



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90104064.9

[51]Int.Cl⁵

C22B 5/12

[45]授权公告日 1995年5月24日

[24]颁证日 95.2.26

[21]申请号 90104064.9

[22]申请日 90.6.2

[30]优先权

[32]89.6.2 [33]AU[31]PJ4545

[73]专利权人 克拉服务有限公司

地址 澳大利亚维多利亚

[72]发明人 罗宾·约翰·巴特汉

罗德里克·麦克弗森·格兰特

C22B 1/10

詹姆斯·文森特·哈普

格伦·阿什利·蒂多

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 吴大建

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 金属氧化物的预热和预还原

[57]摘要

本发明提出金属氧化物预热和预还原方法。该法包括经进口管将夹带在气体的氧化物矿颗粒引入处理室,其中夹带颗粒流与高温还原气流联合,方式是使颗粒迅速加热并形成流型以尽可能减少颗粒间和与处理室内壁的接触。夹带颗粒流和高温还原气流基本上并流。本发明还提出并流方向上细长处理室。热废气可来自熔浴反应器,其中包括大量一氧化碳和氢气。

权利要求书

1. 金属氧化物预热和预还原方法, 该方法包括:

(a) 形成金属氧化物颗粒和热还原气的物流以使金属氧化物颗粒加热并至少部分还原, 其中热还原气温度超过金属氧化物颗粒显示出粘性的温度;

(b) 然后使金属氧化物颗粒骤冷到低于金属氧化物颗粒显示出粘性的温度。

2. 金属氧化物预热和预还原方法, 该方法包括:

(a) 在一个室内形成金属氧化物颗粒和热还原气的物流以使金属氧化物颗粒加热并至少部分还原, 其中热还原气温度超过金属氧化物颗粒显示出粘性的温度;

(b) 其中随着物流从室的第一端向第二端通过该室时逐渐降低金属氧化物颗粒和热还原气物流的速度, 然后在向第二端靠近时提高该速度, 以使物流中的颗粒进入流型, 其中颗粒间接触减至最少并且粘性颗粒在接触室内壁之前冷却到其粘性温度以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中热还原气为冶炼还原炉排出的废气。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中废气温度为 1400°C – 1800°C 。

5. 根据权利要求 3 的方法, 其中金属氧化物为铬铁矿石。

6. 根据权利要求 2 的方法, 其中用夹带金属氧化物颗粒的物流赋予金属氧化物颗粒和热还原气物流一定程度的旋流作用。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中部分金属氧化物由循环金属氧化物颗粒构成。

本发明涉及预热和预还原金属氧化物的方法。

冶炼还原炉废气温度高, 可能含大量还原性气体, 如一氧化碳和氢。很清楚, 回收至少一部分显热并应用气体的部分还原势, 在经济上好处很大。

已知有大量对金属氧化物矿进行预热和预还原的方法。有两种方法, 即 Kawasaki Steel 公司和 Nippon Kokan 公司提出的方法综合了这两个特

点。

一般来说, 已知方法还具有一种或多种以下缺点, 有时多于一种:

需多步处理步骤,

需昂贵的焦炭或其它还原剂, 或

温度限制, 导致预还原率低, 停留时间长或达到的预热温度低。

若氧化物矿所处温度太高, 颗粒会软化, 使颗粒在装置上粘附和/或成块。

在铬矿情况下, 现有技术中所述预热和预还原法一般限制在 1200°C 左右, 此时还原率很低。

US4566904 公开了用熔融坩埚来的废气预还原铁矿的方法。废气先用还原剂, 如天然气还原并冷却。冷却后的还原气再用于竖式炉中的循环流化床或流化床中预还原铁矿。冷却后的还原气最佳温度为 900°C , 这大大低于废气温度。因此, 该方法中损失了大量可用来提高废气中还原剂浓度的显热。

US4629506 则说明了用正亚铁铬矿生产铬铁的方法。矿石在回转炉中于 1480 – 1580°C 下加热 20 分钟至 2 小时。炉内维持含一氧化碳的气氛以使矿石还原。所得塑性物质冷却, 粉碎后磁性分成富含煤的组分和富含金属的组分。而富含金属的组分优选又通过干性密度分离法分成贫金属的渣分和富含金属的合金分, 而富含渣的成分粉碎后再经磁性分离法提取富含金属的渣分。富含金属的渣分加入富含金属的组分中, 这两者在坩埚中熔融后作进步的处理。

US4629506 中所述方法包括大量的工艺步骤, 与步骤少的方法相比较, 需额外投入资金并且操作费用也高。而且, 从坩埚来的废气优选用作将煤和矿石吹入坩埚或使煤低温焦化的载气。

US4851040 说明了用细粒铁矿经直接还原而生产铁的方法。该方法中将海绵铁和煤粉或低温碳化煤引入铁水浴并注入氧气以生产出还原气和铁。还原气用于“流化床”中于 700 – 1100°C 下使预热的涂碳细铁矿石还原。废还原气用来将细粒矿石预热到 450 – 700°C 以及用细粒碳涂细粒矿石。经一氧化碳分解而使细粒碳沉积到细粒矿石上。细粒矿石上的碳层防止粒料在还原期间粘连。

Kawasaki Steel KK 的方法用未造粒细粉矿, 见 JP59080706。预热和预还原在流化床中进行。

冶炼还原废气供热和富一氧化碳还原气并补充注入烃气。炉气在 1350-1400℃ 下与冷烃气。如甲烷或丙烷预混可得到冷气混合物,致使床温达到的约 1200℃。据信,在该温度下,需 12-15 小时停留时间才能使平均粒径 325 μm 的南非铬铁矿大量还原。据信,在包括一氧化碳的炉气单独应用时,还只能使有限量的铁和铬氧化物还原。烃气对铬铁矿的还原作用是主要的。

据信,该法缺点是需要加烃气才能达到高还原率,并且流化床温度低,使反应速度降低,但必须防止铬铁矿进料软化和颗粒在流化床中后续结块。因此而延长停留时间似乎要阻止所有铬铁矿进料均得以预热和预还原。(某些铬铁矿直接注入冶炼还原炉)。

本发明目的是提出使细粒到粗粒金属氧化物,尤其是金属矿石部分或几乎完全还原的方法,其中使金属氧化物颗粒不会大量结块,而是在还原之后以粒状可气力输送的物料形态存在,并且这些部分还原颗粒可送至最终还原工艺,优选是送至冶炼还原工艺,而不要求任何进一步的附加加工步骤。

因此,本发明提出了金属氧化物预热和预还原方法,该方法包括形成金属氧化物颗粒和热还原气的物流以使金属氧化物颗粒加热并至少部分还原,其中热还原气温度超过金属氧化物颗粒、还原气物流中所含的颗粒或两者显示出粘性的温度。

金属氧化物/金属矿石软化或发粘温度定义为第一液相形成温。这是相应的多成分体系中低共熔点或转熔点的温度。由各种氧化物或其还原产物,包括金属形成的液相之重量百分比确定了颗粒粘性表面层的量和分析成分。

但优选的是,热还原气为来自冶炼还原炉的废气。这种废气一般含有一氧化碳和一些氢。另外,来自冶炼还原炉的热废气常常含有金属氧化矿石颗粒,部分还原的矿石颗粒和金属熔滴。这些废气的出口温度一般超过了发粘温度。因此,在废气冷却时,必须非常小心以避免颗粒结块和其在装置上的粘附。

本发明还提出经本发明方法预热和预还原和还原金属氧化物矿的处理室。选择合适处理内部结构和还原气入口管以有利于预热和预还原,而同时又尽量减少结块和粘附。

处理室包括室体,第一端,第二端,第一端入

口和第二端出口。室体和每一端由壁限定,而壁则从室体分别延伸到入口端和出口端。室体横截面积比入口和出口横截面积要大许多倍。而且,处理室是够长以保证在室立式安置时可建立起下述流型。

本发明还提出金属氧化物矿冶炼装置,其中设上述处理室。

本发明惊人优点在于,可使废气骤冷,同时保证任何粘性固体或其它夹带物料可冷却到大大减少或完全阻止结块和粘附的温度。但是若废气含大部分粘性固体,则可能需要改变该工艺的某些参数,如新固体颗粒注入速度。

本发明还提出预热和预还原金属氧化物矿的装置。

附图中图 1 说明本发明实施方案之一。

从熔浴反应器来的废气进到预热和预还原室。新矿石也进到该室并从这里进到沉降室,最后到熔浴反应器。

图 2 说明本发明另一实施方案,其特点是预热和预还原室两者操作串联进行。

图 3 (a) 和 (b) 说明本发明处理室的另一实施方案。

本发明特别选取铬铁矿进行说明,但应知道本发明可适用于任何氧化物矿。但是,本发明特别适用于其“粘性点”处于或接近于可迅速还原温度范围内的氧化物矿。某些氧化物矿含一种以上金属。例如,铬铁矿含铁以及铬。其中某一种或两种金属的预还原是优点。应看到预还原不会使所有氧化物和氧化组分还原。

本发明可与能生成具有还原势的高温废气的任何反应器配用。与熔浴反应器,如用来还原铬铁矿的熔融铁合金浴反应器配用特别有用。用废气时,本发明方法起到粒料反应和/或加热作用,而废气本身被骤冷。夹带在废气中的任何粘性或熔融物质会粘在细颗粒上。许多情况下,存在一定量这种物质相当有利。

本发明采用一定量化学能和显热,来自火冶金反应器,以使金属氧化物矿预热和预还原。实施方案之一是将这些金属氧化物矿颗粒加热到极高温以提高金属氧化物反应速度。在特别优选实施方案中,即使所用温度低于颗粒大量出现粘结的温度,本发明方法也能通过减少气流中颗粒之间和与内表面的接触而优于现有技术。

5

颗粒然后迅速冷却到其粘性温度以下。

一般来说,合适来源热废气经细长预热和还原室之一端附近的进口管引入。该管优选与所说室同轴或靠近其轴。

预热和预还原室横截面积应大大大于管之相应横截面积,以尽量减少废气与室壁直接接触。

氧化物颗粒优选应在接近废气入口处的地方引入室中。矿石入口管优选应基本上与废气主流方向对齐并在一定程度上朝向室轴。可向传送氧化物颗粒的气体提供一定程度的旋流作用。

氧化物颗粒可来自大量贮存点或与上述室配合操作的另一室。氧化物颗粒可用任何合适气体,包括用废气送入该室,废气已完全氧化。

将氧化物颗粒送入处理室中的废气流,方式是使其夹带在主气流中,尽量减少颗粒之间和与内表面的接触。金属氧化物细颗粒迅速加热到极高温度,这是通过与热废气接触来完成的。据推测,室内室壁附近建立的某些流型对结块和粘附的防止起主要作用。经室壁损失热。在从室中排料阶段,流型中的颗粒降到粘性温度以下。

热氧化物颗粒之间的接触可通过改变热气和金属氧化物之相对比例来尽量减少。一般来说,可得气量是“给定的”并且与例如炉的操作有关。因此,新金属氧化物进料速度应与所速度相匹配。这一因素在例如室的设计时也应加以考虑以避免不必要的堵塞并促进气体流动,而且在进入室内之后应基本上同轴。

该室可配有提升管并在该情况下,颗粒可在将其导入下一处理段之前进一步冷却。

如上所述,室内部结构和入口管应进行选择以促进预热和预还原并尽量减少颗粒结块和在内壁上粘附。选择入口管形状以达到平滑的圆形内表面,使死角最少,从而减少或排除熔浴反应器来的颗粒在管周围结块。

一旦颗粒降到要求温度,就可从室中取出并送到下一步,例如,送到旋风分离器中。

外部冷却达到合适的温度梯度。

颗粒在高温区的停留时间可通过调节炉为气和载气之一种或二种的流速来进行控制。

应注意到,氧化物颗粒一次通过该室或按要求多次通过该室。

在本发明实施方案之一中,可将助熔剂加入新

6

氧化物进料中或循环氧化物进料中,助熔剂夹带在气流中。

可有利地注入一些含碳物料和含氧气体,燃烧时用来提高室内温度以便提高还原速度。

现在来更详细地考虑来自例如熔浴反应器的废气的应用,其中含大量一氧化碳和氢气,该气出口温度为1400-1800℃。

该废气通到图1所示处理室中,其中从入口管2进入该室。管2示于管3和4上游,后两管是用载气送新矿石的。(上游位置为常见)。对管2至3和4的空间关系以及1的内部尺寸进行选择以使矿石颗粒在管3和4附近的整个区域内迅速还原,后随着向前经过该室而冷却。这样一来,颗粒尽量减少了熔融并降低了粘性。管2以及管3和4的尺寸和空间位置应加以选择以减少颗粒与室壁的接触,从而减少或阻止壁上堆积颗粒。

随着废气物流经过处理室,其速度要降低,因为室横截面积要比入口管2的横截面积大许多倍。但是,随着废气向出口管靠近,物流的速度会逐渐增加,因为在出口管附近室的横截面积逐渐减小。由于这些速度变化而建立起流型并因此而降低颗粒结块或粘附到装置上的倾向。

气体和被夹带固体进入分离器5,其中让废气进入清洗工艺。从5中来的固体仍夹带的气体中,后进到蒸汽分离器6。所有固体均可送到熔浴反应器7或将一部分送回处理室1。

现在来看图2,两个处理室8和9串联,从熔浴反应器10来的废气通到室8,其中与来自分离器,室9和主要来自新进料源(未示出)的夹带的固体联合。从室8出来的气体和固体送到分离器12,分出的气体送到室9,而固体送到分裂器13。从分裂器13来的固体分流,一部分送到反应器10,另一部分送到室9。室8和9中的管类似于图1所示实施方案中室1内的管。

在图2所示实施方案中,新固体在经分离器11送到热室8之前注入冷处理室9。

在图1和图2所示两种实施方案中,送到各熔浴反应器的固体很容易经反应器顶部注入,但也可在反应器内其它位置注入,在反应器顶部,入口管单独设置或与含氧气入口管配用,如经过围绕入口管的环形空间送入。

在图3(a)和(b)所示实施方案中,冷粒料

在室出口附近引入室 14, 但近于室避引入, 以便在内壁附近设置冷颗粒屏障。这些颗粒随着向室中废气入口管落去而被夹带在废气流中, 并经气体和固体出口管离开该室。颗粒经内部环状分布器 15 进入室 14。飘落屏障在图 3 (b) 中标为 16, 代表图 3 (a) 中沿 A-A 线的剖视图。管 17 以及 18 和 19 类似于图 1 中所示各管。

一般来说, 热固体倾向于在预处理阶段结块, 不易经风口或注入器引入熔浴之中。由于其粒径很小, 本发明产生的预热固体很适合于传送并注入熔浴工艺。

在图 1 和 2 所示的两种实施方案中, 图左边虚线箭头表示注入含碳物料和含氧气体。但是, 注入区域必须仔细选择以便不干扰迅速加热颗粒后冷却的处理。反应速度也可通过注入例如一氧化碳而加快, 可通过管 2 注入。

本文中“含氧气”指纯氧和含氧气体, 包括空气和富氧气体。

本文中“含碳物料”指任何以碳为基础的物料, 可燃烧而达到合适的高温, 包括无烟煤, 烟煤或次烟煤, 炼焦煤或锅炉用煤, 焦炭, 褐煤, 褐煤炼焦, 重质石油渣渣油和天然气。褐煤已按澳大利亚专利 No.561684 和 588565 以及失效申请 No.52422 / 86 所述方法稠化。用此稠化产品制炼焦的方法已见于澳大利亚专利申请 No.52234 / 86。

本文中供热废气的熔浴反应器可例如为以下任一种: 熔铁浴反应器, 深渣工艺反应器, 铁合金浴反应器, 有色金属浴反应器, 或任何其它排放热废气的火法冶金工艺浴反应器。

该方法可与预还原矿完全还原的任何还原或熔融工艺并用。这些工艺包括冶炼还原装置或例如竖式炉, 回转炉, 流化或循环流化工艺。

但是, 该方法制别有利的应用是与冶炼还原容器一起操作。冶炼还原反应器放出的废气可直接用于预还原室, 用以将粒状金属矿石还原, 并且所形成的预还原物料之后在冶炼还原容器中得以完全还原。从这种结合工艺中可得到许多好处。从该冶炼还原容器中的废气中杂质, 无论是尘粒, 粘性颗粒, 还是细金属液滴, 在反应容器中均符合要求并且大部分沉降到矿石颗粒上。从冶炼还原炉来的废气高温提供了粒状金属矿石所必须的热能, 并且矿

石得以用废气中所含大量的 CO 和 H_2 预还原。这包括冷却效应, 而且粒状金属矿石额外将废气冷却到符合要求的可控制程度。上述工艺特点对反应器中矿石还原程度, 温度和流动条件实行全方位的选择性控制。

图. 1

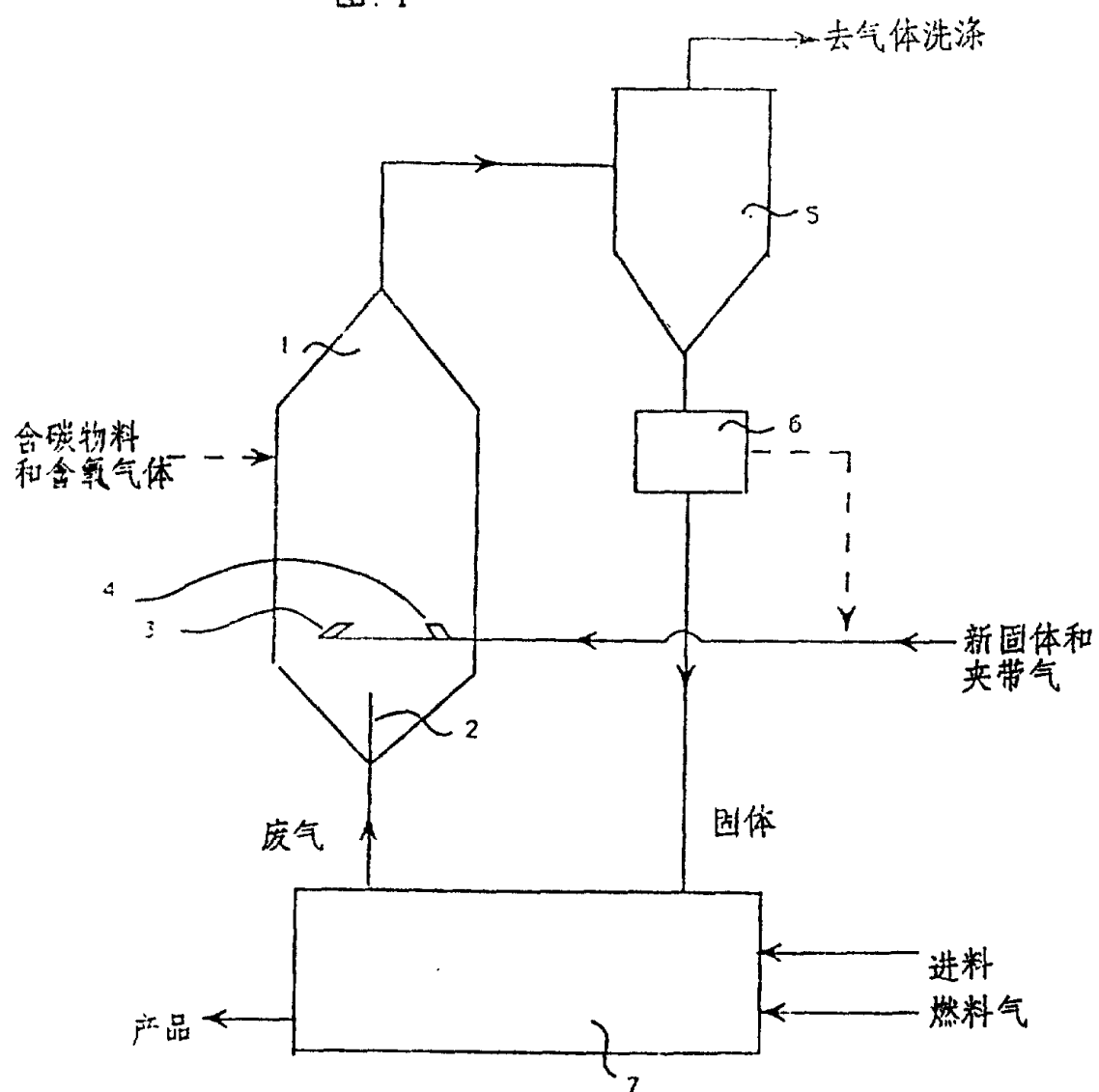


图. 2

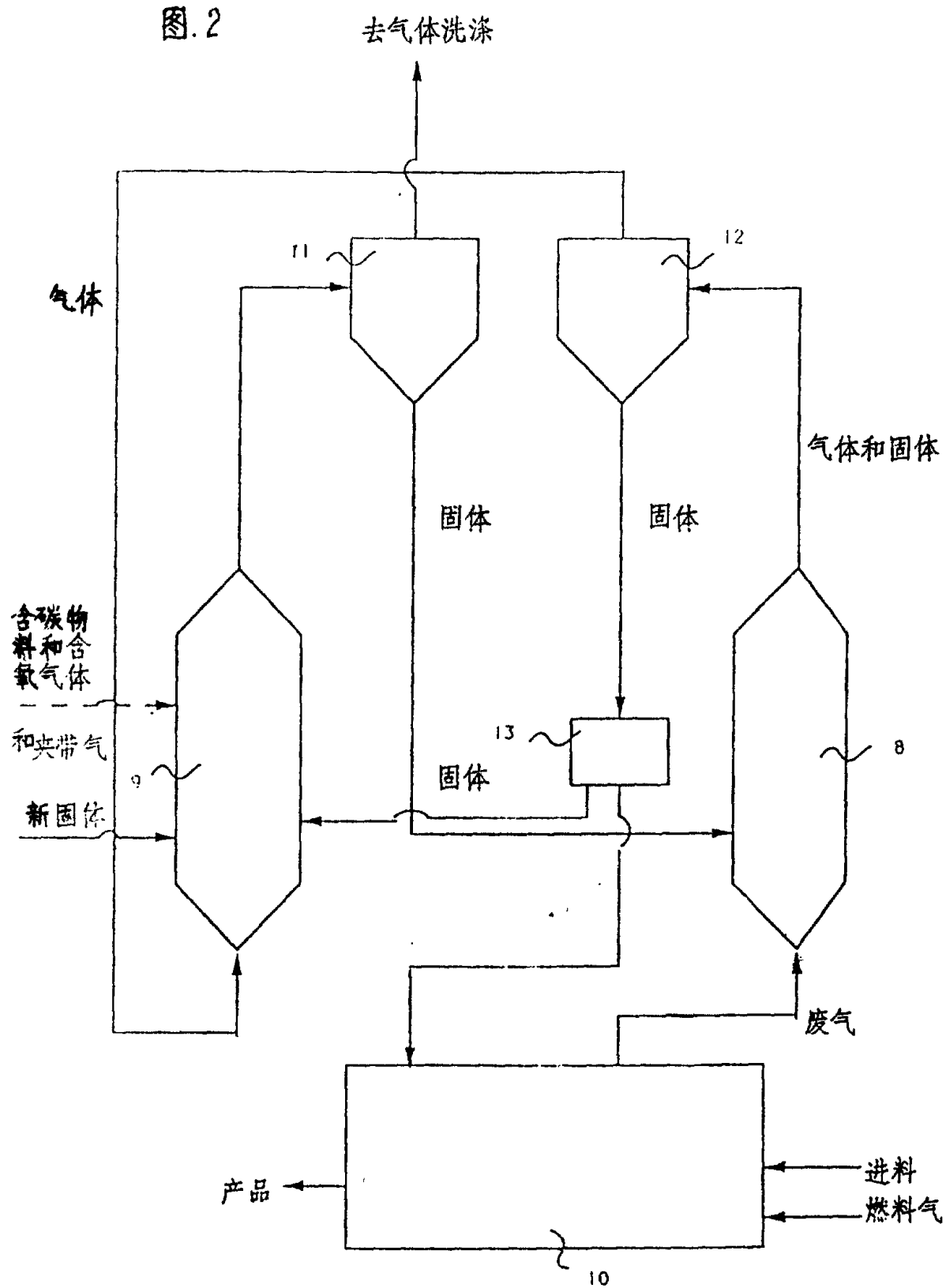


图.3(a)

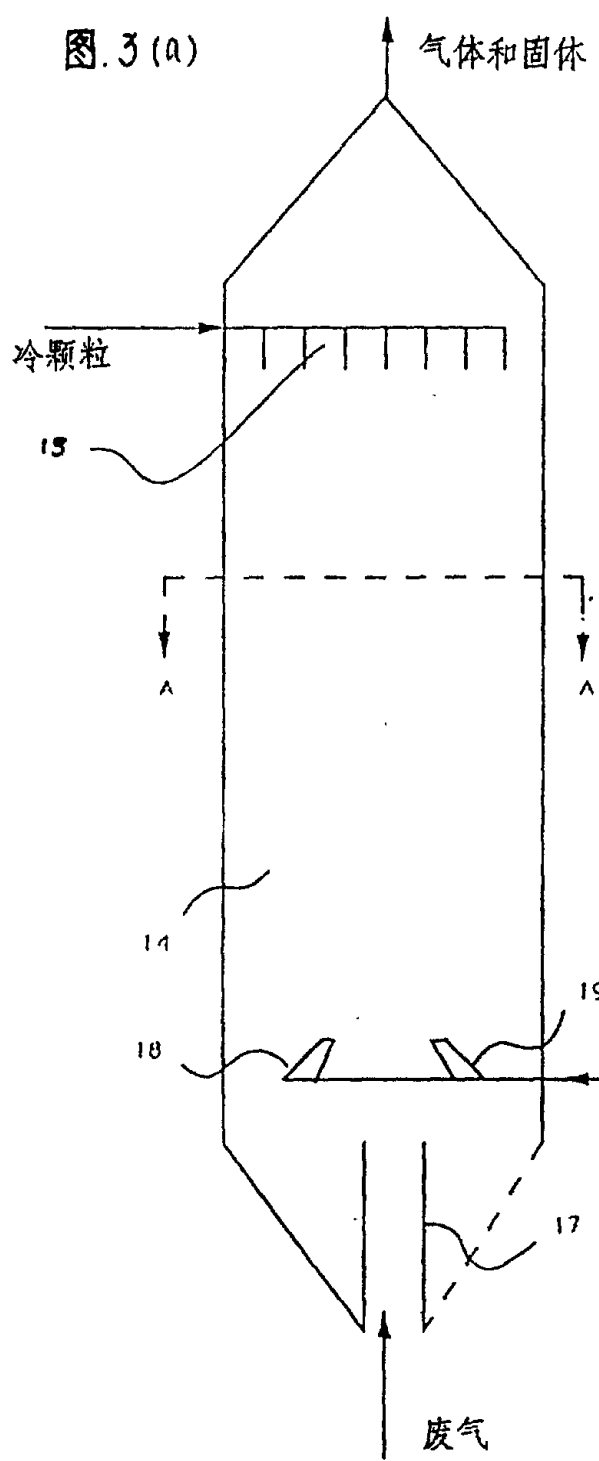


图.3(b)

