



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

AT 405 172 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 615/95

(51) Int.Cl.⁶ : C01B 31/30
C21B 13/02

(22) Anmeldetag: 6. 4.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1998

(45) Ausgabetag: 25. 6.1999

(30) Priorität:

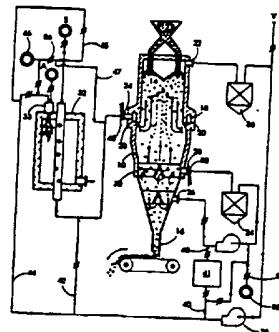
4. 5.1994 US 237786 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

MIDREX INTERNATIONAL B.V. ROTTERDAM, ZURICH
BRANCH
CH-8032 ZÜRICH (CH).

(54) HERSTELLUNG VON EISENCARBID IN EINEM SCHACHTOFEN

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Eisencarbid durch Einbringung eines Reaktionsgases, umfassend spezifische Anteile an CO, CO₂, CH₄, H₂ und H₂O in einen Schachtofen. Das Gas strömt im Schachtofen aufwärts und im Gegenstrom mit einem abwärts gerichteten Gravitationsstrom aus teilchenförmigem Metalloxid. Die Reaktionsgase werden von der Oberseite des Ofens abgezogen und können recycelt und als Reduktionsgas und/oder Kühlgas in den Ofen eingebracht werden. Das teilchenförmige Metalloxid wird innerhalb des Schachtofens während einer verlängerten Verweilzeit auf eine geeignet niedrige Temperatur gehalten, um Eisencarbid herzustellen, wobei der Kohlenstoffgehalt des Carbids oberhalb 5 bis 6 % liegt.



B

AT 405 172

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Eisencarbid in einem Schachtofen und insbesondere ein Verfahren zur Verwendung von Kohlenstoff enthaltendem Reduktionsgas als Betriebsgas in einem Ofen zum Umsetzen mit teilchenförmigem Metalloxidmaterial.

Die direkte Reduktion von Eisenoxiden faszinierte Stahlhersteller vor einigen Jahrhunderten, als erstmals erkannt wurde, wie leicht Sauerstoff aus seinen Eisenerzträger durch eine Reduktion mit Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxiden entfernt werden konnte. Es erwies sich jedoch als unmöglich, die einfachen chemischen Reaktionen kommerziell im großen Maßstab nutzbar zu machen. Dann wurde das Midrex-Direkt-Reduktionsverfahren entwickelt, das die Technologie des Schachtofens und des Gasgenerators in einem wirtschaftlichen Direkt-Reduktionssystem kombiniert, bei dem kontinuierlich gearbeitet wird und aus Naturgas erzeugte Gasreduktionsmittel verwendet werden. Obwohl eine geringe Menge an Eisencarbid immer ein Nebenprodukt des Midrex-Direkt-Reduktionsverfahrens war, betrug sie im allgemeinen weniger als 2 % des Produkts.

Den Anmeldern sind die folgenden verwandten US-Patente bekannt, die entweder die Herstellung von Eisencarbid oder den Schachtofenbetrieb betreffen.

US 4 111 687 A, Syska, beschreibt die Bildung von 1 bis 1,5 % Eisencarbid durch die Reduktion von Metalloxid mit einem Reduktionsgas aus H₂ und CO gemischt mit rückgeführt Gichtgas.

US 4 160 663 A, Hsieh, offenbart ein Verfahren zur Reduktion von Eisenerz und zeigt eine Reduktionsgas-Zusammensetzung.

US 4 212 452 A, Hsieh, offenbart ein Verfahren zur Reduktion von Eisenerz und zeigt eine Reduktionsgas-Zusammensetzung.

US 3 899 569 A, Hunter, lehrt die Herstellung von Titan-tetrachlorid aus Ilmenitschlacke.

US 5 073 194 A, Stephens, lehrt Betriebsgase und Reduktionsmittel, die H₂O, CO, CO₂, H₂ und CH₄ umfassen.

US 5 061 326 A, Shoen, lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumstahl.

US 4 416 688 A, Greenwalt, lehrt ein Verfahren zur Aufbereitung von Eisenerz.

US 4 396 423 A offenbart ein Verfahren zur Rückgewinnung von Eisen und Zink aus Rauchstaub der Stahlherstellung.

US 4 053 301 A, Stephens, wurde als US Re 32 247 A erneut erteilt.

US Re 32 247 A, Stephens, offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Eisencarbid und anschließend Stahl in einem Sauerstoff- oder Elektroofen unter Verwendung eines Reduktions- oder Karburierungsgases aus H₂, CH₄, CO und CO₂.

US 5 118 479 A, Stephens, lehrt eine Ausbildung für einen Fließbettreaktor und offenbart auch die fünf Betriebsgasbestandteile.

US 5 104 561 A, Kitamura, offenbart ein Verfahren zur Herstellung feiner Eisencarbid-Teilchen und offenbart verschiedene Karburierungsgase.

US 5 137 566 A, Stephens, lehrt ein Verfahren zur Überführung von Reaktor-Zufuhrmaterial in Eisencarbid und offenbart einige Betriebsgas-Zusammensetzungen.

US 5 139 568 A, Geiger, lehrt ein Verfahren zur Herstellung einer Eisen-Kohlenstoff-Legierung.

US 3 764 123 A, Beggs, beschreibt die Reduktion von Metalloxid zu metallischem Eisen unter Verwendung eines CO und H₂ enthaltenden Reduktionsgases bei einer Temperatur von 704 bis 788 °C. Das entfernte Gichtgas wird als Teil des Reduktionsgases verwendet.

US-PS-4 046 557 A, Beggs, lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Eisenteilchen, welches das teilchenförmige Material reduziert, wobei das verbrauchte Reduktionsgas entfernt, ein Teil des verbrauchten Reduktionsgases in eine Kühlzone eingebracht und ein Teil des Kühlgases in die Reduktionszone eingebracht wird.

Die Erfindung verwendet das Midrex-Verfahren der Direkt-Reduktion und sieht weiters ein Verfahren zur Verwendung von Kohlenstoff enthaltendem Reduktionsgas als Betriebsgas in einem Schachtofen zur Herstellung von Eisencarbid vor. Das Midrex-Verfahren und die Vorrichtung zur Direkt-Reduktion sind im US-Patent 3 748 120 mit dem Titel "Method of Reducing Iron Oxide to Metallic Iron", US-Patent 3 749 386 mit dem Titel "Method for Reducing Iron Oxides in a Gaseous Reduction Process", US-Patent 3 816 101 mit dem Titel "Apparatus for Reducing Iron Oxide to Metallic Iron", US-Patent 4 046 557 mit dem Titel "Method for Reducing Iron Oxides in a Gaseous Reduction Process" und US-Patent 4 046 557 mit dem Titel "Method for Producing Metallic Iron Particles" geoffenbart, die hier durch Bezugnahme eingeschlossen sind. Die Anmelder haben ein effizientes Verfahren zur Herstellung von Eisencarbid in einem Schachtofen ohne Modifikation der Vorrichtung erfunden, wobei der Eisencarbid-Gehalt besser als 5 bis 6 % ist.

Kohlenstoff wird dem metallisierten Produkt in der Reduktionszone als von CH₄ und/oder CO stammendes Eisencarbid zugesetzt. Das Betriebsgas, das CO, CO₂, CH₄, H₂O und H₂ in spezifischen Mengen umfaßt, wird in den Ofen eingebracht und strömt aufwärts durch einen abwärts gerichteten Gravitationsstrom von

teilchenförmigem Metalloxidmaterial. Bei einer geeigneten Temperatur reagiert das Gas mit dem Metalloxidmaterial, wobei Eisencarbid und Reaktionsgase erzeugt werden. Das metallisierte Produkt wird durch in den unteren Teil des Ofens eingebrachte Kühlgase gekühlt. Die Reaktionsgase werden von der Oberseite des Ofens entfernt und können rückgeführt und erneut in den Ofen als Reduktionsgas und/oder Kühlgas eingebracht werden. Das gekühlte, reduzierte metallisierte Produkt wird schließlich von der Unterseite des Ofens entfernt.

Das entfernte Reaktionsgichtgas wird gekühlt, und ein Teil kann erneut in den Ofen als Kühlgas eingebracht werden, wobei der Rest für Heizzwecke oder zur Rückführung für ein erneutes Einbringen in den Ofen als Reduktionsgas zu einem Reformer gebracht wird. Ein Teil des Kühlgases wird aus dem Ofen entfernt, ein Teil wird jedoch im Ofen belassen, um im Gegenstrom durch das Metalloxidmaterial aufzusteigen und zu den Reduktionsreaktionen beizutragen. Der Teil des Kühlgases, der aus dem Ofen entfernt wird, wird entweder gekühlt und erneut in den Ofen als Kühlgas eingebracht, oder, in einer alternativen Ausführungsform, zur Rückführung und zum erneuten Einbringen in den Ofen als Reduktionsgas zum Reformer gebracht.

Während des Normalbetriebs eines Schachtofens wird beim Einsatz des erfundungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung des Midrex-Direkt-Reduktionsverfahrens mit normalem Midrex-Windgas Eisencarbid hergestellt, das Metalloxidmaterial wird jedoch bei einer niedrigeren Temperatur im Ofen gehalten, und während einer längeren Verweilzeit als derzeit verwendet im Ofen belassen. Unter Verwendung des Midrex-Betriebsgases in Verbindung mit dem erfundungsgemäßen Verfahren wird ein Produkt mit 85 % bis 91 % Eisencarbid (Fe_3C) hergestellt.

Das Hauptziel der Erfindung ist, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines hohen Prozentsatzes an Eisencarbid (Fe_3C) bei der Direkt-Reduktion von Eisen vorzusehen.

Ein weiteres Ziel dieser Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung von Eisencarbid (Fe_3C) in einem Schachtofen vorzusehen.

Noch ein weiteres Ziel dieser Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung von Betriebsgas zur Verwendung bei der Herstellung von Eisencarbid in einem Schachtofen vorzusehen.

Die vorstehenden und andere Ziele werden durch Bezugnahme auf die folgende detaillierte Beschreibung und die beigeschlossenen Zeichnungen besser verständlich, in denen:

Fig.1 eine schematische Darstellung eines vertikalen Schachtofens und seiner zugehörigen Ausstattung ist, die ein Verfahren zur Herstellung von Eisencarbid in einem Schachtofen zeigt; und

Fig.2 eine schematische Darstellung eines vertikalen Schachtofens und seiner zugehörigen Ausstattung ist, die ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Eisencarbid in einem Schachtofen zeigt.

Mit Bezugnahme auf Fig.1 verwendet das erfundungsgemäße Verfahren das Midrex-Direkt-Reduktionsverfahren und die Vorrichtung, die im US-Patent 4 046 557, "Method for Producing Metallic Iron Particles", geoffenbart sind, mit einigen Modifikationen. Teilchenförmiges Metalloxidmaterial wird in einen vertikalen Schachtofen 10 an seinem oberen Umfang geladen. Der Ofen 10 hat eine obere Reduktionszone, eine untere Kühlzone und ein Abzugsrohr 16. Die Entfernung des Produkts durch das Abzugsrohr 16 erzeugt einen abwärts gerichteten Gravitationsstrom des Metalloxidmaterials, wobei eine Bett oder eine Begichtung 14 im Ofen gebildet wird. Ein Reformer 32 erzeugt ein heißes Reduktionsgas, das über den Einlaß 34 in einen Windring 18 und ein Winddüsensystem 20 nahe der Reduktionszone in den Ofen eingebracht wird und durch die Begichtung 14 nach oben strömt. Ein Heizmittel heizt die Reduktionszone des Ofens auf eine ausreichende Temperatur, um zu ermöglichen, daß das Reduktionsgas mit dem Metalloxidmaterial reagiert. Dieses Reaktionen reduzieren das Metalloxid zu Eisencarbid. Durch diese Reaktionen werden auch Gichtgase gebildet und vom oberen Teil des Ofens durch das Ableitungsrohr 22 für verbrauchtes Gichtgas entfernt.

Ein Kühlgas wird in den Ofen in der Kühlzone des Ofens durch den Einlaß 26 eingebracht, um das reduzierte metallisierte Produkt vor der Entfernung des Produkts von Abzugsrohr 16 des Ofens zu kühlen. Das umgesetzte, entfernte Gichtgas wird von einem Reiniger/Kühler 36 gereinigt und gekühlt, geht durch den Kompressor 38 hindurch, und ein Teil dieses gekühlten Gichtgases wird erneut in den Ofen durch das Rohr 40 als Kühlgas eingebracht. Eine Kohlendioxid-Entfernungs Vorrichtung 41 kann vor dem Rohr 40 vorgesehen sein. Nachdem das Kühlgas in den Ofen injiziert wird und sich durch die Begichtung aufwärts bewegt, wird ein Teil dieses Gases durch einen Kühlgassammler 30 und einen Auslaß 28 an einer Stelle zwischen der Reduktions- und Kühlzone entfernt. Der Teil des Kühlgases, der im Ofen zurückbleibt, strömt nach oben und reagiert mit dem Metalloxid-Begichtungsmaterial, um die Karburierung weiter zu erleichtern. Der Teil des Kühlgases, der aus dem Ofen entfernt wird, wird durch einen Reiniger/Kühler 24 geführt und dann erneut in den Ofen durch den Einlaß 26 als Kühlgas eingebracht.

Methan (CH_4) wird von einer Quelle 52 dem Kühlgas zugesetzt, bevor es in die Kühlzone des Ofens eingebracht wird. Das durch den Einlaß 26 eingeführte Kühlgas enthält vorzugsweise ungefähr 20 bis 50

Vol.% CH₄. Die dem Kühlgas von der Quelle 52 zugesetzte CH₄-Menge sowie die dem Reduktionsgas von der Quelle 46 zugesetzte Methan-Menge werden durch Regulierungsmittel, wie einen programmierbaren Kontroller (der in den Zeichnungen der Klarheit halber weggelassen ist) und Ventile 54 und 56, reguliert. Sensoren 48 und 50 detektieren die im Reduktionsgas bzw. Kühlgas vorliegende CH₄-Menge, und die Ventile 56 und 54 werden eingestellt, um eine geeignete, vorherbestimmte CH₄-Konzentration im Ofen an den geeigneten Stellen vorzusehen. Das Reduktionsgas kann am Einlaß 34 mit Methan aus der Leitung 47 angereichert werden.

angereichert werden.
Ein Reformerofen 32 nimmt Kohlenwasserstoffgas von der Quelle 46, einen Teil des gekühlten Gichtgases durch die Rohre 42, 44 und 45 sowie gegebenenfalls Dampf von der Quelle S auf. Der Reformer gibt Reduktionsgas in einer geeigneten Menge über den Einlaß 34 bei einer vorherbestimmten Temperatur vorzugsweise zwischen 621 und 788°C in den Ofen ab.

Der Reformerbrenner 33 wird mit gereinigtem, rückgeführten Gichtgas durch die Leitung 44, Methan von der Quelle 46 und Verbrennungsluft von der Quelle A versorgt.

Die Temperatur, auf welche die Reduktionszone des Ofens erhitzt wird, beträgt etwa 650 bis etwa 710 °C. Die maximale Überführung von Eisenoxid in Eisencarbid tritt bei etwa 704 °C auf, fällt jedoch rasch ab, wenn die Temperatur der Reduktionszone auf nahezu normale Reduktionsbetriebstemperaturen von etwa 760 °C erhöht wird. Die derzeitige Betriebspraxis für eine Direkt-Reduktion beinhaltet eine Verweilzeit des Metalloxid-Begichtungsmaterials im Ofen von ungefähr 5 bis 6 Stunden. Zur Herstellung von Eisencarbid gemäß der vorliegenden Erfindung beträgt die Begichtungsverweilzeit 9 bis 15 Stunden, wobei die bevorzugte Verweilzeit ungefähr 12 Stunden beträgt.

Das Windgas oder Reduktionsgas hat fünf Bestandteile, die entweder als Gas/Gas-Reaktionen oder Gas/Feststoff-Reaktionen miteinander in Wechselwirkung treten können. Einige dieser Reaktionen setzen Wärme frei, d.h. sind exotherm, und andere verbrauchen Wärme, d.h. sind endotherm. Diese umsetzbaren Bestandteile sind CO, CO₂, CH₄, H₂ und H₂O. Die bevorzugten Mengen dieser Bestandteile des Reduktionsgases betragen, bezogen auf das Volumen, 36 % CO, 5 % CO₂, 4 % CH₄, wobei der Rest H₂ und eine geringe Menge an H₂O ist. Annehmbare Bereiche für einige Reduktionsgasbestandteile schließen einen CO-Gehalt von nicht weniger als 30 %, einen CO₂-Gehalt von 2 bis 5 % und einen CH₄-Gehalt von 2 bis 5 % ein. Heiße, direkt reduzierte Eisenpellets sind ein guter Katalysator für die verschiedenen Gas/Gas-Reaktionen sowie für die Gas/Feststoff-Karburierungsreaktionen. Das Karburierungspotential des Gases ist eine Funktion der Gastemperatur und der Partialdrücke der fünf Gasbestandteile.

30 eine Funktion der Gasteratur und der Zeit ist.
 Die folgende Tabelle veranschaulicht, wie das Karburierungspotential von der Temperatur abhängig ist, und wie mehr als 85 % Eisencarbid (Fe_3C) im Produkt unter Verwendung des erfundungsgemäßen Verfahrens erhalten werden. Die Tabelle zeigt Daten aus Tests, welche an Metalloxidteilchen durchgeführt wurden, die bei der angegebenen Temperatur und während der angegebenen Dauer gehalten wurden, während sie einem Reduktionsgas ausgesetzt wurden, das 36 Vol.% CO , 5 Vol.% CO_2 , 4 Vol.% CH_4 umfaßte, wobei der Rest aus H_2 und H_2O bestand.

Tabelle

40	Temperatur (°C)	649	677	704	732	760
	Zeit (h)	12	12	12	12	12
	Fe gesamt	85,11	85,42	86,62	88,49	92,70
	Fe metallisch	76,21	77,70	79,03	83,91	87,04
	% Metallisierung	89,50	91,00	91,20	94,80	93,90
45	% Kohlenstoff gesamt	8,60	9,24	8,96	6,31	2,02
	% Graphitkohlenstoff	2,89	3,42	2,82	2,06	0,46
	% Carbidkohlenstoff	5,71	5,82	6,14	4,25	1,56
	% Fe ₃ C	85,42	87,06	91,85	63,58	23,34

Änderungen der Karburierung von direkt reduziertem Eisen beeinträchtigen die Begichtungstemperatur. Kohlenstoff kann zum reduziertem Eisen in der Reduktionszone als von CH_4 und/oder CO stammendes Eisencarbid zugesetzt werden. Kohlenstoff von CH_4 ist endotherm, während Kohlenstoff von CO exotherm ist. Daher verringert eine Erhöhung von CH_4 oder CO_2 im Windbereich des Reduktionsofens die Bettermperatur. Eine Senkung von Wind- CH_4 oder - CO_2 steigert hingegen die Bettemperatur. Wenn die Begichtungstemperatur zu hoch wird, beginnt das Material zu agglomerieren. Eine Begichtungstemperatur, die zu niedrig ist, verlangsamt jedoch die Reduktionsrate und senkt die Ofeneffizienz.

Einige Parameter beeinflussen die Produktkarburierung. Eine Verringerung der Wind- oder Reduktionsgastemperatur erhöht das Karburierungspotential und die Menge an Kohlenstoff in der Reduktionszone des Ofens. Das Karburierungspotential steigt mit abnehmender Temperatur des Reduktionsgases. Die Berechnung basiert auf dem Abkühlen des Reduktionsgases von 760 °C ohne Berücksichtigung von Methanisierungsreaktionen in der Gleichgewichtsberechnung. Dies ist eine gültige Annahme, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen, aufgrund des erheblich erhöhten Karburierungspotentials von Kohlenmonoxid im Reduktionsgas, während es sich abkühlt. Es ist zu beachten, daß eine geringe Karburierung bei Temperaturen von weniger als 500 °C auftritt, da die Reaktionskinetik zu langsam ist.

Die Erhöhung der Methan-Konzentration im Reduktionsgas, das durch den Einlaß 34 und das Wind- und Winddüsensystem 18, 20 in den Ofen eingebracht wird, steigert das Karburierungspotential in der Reduktionszone. Während es das Bett kühlt, reagiert dieses Gas mit dem Eisen unter Bildung von Eisencarbid. Die Erfahrung hat gezeigt, daß eine Erhöhung der Methan-Konzentration des Windgases von 0,1 % den Kohlenstoff-Gehalt des durch Midrex direkt reduzierten Eisenprodukts bei einer konstanten Produktionsrate um etwa 0,1 % erhöht.

Der Zusatz von zu viel Wind-CH₄ bewirkt, daß die Begichtungstemperatur unannehmbar stark sinkt. Folglich verringert sich die Metallisierung, wenn die Produktionsrate nicht verringert wird. In Abhängigkeit von anderen Parametern, wie der Aufwärtsströmung in der Kühlzone, beträgt die Obergrenze wahrscheinlich etwa 4,5 bis 5,0 % CH₄ im Windgas, bevor die Produktivität beeinträchtigt wird. Die meisten Anlagen arbeiten bei etwa 2,5 bis 3,5 % Windgas-CH₄.

Die zu starke Senkung des Wind-CH₄-Gehalts kann sehr rasch das Bett überhitzen und eine starke Klumpenbildung bewirken. Die untere sichere Betriebsgrenze der Anreicherung ist jene, die eine Methanisierung verhindert, möglicherweise nur 2 %. Die Verringerung des Wind-CH₄ bewirkt auch, daß der Produkt-Kohlenstoff unter die gewünschte Konzentration fällt. Um den Katalysator gegen eine Kohlenstoffablagerung zu schützen, sollte die CO₂-Menge im reformierten Gas nicht unter 2 % fallen.

Es besteht eine Grenze für den Bereich der Methan-Konzentration im Windgas, ohne die Temperatur des Betts nachteilig zu beeinflussen. Daher ist es notwendig, eine Kombination der Regulierung der Windgas-Methan-Konzentration und des Methan-Zusatzes zur Kühlzone über die Sensoren 48 und 50 sowie die Ventile 54 und 56 zu verwenden, um das Karburierungspotential zu steuern.

Das Einbringen von Methan, gemischt mit dem Kühlgas, in die Kühlzone hat eine identische Wirkung mit jener, die in der Reduktionszone im gleichen Temperaturbereich eintritt. Durch den Zusatz von Methan zur Kühlzone, und indem ermöglicht wird, daß eine regulierte Menge an Kühlgas von der Kühlzone aufwärts strömt, wird ein höherer Produktkohlenstoff erhalten. Wenn dieses Gas durch den oberen Teil der Kühlzone aufwärts strömt, wird das Gas heißer, wodurch Kohlenstoffablagerungsreaktionen beschleunigt werden.

In Abhängigkeit von anderen Parametern, wie der Aufwärtsströmung in der Kühlzone, der Kühlzonenableitung und der Anreicherung kann das CH₄ in der Kühlzone sogar 50 % betragen. Die Kühlzone ist ein Rückführungssystem mit geschlossene Schleife. Jedes in die geschlossene Rückführungsschleife injizierte Gas muß notwendigerweise ein gleiches Gas-Volumen an einer anderen Stelle aus der Schleife zu drücken. Wenn daher Methan in die Schleife injiziert wird, muß eine gleiche Gasmenge die Schleife verlassen (z.B. an der Kühlzonenableitung oder durch das Aufwärtsströmen in die Reduktionszone). Die Gasanalyse in einer geschlossenen Schleife wird durch den Prozentsatz an injiziertem Gas, der Methan ist, und den Prozentsatz, der Dichtgas ist, bestimmt (z.B. wenn 50 scfm Methan und 50 scfm Dichtgas injiziert werden, beträgt der Prozentsatz an CH₄ etwa 50). Niedrigere Grenzen von CH₄ in der Kühlzone und CH₄ im Karburierungsgas werden durch die minimal annehmbare Menge an Kohlenstoff im Produkt gesetzt. Methan in der Kühlzone beträgt typischerweise 20 bis 50 %, und Methan im Karburierungsgas beträgt weniger als 10 %.

Die Erhöhung der Qualität oder des CO/CO₂-Verhältnisses im Gas in der Reduktionszone erhöht den Kohlenstoff aus der Boudouard-Reaktion. Das Verhältnis kann durch das Erhöhen der Qualität des aus dem Reformer 32 austretenden Gases gesteigert werden. Daher erhöht die Zunahme der Qualität des Windgases sein Karburierungspotential. Die Qualität kann durch die Senkung des CO₂-Gehalts im reformierten Gas erhöht werden. Das Variieren der Qualität wird üblicherweise nicht zur Kohlenstoffregulierung verwendet, da die Kapazität des Midrex-Reformers invers mit der Qualität des reformierten Gases bei einem festgelegten Auslaufen von Methan variiert, und es ist wünschenswert, mit einer maximalen Reformerkapazität zu arbeiten.

Das H₂/CO-Verhältnis des Reduktionsgases beeinträchtigt auch das Karburierungspotential des Gases in der Reduktionszone des Ofens. Gase mit hohen H₂/CO-Verhältnissen haben niedrigere Karburierungspotentiale als jene mit geringen H₂/CO-Verhältnissen. Diese Inhibition resultiert aus der Kombination der Wassergas-Verdrängungsreaktion



und der Boudouard-Kohlenstoffreaktion



Das zusätzliche Wasser, das zur Erhöhung des H₂/CO-Verhältnisses notwendig ist, hält eine CO₂-Konzentration aufrecht, welche die Bildung von Kohlenstoff inhibiert.

Das Vorliegen von Wasserdampf im Kühlzonengas senkt das Karburierungspotential in der Kühlzone.

10 Die Erhöhung der Temperatur des Kühlwassers zum Kühlgasreiniger 24, um die Wasserdampf-Konzentration zu steigern, reduziert den Kohlenstoff sehr effizient. Wasser entfernt Kohlenstoff in der Kühlzone durch den gleichen Mechanismus, durch den Wasser Kohlenstoff im Reformer inhibiert.



15 Eine weitere Variable, die den Produkt-Kohlenstoff beeinträchtigt, ist die Art und Größe des verwendeten Eisenoxids. Es ist viel leichter, einige Erze zu karburieren als andere, aufgrund der spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften jeder Rohmaterialquelle. Faktoren, wie Porengröße, Oberflächenbereich und Spurenbestandteile des teilchenförmigen Metalloxidmaterials beeinträchtigen auch den Karburierungsgrad des Produkts. Eine Eisencarbid-Bildung von mehr als 90 % wird erzielt, wenn während 20 15 Stunden die Reduktionszonentemperatur bei etwa 649 bis 710 °C gehalten wird und das Betriebsgas an einem Mutuca-Klumpen mit einer Größe von 0,64 x 1,27 cm verwendet wird. Metalloxidmaterial mit größerer Klumpengröße kann eine längere Verweilzeit im Schachtofen erfordern, um ähnliche Ergebnisse zu erzielen.

25 Die Kinetik und Gleichgewichte der Kohlenstoffablagerungsreaktionen sind von der Temperatur abhängig. Daher beeinträchtigt jede der Temperaturen des Windes und der Kühlzone oder des Karburierungswindes die Karburierung des Produkts.

30 Die Konzentrationen jedes der umsetzbaren Bestandteile, d.h. CO, CO₂, CH₄, H₂ und H₂O, beeinflussen das Ausmaß der Kohlenstoffablagerungsreaktionen in der Reduktions-, Kühl- oder Karburierungszone. In Abhängigkeit von der Begichtungstemperatur und den Gasanalysen beeinflußt die Wassergas-Verdrängungsreaktion die relativen Konzentrationen jedes umsetzbaren Bestandteils direkt oder indirekt.

35 Oxidzufuhr, Windtemperatur, H₂/CO-Verhältnis und CO₂ im reformierten Gas werden größtenteils durch andere Anlagen-Betriebskriterien gesteuert. Die effizientesten Techniken zur Regulierung von Kohlenstoff, die derzeit durchgeführt werden, sind der Zusatz regulierter Methan-Mengen zum Windgas und zur Kühlzone oder zum Karburierungsgas.

40 Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Eisencarbid ist in Fig.2 gezeigt. Ein Teil des Kühlgases, das durch den Einlaß 26 in den Ofen eingebracht wird, wird am Auslaß 28 aus dem Ofen entfernt. Dieses entfernte Kühlgas wird durch den Reiniger/Kühler 24 gekühlt und dann erneut in den Reformer 32 eingebracht, um für ein erneutes Einbringen in den Schachtofen durch den Einlaß 34 zu Reduktionsgas reformiert zu werden.

45 Das verbrauchte Gichtgas wird über den Auslaß 22 aus dem Ofen entfernt und vom Reiniger/Kühler 36 gekühlt. Ein Teil dieses gekühlten, entfernten Gichtgases wird dann erneut durch den Einlaß 26 in den Ofen als Kühlgas eingebracht.

Aus vorstehendem geht hervor, daß ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Eisencarbid in einem Direkt-Reduktions-Schachtofen und insbesondere ein Verfahren zur Verwendung von Kohlenstoff enthaltendem Reduktionsgas als Betriebsgas in einem Ofen zur Herstellung von Eisencarbid erfunden wurde. Unter Verwendung dieses Verfahrens kann Eisencarbid rascher und wirtschaftlicher, als es bisher möglich war, hergestellt werden.

50 Es ist klar, daß die vorstehende Beschreibung und spezifische Ausführungsformen nur der Erläuterung der besten Ausführungsweise der Erfindung und von Prinzipien dienen, und daß verschiedene Modifikationen und Zusätze von Fachleuten an der Vorrichtung vorgenommen werden können, ohne vom Prinzip und Umfang dieser Erfindung abzuweichen, welcher daher klarerweise nur durch den Umfang der beigeschlossenen Ansprüche eingeschränkt wird.

Patentansprüche

- 55 1. Verfahren zur Herstellung eines Eisencarbid (Fe₃C)-Produkts in einem Schachtofen, welches umfaßt:
 (a) Erzeugen eines Gravitationsstroms aus teilchenförmigem Metalloxidmaterial durch das Beladen eines im wesentlichen vertikalen Schachtofens, der eine obere Reduktionszone und eine untere

- Kühlzone aufweist, mit teilchenförmigem Metalloxidmaterial;
- (b) Einbringen von Reduktionsgas in den Ofen zwischen der oberen und unteren Zone bei einer Temperatur, die ausreicht, um eine Reduktionsreaktion zwischen dem Reduktionsgas und dem Metalloxidmaterial zu fördern;
- 5 (c) Bewirken, daß sich das Reduktionsgas aufwärts und im Gegenstrom durch den Abwärtsstrom aus Metalloxidmaterial bewegt, wodurch es mit diesem reagiert und einen Teil des Metalloxids reduziert und ein Gichtgas am oberen Teil des Ofens bildet;
- (d) Entfernen des Gichtgases aus dem oberen Teil des Ofens;
- 10 (e) Halten der Temperatur des Metalloxidmaterials in der Reduktionszone zwischen etwa 649 und etwa 760 °C;
- (f) Halten des Metalloxidmaterials innerhalb der SchachtofenReduktionszone während einer Verweilzeit von etwa 9 bis etwa 15 Stunden;
- (g) Einbringen eines Kühlgases nahe der Kühlzone des Ofens; und
- 15 (h) Entfernen des erhaltenen metallisierten Produkts von der Unterseite des Ofens.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Reduktionsgas nicht weniger als etwa 30 Vol.% CO umfaßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Reduktionsgas 2 bis 5 Vol.% CO₂ umfaßt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Reduktionsgas 2 bis 5 Vol.% CH₄ umfaßt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Reduktionsgas 2,5 bis 3,5 Vol.% CH₄ umfaßt.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Reduktionsgas im wesentlichen aus CO, CO₂, CH₄, H₂ und H₂O besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Reduktionsgas etwa 36 Vol.% CO, etwa 5 Vol.% CO₂ und etwa 4 Vol.% CH₄ umfaßt, wobei der Rest aus H₂ und H₂O besteht.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 1, welches weiters das Einbringen eines Kühlgas-Überschusses in die Kühlzone und das Entfernen nur eines Teils des Kühlgases aus dem Ofen an einer Stelle zwischen der Reduktionszone und der Kühlzone umfaßt, wodurch bewirkt wird, daß der Rest des Kühlgases nach oben durch den Strom aus Metalloxidmaterial strömt und reagiert, wobei das Metalloxidmaterial
- 35 9. Verfahren nach Anspruch 1, welches weiters den Schritt des Kühlen des entfernten Gichtgases umfaßt.
- 40 10. Verfahren nach Anspruch 9, welches weiters das Zusetzen zumindest eines Teils des gekühlten, entfernten Gichtgases zum Kühlgas vor Schritt (g) umfaßt.
11. Verfahren nach Anspruch 9, welches weiters das Zusetzen zumindest eines Teils des gekühlten, entfernten Gichtgases zum Reduktionsgas vor Schritt (b) umfaßt.
- 45 12. Verfahren nach Anspruch 8, welches weiters das Kühlen des entfernten Kühlgases und das Zusetzen zumindest eines Teils des gekühlten, entfernten Gichtgases zum Reduktionsgas vor Schritt (b) umfaßt.
13. Verfahren nach Anspruch 8, welches weiters das Kühlen des entfernten Kühlgases und das erneute 50 Einbringen des gekühlten, entfernten Kühlgases in den Ofen als Kühlgas umfaßt.
14. Verfahren nach Anspruch 1, welches weiters das Zusetzen von CH₄ zum Kühlgas vor Schritt (g) umfaßt.
- 55 15. Verfahren nach Anspruch 14, bei welchem das Kühlgas von Schritt (g) nicht mehr als etwa 50 Vol.% CH₄ enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 4, bei welchem das Kühlgas von Schritt (g) etwa 20 bis 50 Vol.% CH₄ enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 14, welches weiters das Regulieren der Menge an CH₄ im Reduktionsgas sowie das Zusetzen von CH₄ zum Kühlgas vor Schritt (g) umfaßt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, welches weiters das Regulieren der Menge an CH₄ im Reduktionsgas auf nicht mehr als 5 Vol.% und das Regulieren der Menge an CH₄ im Kühlgas auf nicht mehr als 50 Vol.% umfaßt.
19. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Temperatur des Metalloxidmaterials in der Reduktionszone des Ofens bei etwa 700 °C bis etwa 710 °C gehalten wird.
20. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Verweilzeit des Metalloxidmaterials in der Reduktionszone des Schachtofens etwa 12 Stunden beträgt.
21. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Temperatur des Reduktionsgases an dem Punkt seines Einbringens in den Ofen etwa 621 bis etwa 788 °C beträgt.
22. Vorrichtung zur Herstellung eines Eisencarbid (Fe₃C)-Produkts aus teilchenförmigem Metalloxidmaterial, gekennzeichnet durch:
- (a) einen im wesentlichen vertikalen Schachtofen (10), der eine obere Reduktionszone und eine untere Kühlzone aufweist;
 - (b) zumindest ein Zufuhrrohr (12) zum Laden von teilchenförmigem Metalloxidmaterial in den vertikalen Schachtofen und Erzeugen einer teilchenförmigen Begichtung darin;
 - (c) ein Abzugsrohr (16) zum Erzeugen eines Gravitationsstroms aus teilchenförmigem Metalloxidmaterial durch den Schachtofen (10);
 - (d) eine Reduktionsgas-Quelle;
 - (e) einen Windring (18) und Winddüsensystem (20) zum Einbringen des Reduktionsgases in den Ofen zwischen der oberen und unteren Zone;
 - (f) ein Ableitungsrohr (22) am oberen Ende des Ofens (10) zum Bewirken, daß sich das Reduktionsgas aufwärts und im Gegenstrom durch den Gravitationsstrom aus Metalloxidmaterial bewegt und mit einem Teil des Metalloids reagiert und diesen reduziert und ein Gichtgas am oberen Teil des Ofens bildet, welches Gichtgas über das Ableitungsrohr (22) aus dem oberen Teil des Ofens entfernt wird;
 - (g) temperierte Gasströme zum Halten der Temperatur des Metalloxidmaterials in der Reduktionszone im Bereich von etwa 649 bis etwa 760 °C;
 - (h) einen Gaseinlaß (26) zum Einbringen eines Kühlgases in die Kühlzone des Ofens; und
 - (i) ein Abzugsrohr (16) zum Entfernen des erhaltenen metallisierten Produkts von der Unterseite des Ofens.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

40

45

50

55

