



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 978735

(61) Дополнительный к патенту

(22) Заявлено 21.10.80 (21) 2996898/22-02

(23) Приоритет - (32) 22.10.79

(31) 086980 (33) США

Опубликовано 30.11.82. Бюллетень № 44

Дата опубликования описания 30.11.82

(51) М. Кл.³

С 21 В 13/00

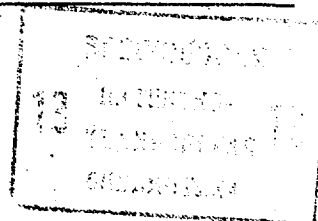
(53) УДК 669.181.
.423(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Вильям Артур Арендт и Дональд Бегз
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Мидрекс Корпорейшн"
(США)



(54) СПОСОБ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГАЗА

1

Прямое восстановление окиси железа из агломерированных окатышей или кусковой руды до металлического железа в твердом состоянии в последние годы становится реально-стью на многих заводах прямого восстановления во всем мире. Общая годовая производительность этих заводов, находящихся в работе или строящихся, превышает 15 миллионов тонн в пересчете на металлизированный продукт прямого восстановления железа, который используется как шихта для электродуговых сталеплавильных печей. Мировая потребность в этом дополнительном прямовосстановленном железе имеет тенденцию к увеличению в значительной степени на протяжении многих лет для удовлетворения растущей потребности в подобной шихте, так как строятся дополнительные сталеплавильные заводы с электродуговыми печами.

2

Большая часть коммерческих предприятий, производящих железо прямого восстановления, использует природный газ в качестве восстановителя. Природный газ обрабатывается для получения восстановителей CO и H₂. Наименее энергоемкими и наиболее продуктивными из заводов прямого восстановления с использованием технического природного газа являются заводы, применяющие Мидрекс-процесс, который включает в себя непрерывную катализацию природного газа с использованием в качестве окислителей CO₂ и остаточных водяных паров в охлажденном, рециркуляционном, отработанном восстановительном газе, отходящем от восстановительной печи.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ прямого восстановления железа, включающий противоток загружаемого в шахт-

ную печь сверху дисперсного материала и горячего обессеренного восстановительного газа, состоящего из смеси рециркулируемого колошниково-го и конвертированного природного газов, последующее охлаждение восстановленного продукта и рециркуляцию охлаждающего газа [1].

Однако при конвертировании природного газа или других газов, содержащих углеводороды, необходимо поддерживать на очень низком уровне содержание серы в газовой смеси, прошедшей преобразование для исключения отравления катализатора. Максимальный уровень содержания серы, допустимый в процессе, составляет примерно 2-3 части на миллион по объему (млн⁻¹объем) во вновь получаемой смеси. Для достижения такого низкого уровня содержания серы часто требуется сложная и дорогая операция обессеривания газа, прежде, чем он может быть использован в процессе в качестве топлива.

Во многих промышленно развитых странах в качестве топлива используют коксовый газ. Однако он включает в себя определенные серусодержащие компоненты, например COS и C₄H₄S-тиофен.

В предлагаемом способе процесс прямого восстановления усовершенствован, так как газ для восстановления проходит обессеривание в восстановительной печи новым и более эффективным способом вступления в реакцию серы, содержащейся в технологическом топливе, с горячим прямовосстановительным железом, прежде, чем технологическое топливо допускается в преобразователь. Сера, содержащаяся в технологическом топливе, передается железу во время процесса восстановления, допустимый уровень содержания серы в технологическом топливе может достигать 400 млн⁻¹объем без введения нежелательного количества серы в продукт восстановления железа. Такое обессеривание на месте технологического топлива делает практически возможным использование при прямом восстановлении железа технологического топлива, которое очень трудно обессерить вне данного процесса, например, коксового газа или привод-

ного газа, содержащих органические соединения серы.

Восстановительный газ вводят на двух вертикально разделенных уровнях, но на каждом уровне он имеет различный состав. Кроме того, оба газа вводятся по периферии шахтной печи и при различных температурах.

Цель изобретения - повышение эффективности процесса восстановления.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу прямого восстановления железа при использовании высокосернистого газа, включающему противоток загружаемого в шахтную печь сверху материала и горячего обессеренного восстановительного газа, состоящего из смеси рециркулируемого колошниково-го и конвертированного природного газов, последующее охлаждение восстановленного продукта и рециркуляцию охлаждающего газа, обессеривание метансодержащего газа производят нагревом до 600-775°C перед смешиванием этого газа с рециркулируемым восстановительным и подачей полученной смеси в зону предварительного восстановления в точке выше подачи основного потока восстановительного газа.

Высокосернистый газ смешивают со всем потоком восстановительного газа.

На чертеже приведена схема осуществления способа.

Схема включает футерованную огнеупором восстановительную печь 1 шахтного типа шихтовой материал 2 из окисленного железа, т.е. окатыши, куски природной руды или смесь окатышей и кусков руды, имеющих номинальный размер частиц 5-30 мм, вводится в загрузочную воронку 3 и в печь через загрузочную трубу 4 для заполнения печи шихтой 5. Продукт прямого восстановления железа выводится из нижней части печи через разгрузочную трубу 6 при помощи разгрузочного конвейера 7. скорость которого регулируется скоростью прохождения шихты 5 через печь 1.

Средняя часть трубы 1 снабжена впускной трубой 8 для горячего восстановительного газа, соединенной с несколькими отверстиями 9 для впуска газа в огнеупорной стенке печи. Впускная труба 10 для горячего восстановительного газа соединена с несколькими отверстиями для впуска газа, расположенными на уровне, превышающем

уровень расположения отверстий 9. Горячий восстановительный газ, который состоит из смеси горячего рециркулированного восстановительного газа и горячего газообразного технологического топлива, вводимый через отверстия 11, вдувается внутрь, а затем движется вверх против опускающейся шихты. Горячий восстановительный газ, вводимый через отверстия, также вдувается внутрь, а затем движется вверх против опускающейся шихты. Горячий восстановительный газ из отверстий 9 при своем движении вверх сначала заполняет поперечное сечение шихты, а затем примерно на уровне отверстий 11 сосредотачивается в центральном районе шихты благодаря вдуванию горячего довосстановительного газа через отверстия 11. В верхней части печи два газовых потока сливаются вместе и заполняют все поперечное сечение печи и выходят из шихты через уровень 12 засыпки и выходят далее из печи через верхнюю трубу 13 выпуска газа. Верхний газ, который выходит из печи через выпускную трубу 13, представляет собой смесь отработанного восстановительного газа и технологического газового топлива.

В нижней части печи 1 предусмотрен охлаждающий газовый контур для охлаждения прямо восстановительного железа перед выгрузкой. Этот охлаждающий контур включает в себя впускной патрубок 14, соединенный с элементом 15 охлаждающего газа, находящимся внутри печи 1, и элемент 16, собирающий охлаждающий газ, расположенный внутри печи над распределительным элементом, а также выпускной патрубок 17 для охлаждающего газа и наружную систему циркуляции газа, имеющую скруббер-охладитель 18 и циркулярный вентилятор 19.

Верхний газ, выходящий из печи 1, через выпускную трубу 13, охлаждается и очищается от пыли в охладителе-скруббере 20 и выводится по трубе 21. Большая часть охлажденного верхнего газа, проходящего по трубе, сжимается компрессором 22 и затем впускается в выполненные из жаростойкого сплава трубы преобразователя 23, одна из которых показана на чертеже. Каждая труба преобразователя заполнена кусками огнеупора во входной части трубы, а остальная,

большая часть заполнена никелевым или кобальтовым преобразующим катализатором 24.

Трубы преобразователя заключены в футерованную огнеупором преобразовательную печь, имеющую несколько горелок 25 (показана одна) и газоотводную трубу 26 для отвода сгоревших в горелке газов из преобразовательной печи. Большая часть охлажденных верхних газов, проходящих по трубе 21 вместе с топливом от внешнего источника 27, направляется в каждую горелку через трубу 28. Отработанные сгоревшие в горелке газы из газоотводной трубы 26 используются в теплообменнике для предварительного нагрева (не показан) предназначенного для сгорания воздуха, который поступает в каждую горелку от источника 29.

Нагреватель 30 газообразного технологического топлива, снабженный нагревательными трубами 31, изготовленными из жаростойкого сплава (показана одна), предусмотрен для нагрева газообразного технологического топлива, поступающего из источника 32. Тепло подается в нагреватель от горелок 33 (показана одна) топливо для сгорания в которые поступает от источника 34, а воздух для сгорания от источника 35. Отработанные, сгоревшие в горелке газы выходят из нагревателя через газоотводную трубу 36. Нагретое газообразное технологическое топливо подается в восстановительную печь 1 последовательно через трубы 37 и 38 и трубу 10 для выпуска восстановительного газа.

Первая, большая часть газа, выходящего из труб преобразователя 23, доставляется к впускной трубе 8 для горячего восстановительного газа в виде горячего рециркулированного восстановительного газа через трубы 39 и 40. Вторая, меньшая часть горячего газа, выходящего из труб преобразователя 23, проходит через трубу 41 и клапан 42, затем смешивается с нагретым технологическим газообразным топливом в трубе 38 и эта смесь становится горячим предвосстановительным газом, который подается в печь 1 через входную трубу 10.

Технологический газ должен быть нагрет до достаточно высокой температуры (предпочтительно выше 650°C),

чтобы смесь технологического газа и отведенного нагретого верхнего газа имела высокую температуру для осуществления прямого восстановления окиси железа.

Предлагаемый способ включает полное смешивание содержащего серу технологического газа, например, коксового газа, природного газа с горячим очищенным восстановительным газом для образования восстановительной газовой смеси. Эта смесь вводится в зону восстановления печи через единую газораспределительную и фурменную систему. Такой процесс может быть выполнен в аппаратуре (см. чертеж) перекрытием клапана на трубе 38.

В технологии обессеривания газообразных топлив, таких как природный газ, доменный или коксовый газы, известно большое число разработанных коммерческих процессов удаления H_2S (сероводорода) из подобных газов за одну стадию обессеривания. Однако удаление CO_2 (карбоната серы) и органических соединений серы таких как тиофен (C_4H_4S), требует использования сложного и дорогого многостадийного процесса обессеривания для гидрогенизации и преобразования сернистых соединений в H_2S прежде, чем такие виды соединений серы могут быть удалены.

В лабораторных экспериментах обнаружено, что CO_2 и органические соединения серы могут быть удалены из газов при взаимодействии с горячими окатышами прямовосстановленного железа в присутствии водорода. Прямовосстановленное железо при низких температурах не эффективно для удаления таких сернистых соединений, но оно эффективно при температурах примерно $700^\circ C$ и выше. Механизм такого удаления серы точно неизвестен, но можно полагать, что горячее прямовосстановленное железо становится эффективным катализатором для превращения этих сернистых соединений в присутствии водорода в H_2S , который затем химически взаимодействует с железом. В любом случае сера переходит из газа в прямовосстановленное железо.

Поэтому газовая смесь, которая подается во впускную трубу 10, должна иметь температуру, превышающую примерно $700^\circ C$ для удаления серы.

Однако предпочтительны более высокие температуры, так как примерно $800^\circ C$ необходимо для прямого восстановления окиси железа. Некоторые окатыши проявляют склонность к слипанию при $800^\circ C$ и должны восстанавливаться при более низких температурах. Практически нижний предел температуры газа во входной трубе 8 составляет $750^\circ C$.

Далее приведен специальный пример с использованием содержащего серу коксового газа в качестве технологического газообразного топлива, как в качестве топлива для горелок, так и в преобразовательной печи и в нагревателе технологического газообразного топлива. Уровень содержания серы, принятый для коксового газа в этом примере, составляет 200 млн¹ объем, что составляет уровень содержания серы, обычно достигаемый в простом процессе и с одной стадией обессеривания. Газ с таким содержанием серы хотя и непригоден технологически для процесса преобразования, но очень хорошо подходит в качестве топлива для горелки.

Горячий восстановительный газ из труб преобразователя 23 поступает в восстановительную печь через впускную трубу 8 при температуре примерно $900^\circ C$. Горячий предвосстановительный газ, который представляет собой смесь имеющего $900^\circ C$ газа из труб преобразователя и от подачи имеющего $750^\circ C$ коксового газа, из нагревательных труб 31 проходит в восстановительную печь через впускную трубу 10 при температуре примерно $800^\circ C$. Конструкция восстановительной печи обеспечивает время нахождения шихты в печи примерно в течение 4 ч от уровня 12 засыпки до отверстий 11 и в течение 6 ч от уровня 12 засыпки до отверстий 9, в результате чего высокая степень прямого восстановления окиси железа до металлического железа достигается в довосстановительной зоне выше отверстий 11 с окончательной степенью прямого восстановления, достигаемой в зоне восстановления между отверстиями 9 и 11.

В предвосстановительной зоне CO и H_2 , содержащиеся в горячем предвосстановительном газе и в горячем восстановительном, текущем вверх из зоны окончательного восстановления, уже восстанавливают окись железа,

содержащуюся в шихте, до степени металлизации примерно 94%. Основываясь на лабораторных испытаниях и техническом опыте установлено, что метан, присутствующий в предвосстановительном газе из коксового газа, не расщепляется в какой-либо заметной степени при его прохождении через предвосстановительную зону при 800°C вследствие равновесия с водородом, уже присутствующим в газе. Поэтому отработанный газ или верхний газ, выходящий из шихты печи через уровень засыпки и через трубу 18 для выпуска газа из печи, содержит непрореагировавшие восстановители CO и H₂, окислители CO₂ и H₂O, полученные в процессе восстановления, и метан. В охладителе-скруббере 19 для верхнего газа большая часть паров H₂O конденсируется из верхнего газа, приводя к тому, что газовая смесь

становится подходящей для конверсии в трубах преобразователя 23 при получении горячего восстановительного газа. В трубах преобразователя CO₂ и остаточный водяной пар в охлажденном и очищенном от пыли рециркулируемом газе, служат в качестве окислителей для конверсии метана.

В табл. 1-3 показаны результаты всестороннего анализа предлагаемого способа на 1 т, продукта прямого восстановления железа, имеющего степень металлизации 92% и содержание углерода 1,5%. Это широко распространенные технические стандарты для прямовосстановленного железа, полученного на природном газе прямого восстановления.

В табл. 1 показан расход топлива, требуемого для процесса. Коксовый газ имеет высшую теплоту сгорания 4618 ккал/м³ (19318 кДж/м³).

Т а б л и ц а 1 .

Потребитель	Расход топлива	
	гкал	гДж
Технологический газ	2,82	11,80
Горелки преобразователя	0,07	0,29
Горелки нагревателя	0,32	1,34
Общая потребность топлива	3,21	13,43

В табл. 2 приведены данные по газовым потокам в процессе в обозначенных местах расположения на чертеже. м³/г.

Т а б л и ц а 2 .

Газ	Скорость потока, м ³ /г
От преобразователя (40)	1320
У нижних выпускных труб (41)	922
Преобразованный газ из верхних выпускных труб (42)	398
Нагретый технологический газ (38)	609

Продолжение табл. 2

Газ	Скорость потока, м ³ /г
Газовая смесь у верхних выпускных труб (39)	1007
Прореагировавший газ (13)	1901
Возвращающийся газ (22)	1525
Питание газом преобразователя (24)	1085
Возвращенный газ у горелки преобразователя (29)	440

В табл. 3 приведены данные газового анализа в обозначенных местах расположения, %.

Примерно 0,018% серы добавляется к металлизированному железн

продукту при помощи передачи серы от газообразного технологического топлива. Это ниже допустимого предела на 0,03% для использования железа прямого восстановления в электродуговом производстве стали.

Т а б л и ц а 3

Газ	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂	S (млн ⁻¹)
Преобразованный газ (40)	32	2,5	51,5	5,1	1,9	6,2	
Технологическое топливо (38)	6,8	1,8	54,3	3,0	28,7	5,4	200
У верхних выпускных труб (39)	17,1	2,1	53,2	3,8	18,1	5,7	121
Верхний газ (13)	13,4	12,4	34,3	23,4	10,5	6,0	
Очищенный возвратный газ	16,7	16,5	42,7	4,5	13,1	7,5	

В предлагаемом способе в качестве газообразного технологического топлива 25 ва вместо коксового газа чаще используется природный газ, необходимое объемное количество которого составляет примерно половину коксового газа вследствие почти вдвое большей теплотворной способности природного газа. При этом в природном газе допустимо содержание примерно 400 млн⁻¹ объема без введения чрезмерного количества серы в железосодержащий продукт.

Формула изобретения

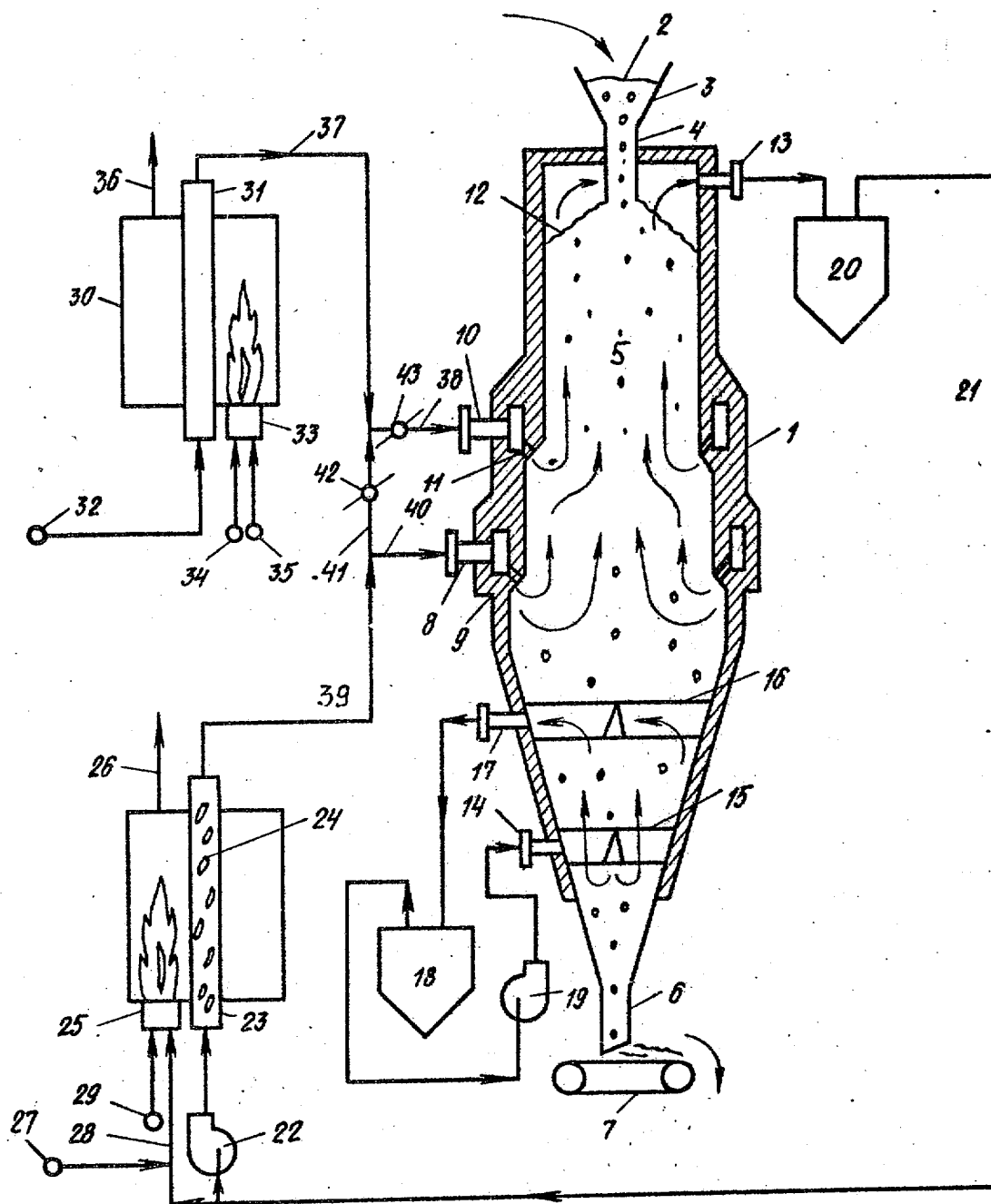
1. Способ прямого восстановления железа при использовании высокосернистого газа, включающий противоток загружаемого в шахтную печь сверху материала и горячего обессеренного восстановительного газа, состоящего из смеси рециркулируемого колош-

никового оборотного и конвертированного природного газов, последующее охлаждение восстановленного продукта и рециркуляцию охлаждающего газа, отличающийся тем, что, с целью повышения эффективности процесса восстановления, обессеривание метансодержащего газа производят разогревом до 600-775°C перед смешиванием этого газа с рециркулируемым восстановительным и путем подачи полученной смеси в зону предварительного восстановления в точке выше подачи основного потока восстановительного газа.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что высокосернистый газ смешивают со всем потоком восстановительного газа.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3748120, кл. С 21 В 13/60, опублик. 1979.



Составитель А. Савельев
 Редактор И. Ковальчук Техред З. Палий Корректор У. Пономаренко

Заказ 9258/79 Тираж 587 Подписное
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., р. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4