wysokich temperaturach i niskim potencjale tlenu, to jest w warunkach jakie przeważają w kąpieli zawierającej powyżej 1%. W wyniku zachodzenia obu reakcji /4/ i /5/ otrzymuje się w kąpieli mieszaninę gazów zawierającą ponad 98% $\text{CO} + \text{H}_2$. Na to miejsce w procesie według zgłoszenia patentowego Szwecji nr 7 706 876-5 opisanego powyżej.

Natomiast w przypadku, gdy redukcja przebiega w niskich temperaturach w fazie stałej, otrzymana w wyniku reakcji mieszania gazów jest bardziej utleniona, to jest zawiera duże ilości CO_2 i H_2O .

W rezultacie, w konkretnych warunkach mieszanina gazów wytwarzających się w piecu przy temperaturze kąpieli około 1500°C , (w wyniku reakcji /1b/, /4/ i /5/), może być wprowadzana do urządzenia do wstępnej redukcji prowadzonej w temperaturze 800°C - 1000°C . Gaz uchodzący ze

środowiska redukcji wstępnej zawiera znacznie więcej CO_2 i H_2O niż gaz uchodzący z pieca. W przypadku gdy redukcję wstępną gazem przeprowadza się w kilku etapach, przykładowo w 2 do 3 urządzeniach połączonych szeregowo albo gdy załadowywany koncentrat rudy przez cały czas styka się z przepływającym przeciwnieprądowo gazem redukcyjnym, potencjał redukcyjny gazu jest wykorzystywany efektywnie. Nie mniej pewna ilość CO i H_2 pozostaje zawsze w gazach odlotowych ze wstępnej redukcji. Te resztki CO i H_2 mogą być zawrócone do redukcji wstępnej po uprzednim wymyciu z gazu CO_2 i H_2O . W tym przypadku potencjał redukcyjny gazu może być wykorzystany w 100%. Powyższe rozważanie oparte jest na założeniu, że układ zawsze jest w równowadze. Ponadto reakcje:



są egzotermiczne, przy czym w wyniku reakcji /7/ uzyskuje się o około 250% ciepła więcej niż w wyniku reakcji /6/. Odwrotnie, reakcja /1b/ jest endotermiczna i w związku z tym wymaga dostarczenia energii z zewnątrz.

Aby dokonać redukcji tlenku żelaza do metalu, konieczne jest dostarczenie energii. Przykładowo można wykorzystać reakcje /6/ albo /7/, które dostarczają więcej ciepła niż tego wymaga przeprowadzenie reakcji /1b/.

Można to osiągnąć w kąpieli, gdy materiał zawierający węgiel jest wprowadzany w takich proporcjach względem tlenku i tlenku żelaza, że osiąga się równowagę energetyczną. W warunkach jakie przeważają w kąpieli, reakcja /6/ całkowicie dominuje nad reakcją /7/. W przypadku zastosowania węgla, przykładowo węgla energetycznego z pewną zawartością składników lotnych, reakcja /6/ musi zachodzić w takim stopniu, aby wytwarzane ciepło pokrywało zapotrzebowanie nie tylko na prowadzenie redukcji tlenku żelaza, ale również topienie popiołów zawartych w węglu i kraking węglowodorów znajdujących się w węglu. W warunkach produkcyjnych występuje wysokie zużycie węgla w czasie rafinacji, a równocześnie wytwarzane są bardzo duże ilości gazu przeważnie składającego się z CO i H_2 (>98%), co jest zjawiskiem niepożądanym.

Jak to już powyżej opisano, ilość zużywanego w procesie według wynalazku węgla jest zmniejszona do ilości wystarczającej jedynie do dokonania końcowej redukcji wstępnie zredukowanego koncentratu rudy. Dla wytworzenia koniecznych ilości ciepła wykorzystuje się fakt, że w wyniku zachodzenia reakcji /7/ emitowane jest 250% więcej ciepła niż w wyniku zachodzenia reakcji /6/. Stosunek CO_2/CO w gazach odlotowych z pieca zwiększa się powyżej wartości, jaka występowałaby w tych warunkach przy ciśnieniu atmosferycznym. Do wytworzenia większej ilości CO_2 wykorzystuje się ciepło generowane z reakcji /7/ zachodzącej w piecu. Wartość stosunku CO_2/CO powinna być zwiększona do maksymalnej wartości, z zachowaniem jednak wystarczającej ilości CO w gazie odlotowym, dla wykorzystania go do wstępnej redukcji.

W tabeli I podano przykład, z którego wynika zależność wymaganej do redukcji koncentratu rudy ilości węgla dla $X = 1,33$ od wartości stosunku CO_2/CO w gazach odlotowych.

T a b e l a I.

CO_2/CO	Węgiel (kg/t Fe)	Gaz odlotowy (Nm ³ /t Fe)	Żużel (kg/t Fe)
0,005	5280	11640	1766
0,055	2664	5752	876
0,5	774	1521	464

Jak wynika z tabeli, niezbędna ilość węgla może być zmniejszona w sposób zasadniczy przez zwiększenie wartości stosunku CO_2/CO w gazach odlotowych. Jednakże zawartość CO konieczna do wstępnej redukcji koncentratu powoduje, że zawartość stosunku CO_2/CO nie może być większa od 3. Nawet przy wprowadzaniu małych ilości węgla wartość stosunku CO_2/CO można dodatkowo zwiększyć tak, aby wytwarzać większe ilości ciepła, przy czym zawartość CO w gazie odlotowym będzie wystarczająca dla dokonania wstępnej redukcji.

Zgodnie z wynalazkiem są dwa sposoby zwiększenia wartości stosunku CO_2/CO do wartości wyższej niż odpowiadająca jej wartość w warunkach równowagi przy ciśnieniu atmosferycznym.

Na figurze 1 uwidoczniono schematycznie etapy redukcji 1 i końcowej redukcji 2. Wstępna redukcja 1 może być prowadzona dwustopniowo albo trzystopniowo w złożu fluidalnym, do którego w sposób ciągły podawany jest koncentrat rudy żelaza, w postaci pylistej lub mikrogranulek, wstępnie ogrzany, przykładowo do 250°C w urządzeniu do wstępnego ogrzewania, przy czym łącznie z koncentratem można wprowadzać węgiel lub koks. Z gazu uchodzącego z etapu wstępnej redukcji zawierającego $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$, część może być oczyszczona tylko z pyłów w cyklonach i zawrócona do obiegu. Pozostała część gazów odlotowych jest zawracana poprzez urządzenie 3 do obróbki gazu. Wstępnie zredukowany koncentrat jest podawany poprzez urządzenie pośredniczące do etapu końcowej redukcji 2, co uwidoczniono strzałką 4.

W przypadku zastosowania w etapie wstępnej redukcji pieca szybowego nie jest konieczne stosowanie urządzenia do wstępnego ogrzewania.

Końcowa redukcja 2 przebiega w piecu z wykładziną ceramiczną, w temperaturze $1400-1500^{\circ}\text{C}$, przy czym kąpiel zawiera powyżej 1% C. Piec jest zasilany wstępnie zredukowanym koncentratem rudy żelaza zgodnie ze strzałką 4, węglem zgodnie ze strzałką 5, tlenem gazowym zgodnie ze strzałką 6 oraz materiałem żużłotwórczym zgodnie ze strzałką 7, przykładowo CaO . Dodatkowo, gdy jest to wskazane, wprowadza się również czynnik chłodzący zgodnie ze strzałką 8, przykładowo wodę. Korzystnie materiały te wprowadza się do pieca za pomocą dysz usytuowanych w dolnej części pieca, to znaczy poniżej powierzchni kąpeli. Wstępnie zredukowany koncentrat może być również podawany poprzez dysze usytuowane powyżej powierzchni kąpeli albo na poziomie żużła.

Surówka i żużel uzyskane w etapie końcowej redukcji mogą być spuszczone w sposób ciągły albo cyklicznie w znany sposób zgodnie ze strzałką 9 i 10.

Gaz odlotowy z etapu końcowej redukcji jest doprowadzany zgodnie ze strzałką 11 do urządzenia 3 do obróbki gazu, gdzie jest częściowo oczyszczany z CO_2 przez przemycanie, częściowo ochładzany poprzez wytwarzanie pary 12 z podawanej wody 13 i częściowo oczyszczany z pyłu. Wymyty i ochłodzony CO_2 jest usuwany do otaczającej atmosfery. Urządzenie 3 do obróbki gazu zawiera ponadto wymienniki ciepła dla podwyższenia temperatury gazu po jego ochłodzeniu, związanym z wymywaniem CO_2 i oczyszczaniem z pyłu.

Gaz redukujący 15 opuszczający urządzenie 3 do obróbki gazu zasadniczo składa się z CO i H_2 . Gaz ten jest doprowadzany do etapu wstępnej redukcji 1, gdzie jest utleniany tak, że zawiera zasadniczo CO_2 i H_2O i jako gaz odlotowy 16 jest zawracany do urządzenia 3 do obróbki gazu, gdzie pozostałości CO są odzyskiwane i zawracane do etapu wstępnej redukcji 1.

W urządzeniu 3 do obróbki gazu gaz odlotowy 11 z pieca 2 do końcowej redukcji jest oczyszczany z pyłu, a pył 17 jest zawracany do pieca 2 dla końcowej redukcji.

W przypadku, gdy zawartość CO w gazie odlotowym 11 jest stosunkowo wysoka, gaz ten może być podawany bezpośrednio z pieca do procesu wstępnej redukcji po wymieszaniu go z gazem redukcyjnym 15, który po opuszczeniu etapu wstępnej redukcji był oczyszczony z CO_2 poprzez wymywanie w urządzeniu 3 do obróbki gazu. Można również zastosować chłodnicę 18 do chłodzenia wstępnie zredukowanego koncentratu przemieszczanego zgodnie ze strzałką 4.

Jak już wspomniano powyżej, są dwa sposoby zwiększenia wartości stosunku CO_2/CO do wartości większej od wartości tego stosunku odpowiadającej równowadze przy ciśnieniu atmosferycznym, w warunkach prowadzenia procesu. Pierwszy sposób to taki, aby ciśnienie w piecu było większe od ciśnienia atmosferycznego i wynosiło do $50 \cdot 10^5$ Pa, korzystnie od $2 \cdot 10^5$ do $10 \cdot 10^5$ Pa. Powyższe zostało wykorzystane w sposobie wytwarzania gazu według szwedzkiego opisu patentowego nr 8 103 201-3, przy czym podwyższenie ciśnienia miało na celu zwiększenie przepustowości masy gazu przy utrzymaniu tej samej objętości reaktora. Dzięki temu stało się możliwe wytworzenie przez reaktor większej ilości gazu w jednostce czasu niż w przypadku gdy w reaktorze panowałyby ciśnienie atmosferyczne.

Ze szwedzkiego opisu patentowego nr 8 103 201-3 wiadomo że przy zwiększeniu ciśnienia, reakcja /4/, przebiega w lewo, przez co zwiększa się wartość stosunku CO_2/CO . Faktem jest jednak, że wzrost ciśnienia wpływa na warunki kinetyczne kąpeli w piecu tak, że czas na osiągnięcie równowagi zgodnie z reakcją /4/ przy ciśnieniu, o którym mowa, jest niewystarczający. Warunek ten przedstawiono na wykresie na fig. 2, na którym uwidoczniono udział frakcji O_2 , CO_2 i CO w funkcji poziomu kąpeli i wartości ciśnienia. Wykres ten jest podstawowym, ponieważ frakcje

oddziaływują z prędkością równą prędkości wtryskiwania. Tlen jest wprowadzany przez trzon pieca. Potencjał tlenu jest wysoki i utlenia on węgiel w kąpeli do CO_2 , następnie gazowy CO_2 jest redukowany przez węgiel zawarty w kąpeli zgodnie z reakcją /4/ do CO. Reakcja /5/ określa wartość stosunku $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Gdy gaz opuszcza kąpiel zanim zostanie osiągnięta równowaga wytworzone ciepło spalania zużyte jest do redukcji. Zwiększenie ciśnienia powoduje, jak to wynika z wykresu, że ilość CO_2 zwiększa się w stosunku do ilości CO powyżej poziomu kąpeli wynoszącego około 0,4 m. Linie ciągłe obrazują frakcje uzyskane w warunkach kinetycznych przy ciśnieniu atmosferycznym, a linie przerywane odpowiednie frakcje, gdy ciśnienie wynosi 10^6 Pa. Im wyższe ciśnienie i większa prędkość dmuchu, tym mocniejszy jest efekt kinetyczny.

Zwiększenie ciśnienia w piecu powoduje, że gaz odlotowy zawiera CO_2 w stosunku do CO w ilości większej niż ma to miejsce przy ciśnieniu atmosferycznym. Przy poziomie kąpeli równym 1,2 m i ciśnieniu całkowitym 10^6 Pa wytwarzany gaz odlotowy ma wartość stosunku CO_2/CO równą około 3. Jak to wynika z wykresu poprzez dobór poziomu kąpeli można regulować wartość stosunku CO_2/CO .

Zgodnie z wynalazkiem całkowite ciśnienie w piecu reguluje się za pomocą odpowiednich urządzeń celem uzyskania żądanej wartości stosunku CO_2/CO w gazie odlotowym.

Poziom kąpeli i wartość ciśnienia są dobierane z uwzględnieniem takich warunków, jak przykładowo pojemność pieca i żądana zawartość CO w gazach odlotowych kierowanych do wstępnej redukcji oraz przy uwzględnieniu minimalizacji zużycia węgla.

Wzrost wartości stosunku CO_2/CO w gazie odlotowym przez zwiększenie ciśnienia w reaktorze jest wynikiem większej ilości ciepła uzyskiwanej z wprowadzanego węgla, przy czym wykorzystywana jest silnie egzotermiczna reakcja /7/. Mniejsza ilość węgla przy zwiększonym ciśnieniu może dostarczyć wystarczającą ilość ciepła do redukcji końcowej dzięki warunkom kinetycznym, uzyskanym w efekcie przesunięcia przebiegu reakcji /4/ w lewo.

Zgodnie z innym przykładem wykonania dmuch tlenu 19 za pomocą lancy prowadzony jest na powierzchnię kąpeli. Dzięki utlenianiu się CO do CO_2 na powierzchni kąpeli powstają duże ilości ciepła, które to ciepło przepływa w dół i jest wykorzystywane w całej objętości kąpeli. Stosunek CO_2/CO w gazie odlotowym 11 z etapu końcowej redukcji również w tym przypadku jest większy niż odpowiadający mu stosunek CO_2/CO w warunkach równowagi na powierzchni kąpeli, gdy dominuje ciśnienie atmosferyczne bez wprowadzania tlenu.

W celu zwiększenia wartości stosunku CO_2/O w gazach odlotowych korzystnie stosuje się oba podane powyżej warunki.

Regulacja taka jest dokonywana w oparciu o założoną ilość CO konieczną do etapu wstępnej redukcji. Ilość CO w gazach odlotowych winna odpowiadać, albo tylko w niewielkim stopniu przewyższać, ilość konieczną do wstępnej redukcji koncentratu. Podczas tej regulacji uwzględnia się ilość wodoru H_2 zawartego w gazie odlotowym, ponieważ stanowi on również gaz redukujący.

Sposób według wynalazku umożliwia generowanie w etapie końcowej redukcji ilości ciepła wystarczającej dla stopienia i zredukowania wstępnie zredukowanego koncentratu rudy żelaza. Osiąga się niewielkie zużycie węgla przy wysokim stopniu wykorzystania gazu odlotowego z etapu końcowej redukcji, znacznie wyższego niż przy prowadzeniu procesu pod ciśnieniem atmosferycznym. Najefektywniejsze wytwarzanie ciepła uzyskuje się, gdy zachodzi ono w kąpeli, co ma miejsce w przypadku, gdy etap końcowej redukcji odbywa się pod ciśnieniem. Całkowita ilość CO zawarta w gazie odlotowym zużywana jest w etapie wstępnej redukcji, co pociąga za sobą fakt, że końcowej redukcji poddaje się koncentrat wstępnie zredukowany.

Sposób według wynalazku powoduje zmniejszenie zużycia węgla, wydzielanie się mniejszej ilości gazu i pyłów w stosunku do ilości wytopionej surówki w porównaniu do znanych sposobów.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytapiania surówki z koncentratów rud żelaza, w którym podgrzany i wstępnie zredukowany koncentrat rudy żelaza, węgiel i materiały żużłotwórcze wprowadza się w strumieniu tlenu poniżej zwierciadła ciekłego metalu zawartego w komorze topielnej pieca, a stosunek CO_2/CO

w gazie odlotowym zwiększa się do wartości wyższej niż wartość tego stosunku, jaka występowałaby w warunkach równowagi pomiędzy węglem zawartym w ciekłym metalu i gazami odlotowymi, a ponadto generowany w odlotowych gazach CO wraz z H_2 zawraca się do etapu wstępnej redukcji, **znamienny tym**, że stosunek CO_2/CO w gazach odlotowych utrzymuje się o wartości od 0,05 do 3 poprzez wymuszenie w komorze pieca całkowitego ciśnienia powyżej ciśnienia atmosferycznego i dochodzącego do wysokości $50 \cdot 10^5$ Pa, korzystnie od $2 \cdot 10^5$ do $10 \cdot 10^5$ Pa, za pomocą urządzeń do regulacji ciśnienia oraz utrzymując zadany poziom ciekłego metalu, doprowadzając do komory topienia taką ilość koncentratu rudy i reagentów, która odpowiada ilości odprowadzanej surówki.

