



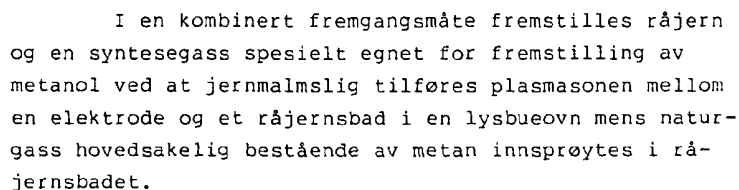
[B] ⁽¹²⁾ UTLEGNINGSSKRIFT ⁽¹¹⁾ NR. 155669

(51) Int. Cl.⁴ C 21 B 11/10, 15/00

(86)	Internasjonal søknad nr.	-
(86)	Internasjonal inngivelsesdag	-
(85)	Videreføringsdag	-
(41)	Aliment tilgjengelig fra	28.12.81
(44)	Utlegningsdag	26.01.87
(72)	Oppfinner	PER HARALD COLLIN, Stocksund, Sverige.

(30) Prioritet begjært Ingen.

(57) Sammøndrag



(56) Anførte publikasjoner

USA (US) patent nr. 4146390 (75/11).
Iron and Steel Engineer, mars 1980, Pittsburgh USA,
Per H. Collin og Hans Stickler, ELRED-A new process
for the less expensive production of liquid iron
sidene 43-45.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av råjern og syntesegass spesielt egnet for fremstilling av metanol. Råvarene utgjøres av jernmalmslig, naturgass og elektrisk energi. Fremgangsmåten medfører på steder med god tilgang på naturgass store økonomiske fordeler ved høy produktverdi, lave produksjonsomkostninger og lave kapitalomkostninger, spesielt for metanolfremstilling.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av råjern og syntesegass, hvor råmaterialene utgjøres av jernmalmslig, naturgass og elektrisk energi, hvorved jernmalmslig tilføres til plasmasonen mellom en elektrode og et råjernsjikt i en lysbueovn, hvorved jernmalmslig forvarmes, hensiktsmessig i blanding med avpassede mengder slaggdannere, ved hjelp av forbrenningsgasser fra forbrenningen av gasser fra forreduksjon og eventuelt andre brennstoffer, og den fremgangsmåten er betegnet ved at naturgassen innsprøytes i råjernsbadet på et dyp av minst 30 cm under råjernsoverflaten, hvorved CO og H₂ dannes, og sligen reduseres, og overskuddsgass fjernes.

Ifølge en foretrukken utførelsesform omfatter fremgangsmåten en kombinasjon av følgende operasjoner:

forreduksjon av den forvarmede sligen,

innføring av den forreduserte sligen i plasmasonen under elektrodene i den fortrinnsvis likestrømsmatede lysbueovnen inneholdende et råjernsbad på i og for seg kjent måte, og hvis temperatur ved hjelp av avpasset tilførsel av elektrisk energi til lysbueovnen opprettholdes ved over 1200°C, og hvis innhold av oppløst karbon opprettholdes over 2% ved innsprøyting av avpasset, forvarmet naturgass i råjernsbadet på et dyp overstigende 30 cm under badoverflaten,

forkjøling av den fra lysbueovnen avgående gass ved inn-

155669

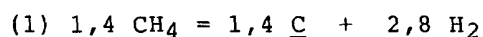
2

føring direkte i gassen av en avpasset strøm av kjølemiddel, fortrinnsvis en blanding av naturgass og vanndamp,

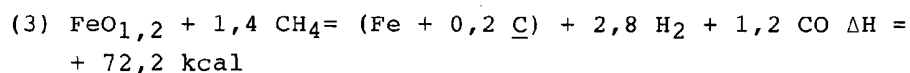
5 oppsamling av en vesentlig del av den forkjølede gassens fysiske varmeinnhold, hensiktsmessig ved varmeveksling mot luft, avtapningsgass og naturgass, hvorefter gassen renses for støv ved vasking på i og for seg kjent måte.

10 Finkornet jernmalmslig, fortrinnsvis noe forredusert og i blanding med avpassede mengder finkornede slaggdannere (CaO, SiO₂ osv.) samt etter forvarming, blir således innført i plasmasonen mellom elektroden og et råjernsbad i en fortrinnsvis likestrømsmatet lysbueovn, hvorved råjernbadets
15 temperatur ved hjelp av avpasset tilførsel av elektrisk energi holdes over 1200°C, hensiktsmessig mellom 1250 og 1350°C, og fortrinnsvis ved ca. 1300°C, og hvorved naturgassen, hensiktsmessig forvarmet, som nevnt innsprøytes i råjernnet på et dyp på minst 30 cm under råjernsoverflaten.

20 De kjemiske reaksjoner som finner sted i lysbueovnen kan illustreres med følgende formler:



25 (2) $\text{FeO}_{1,2} + 1,4 \text{ C} = (\text{Fe} + 0,2 \text{ C}) + 1,2 \text{ CO}$

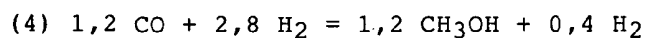


30 Formel (1) illustrerer hva som hender når den forvarmede naturgassen innsprøytes i råjernsbadet: metan krakkes og dens karboninnhold oppløser seg i badet (C angir oppløst karbon). For at krakkingen skal nå og fullbyrdes og
35 frigjort karbon skal oppløse seg i råjernnet, må innsprøytingen av naturgassen skje på et tilstrekkelig dyp under råjernsoverflaten. Et nødvendig dyp har i praksis vist seg å være minst 30 cm, fortrinnsvis < 50 cm.

Formel (2) illustrerer hva som hender på råjernsbadets overflate under elektroden når den i plasmasonen oppvarmede, noe forreduserte jernmalmsligen ($\text{FeO}_{1,2}$ jfr. hematitt $\text{FeO}_{1,5}$ og magnetitt $\text{FeO}_{1,33}$) treffer overflaten: sligens jernoksydinnhold reduseres av karbon som er oppløst i badet til Fe, som smelter under karburisering til råjern ($\text{Fe} + 0,2 \text{ C}$) hvorved ekvivalent mengde karbon oksyderes til CO.

Bruttoreaksjonen (3) er sterkt endoterm (272 kcal/mol Fe ved 900°C på den noe forreduserte sligen og 400°C på naturgassen) og krever høy temperatur (>1200°C). Den energi som reaksjonen krever, tilføres ved hjelp av lysbuen og når opp til (ved de ovenfor angitte betingelser og 85% virkningsgrad hos ovnen) 2650 kWh/t Fe.

I lysbueovnen produseres således råjern og en gassblanding inneholdende ~70% H_2 og ~30% CO. Etter rensing (for støv) er denne syntesegass på grunn av forholdet mellom H_2 og CO spesielt egnet for fremstilling av metanol, hvorved hovedreaksjonen kan illustreres med følgende formel:

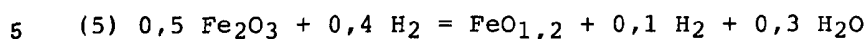


Ovnsgassen har som det fremgår av formel (4), et visst overskudd H_2 . Dette er fordelaktig fordi visse bireaksjoner som ikke er ønsket for metanolsyntesen da motvirkes.

For å få tilstrekkelig reaksjonshastighet drives reaksjonen (4) i praksis ved overtrykk og ved hjelp av katalysator. Siden omsetningen ved passasje av katalysatoren ikke er fullstendig, fraskilles metanolen og uomsatt gass resirkuleres. For å holde ønsket H_2 -overskudd må imidlertid en viss del av resirkulasjonsgassen avtappes.

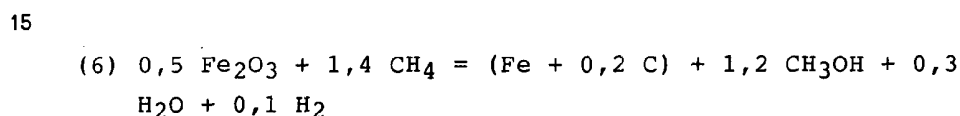
Avtapningsgassen, som i vesentlig grad består av H_2 , utnyttes

ifølge oppfinnelsen til forreduksjon av sligen, hvilken operasjon kan illustreres med følgende formel:



På grunn av likevektsforholdene for reaksjonen (5) kan bare 3/4 deler av avtapningsgassens H_2 -innhold utnyttet til forreduksjonen. Energiinnholdet i avgassen fra for-
10 reduksjonen (fysisk + kjemisk) utnyttet ifølge oppfinnelsen ved forbrenning med hensiktsmessig forvarmet luft for forvarming av sligen før forreduksjonen.

Fra formlene 1-5 oppnås bruttoreaksjonen:



Ved ovenfor angitte betingelser kreves teoretisk pr. tonn
20 Fe i oppnådd råjern 560 Nm^3 naturgass og 2650 kWh og oppnås som biprodukt ~680 kg metanol.

Det råjern som produseres i lysbueovnen får meget lavt svovelinhold ettersom naturgassen på kjent måte er befridd
25 for svovel før innsprøytingen. Videre vil råjernet på grunn av forholdene i lysbueovnen få lave innhold (<0,1%) av såvel Se som Mn. Dette forhold gjør råjern fremstilt ifølge oppfinnelsen meget egnet for "slagless refining", hvilket gjør stålfremstillingen billigere.

30 For ytterligere å belyse foreliggende fremgangsmåte skal denne beskrives nærmere i forbindelse med figuren, som illustrerer et utførelseseksempel av oppfinnelsen.

35 Finkornet jernmalmslig blandet i avpassede mengder med egnede slaggdannere og med en kornstørrelse mellom 0 og 10 mm, hensiktsmessig 0-5 mm og fortrinnsvis 0-3 mm mates fra siloen 1 ved hjelp av materen 2 i en konstant avpasset

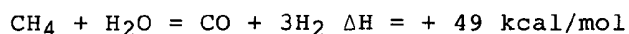
strøm til forvarmingssyklonene 3, 4 og 5. Disse er utformet på samme måte som forvarmingssyklonene til en moderne sement-ovn (se f.eks. Ullmann: Encyklopädie der Technischen Chemie 3. Aufl. 19 Bd, s. 17, bild 8.) I syklonene møter blandingen i motstrøm varme gasser oppnådd ved forbrenning i brennkammere 6 av gassene fra det fluidiserende forreduksjonssjiktet 7 og eventuelt andre brennstoffer 8, f.eks. naturgass med i gasskjøleren 9 forvarmet luft 10. Avgassen fra syklonene 3, 4, 5 renses i et støvfilter 11 og slippes deretter ut, mens støvet tilbakeføres til sligen. Det forvarmede materiale mates 12 inn i forreduksjonssjiktet 7, der det forreduseres til omtrent $\text{FeO}_{1,2}$.

Fra forreduksjonssjiktet 7, som står under et middels overtrykk, mates 13 det forreduserte materiale ut og innføres i den sentralt beliggende kanal 14 i elektroden 15 til den likestrømsmatede lysbueovnen 16. Nevnte elektrode 15 koples hensiktsmessig som katode, mens råjernsbadet 17 koples som anode via en eller flere bunnelektroder 18. Materialet faller via kanalen 14 og plasmasonen 19 under elektroden ned på råjernsbladets 17 overflate i den av lysbuen 20 dannede brennflekk 21. Her reduseres materialets innhold av jernoksyder til Fe av karbon oppløst i badet, hvorved ekvivalent mengde CO frigjøres. Jernet smelter under karburisering til råjern og badets karboninnhold opprettholdes ved over 2%, hensiktsmessig 2,5 - 4% ved innsprøyting av naturgass 23 som er forvarmet i kjøleren 22. Innsprøytingen skjer hensiktsmessig i flere delstrømmer 24 på et dyp av minst 30 cm, fortrinnsvis <50 cm under råjernsoverflaten.

Ved innsprøytingen krakkes naturgassen og denne reaksjon er sterkt endoterm. Ved store innsprøytningsstrømmer kan varmeabsorpsjonen bli så stor at risikoen for igjenfrysing av innsprøytingsmunnstykkets åpning med fast råjern oppstår. En slik igjenfrysing kan imidlertid motvirkes ved innsprøyting av en inert gass, f.eks. av avtapningsgass fra syntese-

anlegget 25, i en tynn spalte omkring og konsentrisk med innsprøytningsåpningen for naturgass.

- 5 H₂-gass som er frigjort ved krakkingen av naturgassen i råjernsbadet blander seg med CO frigjort ved reduksjonen og fjernes 26 eventuelt etter passende kjøling ved innføring direkte i gasstrømmen av et egnet kjølemiddel 27 fortrinnsvis en ekvimolekylær blanding av naturgass og
10 vanndamp. Herved skjer kjøling på grunn av reaksjonen



- som er sterkt endoterm. Hensiktsmessig avpasses herved
15 CH₄/H₂O-strømmen slik at gasstemperaturen ved inngangen i kjøleren 9 er 800-1000°C, hvorved ~90% av tilført CH₄ og H₂O er omsatt.

- Ved varmeveksling mot luft, avtapningsgass og returgass i
20 kjølere 9, 28, 22, avkjøles gassen, hvorved utfelt støv fraskilles 29 og tilbakeføres til sligen. Gassen renses ytterligere ved vasking med vann 30 i venturiskrubbere 31 og 32. Det avgående vaskevann 33 inneholder sot som kan overføres til en hydrokarbonfase f.eks. ved behandling med
25 nafta. Fra denne kan soten lett fraskilles og blåses sammen med naturgassen inn i råjernsbadet 17. Deretter komprimeres 34 gassen og tilføres til synteseanlegget 25. I denne omsettes deler av gassen til flytende produkter, fortrinnsvis metanol. Etter utkondensering 35 og oppsamling
30 av de flytende produktene 36, resirkuleres gjenværende gass 37 via en booster-kompressor 38 til synteseanlegget. En mindre del 39 av gassen avtappes via en trykkreduseringsventil 40 for å holde H₂-overskuddet i synteseanlegget på et egnet nivå. Avtapningsgassen utnyttes hensiktsmessig
35 etter forvarming i en av kjølerne 28 for forreduksjonen i flytsjiktet 7 på ovenfor beskrevet måte. Fra lysbueovnen avtappes råjern 41 og slag 42.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til fremstilling av råjern og syntese-
5 gass, hvor råmaterialene utgjøres av jernmalmslig, natur-
gass og elektrisk energi, hvorved jernmalmslig tilføres til
plasmasonen mellom en elektrode og et råjernsjikt i en
lysbueovn, hvorved jernmalmslig forvarmes, hensiktsmessig i
blanding med avpassede mengder slaggdannere, ved hjelp av
10 forbrenningsgasser fra forbrenningen av gasser fra forreduk-
sjon og eventuelt andre brennstoffer, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at naturgassen innsprøytes i råjernsbadet
på et dyp av minst 30 cm under råjernsoverflaten, hvorved
CO og H₂ dannes, og sligen reduseres, og overskuddsgassen
15 fjernes.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i-
s e r t v e d en kombinasjon av følgende operasjoner:

20 forreduksjon av den forvarmede sligen,

innføring av den forreduserte sligen i plasmasonen under
elektroden i den fortrinnsvis likestrømsmatede lysbueovnen
inneholdende et råjernsbad på i og for seg kjent måte, og
25 hvis temperatur ved hjelp av avpasset tilførsel av elektrisk
energi til lysbueovnen opprettholdes ved over 1200°C, og
hvis innhold av oppløst karbon opprettholdes over 2% ved
innsprøyting av avpasset, forvarmet naturgass i råjerns-
badet på et dyp overstigende 30 cm under badoverflaten,

30 forkjøling av den fra lysbueovnen avgående gass ved inn-
føring direkte i gassen av en avpasset strøm av kjølemiddel,
fortrinnsvis en blanding av naturgass og vanndamp,

35 oppsamling av en vesentlig del av den forkjølede gassens
fysiske varmeinnhold, hensiktsmessig ved varmeveksling mot
luft, avtapningsgass og naturgass, hvorefter gassen renses
for støv ved vasking på i og for seg kjent måte.

155669

8

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at avgassen fra lysbue-
ovnen etter avkjøling og støvreising anvendes for frem-
5 stilling av metanol.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 2 og 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at sligen forreduseres
med avtapningsgass fra synteseanlegget.

10

15

20

25

30

35

155669

