



Patent dodatkowy
do patentu nr

Zgłoszono: 82 08 17 (P. 237937)

Pierwszeństwo: 81 08 18 Republika Federal-
na Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 83 04 25

Opis patentowy opublikowano: 1986 10 15

Int. Cl.³

C10J 3/16
F27B 1/10

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frank-
furt nad Menem; UHDE GmbH, Dortmund (Re-
publika Federalna Niemiec)

Sposób oraz urządzenie do wytwarzania gazu syntezowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania gazu syntezowego ($\text{CO} + \text{H}_2$) przez autotermiczne zgazowanie mialko rozdrobnionych materiałów bogatych w węgiel za pomocą tlenu, ewentualnie w obecności gazów dodatkowych, oraz urządzenie do przeprowadzenia tego sposobu.

Znane jest autotermiczne zgazowanie materiałów bogatych w węgiel, szczególnie koksu i węgla, za pomocą technicznie czystego tlenu albo mieszanin tlenu i gazów dodatkowych, korzystnie pary wodnej, azotu albo dwutlenku węgla. Zgazowanie przeprowadza się przy tym w odpowiedniej przestrzeni reaktora, która może mieć różne formy wykonania, tak, że zgazowanie może przebiegać na sposób np. zgazowania w strumieniu lotnym albo zgazowania w złożu nieruchomym pod ciśnieniem normalnym albo pod ciśnieniem podwyższonym. Dotychczas stosowane domieszki do materiałów bogatych w węgiel mają przeważnie wpływać korzystnie na fizyczne właściwości żużla.

I tak opis patentowy RFN DE nr 1068415 opisuje sposób wytwarzania gazu syntezowego albo palnego przez zgazowanie paliw stałych za pomocą tlenu w temperaturze 1200—1375°C, przy czym w celu obniżenia temperatury topnienia żużla można dodawać topnik, np. wapno.

W przypadku sposobu według opisu patentowego RFN DE-AS nr 1508083 do wytwarzania gazów redukujących do otrzymywania żelaza przez zgazowanie paliw stałych zawierających węgiel za po-

2

mocą powietrza w złożu fluidalnym, w temperaturze 1000—1500 C, do paliw dodaje się wapień, wapno albo materiały zawierające kwas krzemowy i tlenek glinu w takiej ilości, że podnoszą one temperaturę topnienia popiołu powyżej temperatury roboczej.

Opis patentowy RFN DE — AS nr 2520584 opisuje zgazowanie węgla zawierającego siarkę w reaktorze z kąpielą żelaza, przy czym podaje się na kąpiel żelazną wapno, wapień albo dolomit, aby wytwarzać żużel działający odsiarczająco. Opisy patentowe RFN nr, nr 930539 i 1012420 opisują sposób wytwarzania gazu, w którym parę wodną wprowadza się w temperaturze 775—980°C do mieszaniny paliwa stałego, zawierającego węgiel, i tlenek wapnia albo wapno, przy czym obecna w strefie reakcji ilość tlenku wapnia albo wapna wystarcza, aby prawie cały powstający dwutlenek węgla przemienić w węglan.

Według sposobu z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3017259 dysperguje się koks i wapno w parze wodnej i poddaje reakcji z tlenem w reaktorze ze złożem fluidalnym w temperaturze 1650°—2750°C, przy czym powstaje węgiel wapnia i gaz syntezowy ($\text{CO} + \text{H}_2$). Produkty reakcji chłodzi się za pomocą oleju węglowodorowego do temperatury poniżej 425°C, przy czym od gazu syntezowego oddziela się zawieszinę węgla wapnia. W sposobie według wynalazku stosuje się obecnie wybrane substancje dodatkowe,

które przynajmniej niektóre składniki powstają-
cego ze związków mineralnych w węglu popiołu
albo żużla wiążą za pomocą reakcji chemicznej,
przez co w reakcji wtórnej uzyskuje się chemiczno-
technicznie użyteczne produkty, tak zwane surow-
ce wtórne.

Substancje dodatkowe zostają przy tym ogrzane
wstępnie przez gorący gaz syntezowy do pożąda-
nej temperatury i zapotrzebowanie na energię
endotermicznych reakcji wtórnych zostaje całko-
wicie pokryte przez część energii uwolnionej przy
autotermicznym zgazowaniu. Produkt wtórny od-
ciąga się z przestrzeni reaktora w stanie stopio-
nym. Jak wiadomo szczególnie kopalne stałe noś-
niki węgla takie jak węgle kamienne i brunatne
albo ich koksy mają często bardzo różne zawar-
tości substancji balastowej.

Substancja balastowa składa się głównie z mnós-
twa związków mineralnych, które występują
częściowo w wewnętrznym zmieszaniu z węglem
i jako pozostałość po prażeniu tworzą popioł.
W popiele można wykryć więcej niż 35 pierwia-
stków, dlatego od dawna powstało zainteresowanie
odzyskiwaniem surowców z popiołu. Do dzisiaj
jednak nie przeprowadzono żadnego odpowiednie-
go procesu. Odpowiedzialna za to jest przede wszy-
stkim bardzo niewielka z reguły zawartość w po-
piolach cennych metali uszlachetniających stal,
które ze swej strony wysuwały się na pierwszy
plan zainteresowania. Nie zwracano przy tym
w znacznym stopniu uwagi na główne minerały.

Chociaż popioły lotne i popiół granulowany dają
się użytkować w przemyśle materiałów budowla-
nych, już dzisiaj stwarzają duże problemy otrzy-
mywane w elektrowniach ilości żużla i popiołu,
które można wykorzystać w przypadku węgla ka-
miennego tylko do około 75% a w przypadku węgla
brunatnego w 8%. Staną się one jeszcze cięższe,
kiedy w przyszłości wejdą do eksploatacji urzą-
dzenia do zgazowania węgla na skalę wielkoprze-
mysłową, ponieważ z jednej strony wysoki stopień
wzbogacenia w metale ciężkie i radionuklidy wy-
klucza określone dziedziny zastosowania popiołów
lub żużli, które wcześniej proponowano, z drugiej
strony wyczerpuje się możliwość użytkowania
a ilość wytworzonego popiołu i żużla jeszcze się
zwiększa przez zgazowanie węgla.

W znanych urządzeniach do zagazowania węgla
w miejscu tworzenia się popiołu i żużla panuje
na ogół bardzo wysoka temperatura. Jednocześnie
popiół lub żużel występuje z reguły w stanie sto-
pionym. Substancje mineralne w węglu, głównie
illit i kaolinit jako minerały ilaste, sercyt jako
minerał mikowy, piryty, markasyt, limonit, hema-
tyt i syderyt jako minerały żelaza, ankeryt, kalcyt
i dolomit jako szpaty węglanowe, apatyt jako
minerał fosforowy i kwarc, oprócz tego jeszcze
szereg dalszych, jednak rzadziej znajdujących
tlenków, wodorotlenków i siarczków oraz określone
sole, wykazują zależnie od szybkości rozpalania
i atmosfery różne zachowanie.

Ogólnie podczas ogrzewania zostaje odpędzona
najpierw woda adsorbowana, potem woda kry-
stalizacyjna, woda z grup OH i dwutlenek węgla
z węglanów. W temperaturze powyżej 1500°C za-

chodzi wyraźne przenoszenie pewnych tlenków po-
przez fazę gazową z utworzeniem kompleksów
gazowych, monotlenków albo siarczków, które we
wtórnej reakcji prowadzą do tworzenia się aero-
zolu.

Dotyczy to szczególnie dwutlenku krzemu, tlen-
ku glinu i tlenku żelaza. Oprócz tego minerały
przy wysokich szybkościach ogrzewania rozpadają
się w znacznym stopniu na bezpostaciowe tlenki,
które zostają porwane przez strumień gazu synte-
zowego. Duża część dwutlenku krzemu zostaje
stopiona i tworzy później fazę szklaną.

W warunkach silnie redukujących, przede wszy-
skim w obecności węgla, można zaobserwować
również redukcję tlenków metali do metali. Jako
korzystne obserwuje się występowanie żelaza, lecz
również tworzenie się węgla wapnia, który pow-
staje także pośrednio podczas etapu metalicznego,
albo występowanie żelazokrzemu.

W sposobie według wynalazku połączono w ko-
rzystny sposób i wykorzystano te właściwości
składników mineralnych materiałów bogatych
w węgiel, w szczególności węgla.

Przez to

1. przekształca się chemicznie dużą część żużla
i popiołu i przeprowadza w techniczne pro-
dukty chemiczne,
2. frakcję pylistą wzbogaca się w poszczególne
składniki, np.: Al_2O_3 , które nadają jej dobre
hydrauliczne właściwości spoiwa,
3. ciepło zgazowania otrzymywane na szczególnie
wysokim poziomie temperatury wykorzystuje
się bezpośrednio do reakcji wysokotemperatu-
rowych,
4. utrzymuje się na minimalnym poziomie za-
wartość dwutlenku węgla w gazie syntezowym i
5. dużą część pyłu lotnego wychodzącego poza tym
z reaktora zatrzymuje się w reaktorze i prze-
kształca również za pomocą reakcji chemicznej.

Osiąga się to w ten sposób, że gorący gaz synte-
zowy kieruje się bezpośrednio po jego powstaniu
wprost do zasypu mieszaniny substancji dodatko-
wych. Mieszanina substancji dodatkowych zawiera
środek redukujący, w szczególności węgiel w po-
staci koksu, półkoksu, antracytu, węgiel drzewny
albo koks torfowy w celu redukcji żużla. Przy tym
po większej części na powierzchni warstwy nasy-
powej wydzielają się częściowo ciekłe cząstki
żużla i popiołu lotnego i tworzą na niej błonę po-
wierzchniową.

Wskutek wysokiej temperatury następuje tu
więc reakcja i wytwarza się strefę redukcji. Przy
zużyciu mieszaniny substancji dodatkowych tworzy
się pożądany produkt wtórny. Może to być np. że-
lazokrzem albo węgiel wapnia. Oszacowanie spe-
cyficznych substancji dodatkowych, w odniesieniu
do stosowanej ilości materiału bogatego w węgiel,
może zmieniać się w szerokich granicach.

Korzystnie utrzymuje się ilość reagującego
składnika kluczowego w popiele powyżej stechio-
metrii reakcji przekształcenia dolnej granicy ilości
substancji dodatkowych (porównaj przykład I),
podczas gdy ilość ciepła uwalnianego w czasie auto-
termicznej reakcji zgazowania przedstawia zużycie
energii na reakcję przekształcenia powyżej górnej

granicy ilości substancji dodatkowych (porównaj przykład II).

Szczegółowo wynalazek dotyczy teraz sposobu wytwarzania gazu syntezowego ($\text{CO} + \text{H}_2$) przez autotermiczne zgazowanie mialko rozdrobnionych materiałów bogatych w węgiel za pomocą tlenu, ewentualnie w obecności gazów dodatkowych, który charakteryzuje się tym, że pył węglowy o wielkości cząstek o — 0,1 mm razem z tlenem i ewentualnie gazem dodatkowym wtryskuje się za pomocą dyszy do strefy zgazowania o utrzymywanej w niej temperaturze 2000—2600°C, utworzony zawierający lotny popiół surowy gaz syntezowy z obecną w nim energią termiczną przeprowadza się przez strefę redukcji wypełnioną materiałami wyjściowymi do endotermicznej redukcji karbotermicznej i powiększony o gaz syntezowy powstający podczas redukcji karbotermicznej przeprowadza się przez następną po niej strefę wstępnego ogrzewania wypełnioną tymi samymi materiałami i odciąga się go o temperaturze 300—1500°C do oczyszczania i redukcji, poniżej strefy redukcji pobiera się produkt reakcji redukcji karbotermicznej oraz ze strefy zbiorczej i reakcji końcowej powstający żużel w stanie stopionym.

Sposób według wynalazku może być ponadto scharakteryzowany korzystnie i do wyboru przez to, że

- a) popiół pochodzący z wtryskiwanego pyłu węglowego oraz węgiel użyty do redukcji karbotermicznej stosuje się przynajmniej częściowo jako składniki reakcji przy redukcji karbotermicznej,
- b) surowy gaz syntezowy opuszczający strefę wstępnego ogrzewania uwalnia się od pyłu i popiołu i te substancje stałe przynajmniej częściowo wtryskuje się w obieg ponownie razem ze świeżym pyłem węglowym przez strefę zgazowania do strefy redukcji,
- c) stosuje się substancje wyjściowe do redukcji karbotermicznej o wielkości ziarna 10—20 mm albo 20—40 mm,
- d) strefa redukcji jest w sposób otwarty połączona z boku z co najmniej 2 strefami zgazowania i ku górze ze strefą wstępnego ogrzewania,
- e) strefę wstępnego ogrzewania i strefę redukcji napełnia się koksem, złomem żelaznym i ewentualnie kwarcem, przy czym jako produkt reakcji redukcji karbotermicznej w temperaturze 1300—1800°C otrzymuje się żelazokrzem,
- f) strefę wstępnego ogrzewania i strefę redukcji napełnia się koksem albo kalcynowanym antracytem i wapnem, przy czym jako produkt reakcji redukcji karbotermicznej w temperaturze 1800°C—2300°C otrzymuje się węglík wapnia,
- g) strefę wstępnego ogrzewania i strefę redukcji napełnia się koksem, fosforanem wapnia i kwarcem, przy czym jako produkt reakcji redukcji karbotermicznej w temperaturze 1300—1700°C otrzymuje się fosfor elementarny,
- h) strefę wstępnego ogrzewania i strefę redukcji napełnia się koksem i tlenkową rudą żelaza, przy czym jako produkt reakcji redukcji karbotermicznej w temperaturze 1300—1800°C otrzymuje się żelazo metaliczne,

i) jako gaz dodatkowy stosuje się CO , CO_2 , N_2 , parę wodną albo prowadzony w obiegu gaz syntezowy,

j) w strefie zgazowania stosuje się stechiometryczny nadmiar tlenu w odniesieniu do utleniania do CO ,

k) jeden składnik substancji wyjściowych do redukcji karbotermicznej dozjuje się celowo wzdłuż wewnętrznej ściany strefy ogrzewania wstępnego i strefy redukcji.

Ponadto wynalazek obejmuje również urządzenie (porównaj fig. 1) do przeprowadzania nowego sposobu, które charakteryzuje piec szybowy (6), składający się od góry ku dołowi z wydłużonej komory wstępnego ogrzewania (6c), komory redukcji (6b) i komory redukcji końcowej (6d), które przechodzą jedna w drugą w sposób otwarty, co najmniej dwie leżące naprzeciwko, graniczące z boku z komorą redukcji (6b) i połączone z nią w sposób otwarty, cylindryczne komory zgazowania (6a), do których jest wpuszczone po jednej dyszy (3) do wspólnego doprowadzania pyłu węglowego, tlenu i ewentualnie gazów dodatkowych, doprowadzenie (8) do substancji wyjściowych redukcji karbotermicznej i przewód odlotowy (9, 12) do surowego gazu syntezowego przy głowicy pieca szybowego (6), co najmniej jeden przewód odpływowy (7a, 7b) przy komorze reakcji końcowej (6d) do wypływu stopionego żużla i produktu reakcji w stanie stopionym z redukcji karbotermicznej.

Urządzenie według wynalazku można ponadto scharakteryzować korzystnie i do wyboru przez

- a) zbiorniki pośrednie (1) pyłu węglowego podłączone wstępnie po jednym do każdej dyszy (3), urządzenie odpylające (11) w przewodzie odlotowym (9, 12) do surowego gazu syntezowego i przewody zawracające (13) do wydzielonego pyłu mineralnego z urządzenia odpylającego (11) do poszczególnych zbiorników pośrednich (2),
- b) blachy dzielące (16) umieszczone pionowo i kołście w górnej części pieca szybowego (6) w celu odgraniczenia przestrzeni pierścieniowej (6e) między blachami dzielącymi (16) i ścianą wewnętrzną pieca szybowego (6), oraz przez co najmniej 2 przewody transportujące (15) do doprowadzenia jednego składnika substancji wyjściowych do redukcji karbotermicznej przez przestrzeń pierścieniową (6e) z wykształceniem płaszcza nasypowego w postaci pierścienia, chroniącego ścianę wewnętrzną pieca szybowego (6) (porównaj fig. 2).

Sposób według wynalazku można zrealizować rozmaicie. Za pomocą fig. 1 i 2 rysunku można bliżej wyjaśnić sposób i urządzenie według wynalazku, przy czym materiał bogaty w węgiel, który jest przeznaczony do zgazowania (pył węglowy), jest określany dalej krótko jako węgiel do zgazowania.

Fig. 1. Mialko zmielony i wstępnie wysuszony węgiel do zgazowania (średnica cząsteczek: 90% $\leq \mu\text{m}$) podaje się przez przewody doprowadzające (1) i zasobniki pośrednie (2) do każdego palnika pyłu gazowanego (3), gdzie z tlenem z przewodu (4) i ewentualnie gazem dodatkowym, w szczególności dwutlenkiem węgla, parą wodną, tlenkiem

węgla albo surowym gazem syntezowym, wstrzykuje się go z przewodu (5) do strefy zgazowania (6a) przestrzeni reaktora według wynalazku (pieca szybowego) (6) i zgazowuje autotermicznie. Można przy tym w myśl wynalazku stosować tlen i/albo gaz dodatkowy jako gaz nośny dla węgla do zgazowania. Przestrzeń reaktora (piec szybowy) (6) jest według wynalazku ukształtowany w ten sposób, że ze strefą zgazowania (6a) graniczy bezpośrednio w kierunku osi strefa redukcji (6b), która składa się z warstwy nasypowej każdorazowej mieszaniny substancji dodatkowych.

Korzystne uziarnienie substancji dodatkowych tej mieszaniny wynosi przy tym 10–20 mm albo 20–40 mm. Powyżej warstwy nasypowej jest umieszczona strefa wstępnego ogrzewania (6c), która zawiera również warstwę nasypową mieszaniny substancji dodatkowych, tak że mieszanina substancji dodatkowych pod wpływem siły ciężkości wędruje do dołu odpowiednio do zużycia w strefie redukcji (6b).

Pod strefą redukcji (6b) umieszczona jest strefa zbiorcza i reakcji końcowej (6d), do której ze strefy redukcyjnej (6b) wkrapla się ściekający kroplami stopiony żużel i produkt redukcji. Strefa zbiorcza i reakcji końcowej (6d) jest zaopatrzona w co najmniej jeden zamykający się otwór spustowy, tak że stopiony żużel i stopiony produkt redukcji mogą być odciągane przez przewody (7a) i/albo (7b). Następnie granuluje się albo chłodzi w zbiornikach.

Podczas gdy w strefie zgazowania (6a) ustala się temperaturę za pomocą gazu dodatkowego na około 2000–2600°C, w strefie redukcji (6b) temperatura wynosi 1300–2300°C. Mieszanina substancji dodatkowych zawiera środek redukujący, korzystnie koks, półkoks, antracyt, węgiel drzewny albo koks torfowy i dalsze materiały specyficzne dla pożądanej reakcji. Lotne składniki w środkach redukujących dopuszcza się tylko wtedy, kiedy ich produkty odgazowania albo reakcji (np. węglowodory, smoła) nie przeszkadzają w dalszej przeróbce otrzymanego gazu syntezowego. Ewentualnie takie środki redukujące można najpierw wyprażyć.

Produkty zgazowania powstające w strefie zgazowania (6a) kieruje się przymusowo przez strefę redukcji (6b) i strefę wstępnego ogrzewania (6c), gdzie oddają one zawarte w nich ciepło mieszaninie środków dodatkowych i same uchodzą przy górnej części przestrzeni reakcyjnej mając temperaturę między około 350 i 1500°C.

Zależnie od wymagań dotyczących ilości wytworzonego produktu redukcji i/albo pożądanej temperatury przy wyjściu gazu surowego można dozować odpowiednio pod względem ilości i składu mieszaninę substancji dodatkowych. Minimalna temperatura surowego gazu syntezowego występuje wtedy, kiedy strefa ogrzewania wstępnego jest tak ukształtowana, że powierzchnia zasypu będąca do dyspozycji dla wymiany ciepła jest bardzo duża i zużycie energii przez reakcje redukcji odpowiada uwolnionej energii przez autotermiczną reakcję zgazowania.

W górnej części przestrzeni reakcyjnej przewiduje się odpowiednie urządzenie do wprowadzania

mieszaniny substancji dodatkowych doprowadzanych przez (8), korzystnie w postaci rynny, która jest gazoszczelna, albo zamkniętej gardzieli wsadowej. W przewodzie (9) przy wysokiej temperaturze wylotu surowego gazu syntezowego można przewidzieć kocioł na ciepło odpadowe (10), tak że surowy gaz syntezowy ulega odpyleniu na gorąco (11) i może być odprowadzony przez przewód (12). Pył odciągnięty z odpylania na gorąco (11) można albo ponownie zawrócić przez przewody (13) i pośrednie zasobniki (2) do strefy zgazowania (6a) i strefy redukcji (6b) albo odebrać przez przewód (14) albo prowadzić w określonych stosunkach ilościowych jednocześnie przez (13) i (14). W ten sposób można odciągnąć albo cały popiół resztkowy i substancje balastowe z materiałów wsadowych w postaci żużla przez przewody (7a) lub (7b) albo część z nich jako pył z (11) przez przewód (14). Fig. 2. W dalszym ukształtowaniu sposobu według wynalazku może być przewidziana różnica w stosunku do fig. 1 polegająca na tym, że jeden składnik mieszaniny substancji dodatkowych wprowadza się przez przewód (15) oddzielnie od reszty mieszaniny substancji dodatkowych do przestrzeni reaktora i za pomocą wmontowanych kształtek pomocniczych (16) osiąga się w zasypie rozdział składników w postaci kolumny lub płaszcza cylindrycznego.

Strefę zgazowania można zasilać nadmiarem tlenu, przez co występują wyższe temperatury gazu. Oprócz tego zewnętrzny płaszcz nasypowy (6e) przejmuje funkcję ochronną dla wewnętrznej ścian przestrzeni reaktora. Dane objętościowe w następujących przykładach odnoszą się do stanu normalnego w temperaturze 273 K i przy ciśnieniu 0,1 hPa.

Przykład I. Gaz syntezowy jest potrzebny do wytworzenia 52,5 t/h metanolu. W tym celu trzeba wytworzyć około 121 000 m³/h CO+H₂, co z przekształceniem według wynalazku dwutlenku krzemu w popiele na żelazokrzem o 45% Si powinno się stać przez autotermiczne zgazowanie wstępnie wysuszonego, mialko zmielonego ($\phi = 90\% \leq 90 \mu\text{m}$), nie mytego, surowego mialu węglowego z dodatkiem wstępnie wysuszonego kruszywa 4 z koksu wielkopieczowego ($\phi = 10\text{--}20 \text{ mm}$) i złomu żelaznego (95% Fe).

W tym celu odpowiednio do fig. 1 przetłacza się przez przewód (1) około 60 t/h pyłu z mialu węglowego ($\phi 90\% \leq 90 \mu\text{m}$) do zasobników (2) i stamtąd w palnikach do zgazowania pyłu (3) gazuje się razem z około 39,290 m³/h 99,9% tlenu z przewodu (4). Przez przewód (8) piec szybowy (6) jest zaopatrywany za pomocą zasypu mieszaniny ($\phi = 10\text{--}20 \text{ mm}$) koksu (do redukcji SiO₂) i rozdrobnionego złomu żelaznego, z czego na godzinę zużywa się około 4,17 t 2,08 t/h koksu i 2,09 t/h złomu żelaznego.

Podczas gdy w strefie zgazowania (6a) przy dodatku około 5000 m³/h dwutlenku węgla z przewodu (5) jako gazu dodatkowego tworzy się w temperaturze około 2000–2300°C gaz syntezowy, w strefie redukcji (6b) zachodzi redukcja żużla. Przy tym ulega redukcji zarówno SiO₂ jak też Fe₂O₃ i w temperaturze około 1.600°C tworzy się

żelazokrzem. Otrzymuje się go w stanie stopionym i kroplami przechodzi on przez zasyp w strefie zbiorczej i reakcji końcowej (6d), skąd na godzinę odciąga się około 4,2t żelazokrzemu o 45% Si przez (7a) lub (7b). Gaz syntezowy prowadzi się potem przez zasyp mieszaniny substancji dodatkowych i ogrzewa go w strefie wstępnego ogrzewania (6c) do temperatury około 1500°C. Zatrzymywana jest przy tym część utworzonego popiołu lotnego przez zasyp i ponownie zawrócona do strefy redukcji (6b).

Gaz syntezowy ulatnia się przez przewód (9), kocioł na ciepło odpadowe (10) i urządzenie do odpylania na gorąco (11). Przez przewód (12) odciąga się około 122 100 m³/h wstępnie odpylonego, surowego gazu syntezowego (około 121 000 m³/h CO + H₂) o składzie: około 76–77% objętościowych CO, około 22% objętościowych H₂ i około 1–2% objętościowych N₂, CO₂. Pył oddzielony w (11) zostaje częściowo zawrócony przez (13). Część pyłu pobrana przez (14) zawiera około 57% wagowych Al₂O₃ obok głównie CaO i MgO. Na ilość pyłu zwracanego może wpływać również ilość odciąganego razem żużla z (6d) przez (7a) lub (7b). I tak otrzymuje się ogółem około 4,2 t/h pyłu i żużla.

Przy zwykłym zgazowaniu strumieniowym ilość pyłu i żużla wynosiłaby około 7,9 t/h. Wydajność produkcyjna żużla i popiołu może więc zostać obniżona za pomocą sposobu według wynalazku o około 42% w porównaniu ze stanem techniki. Jednocześnie przez podwyższenie zawartości Al₂O₃ we frakcji pyłu lotnego (przewód 14) wytwarza się produkt hydrauliczny znajdujący zastosowanie jako lepiszcze oraz żelazokrzem o 45% Si jako pożądany, cenny produkt redukcji.

Przykład II. Wytwarzanie żelazokrzemu jest procesem wysokotemperaturowym, który dotąd jest przeprowadzany w piecach elektrotermicznych. Sposób według wynalazku można rozciągnąć również na mieszaninę substancji dodatkowych rozszerzoną o kwarcyt i tym samym zwiększy się ilość żelazokrzemu. W ten sposób można odzyskać przeważającą część ciepła zgazowania w postaci chemicznie związanej energii.

Generator gazu, który dostarcza sposobem według wynalazku surowy gaz syntezowy do eksploatacji instalacji metanolu 1000 t/ato, produkuje na godzinę około 95 800 m³ CO + H₂. Do tego odpowiednio do fig. 1 kieruje się przez przewód (1) i zasobnik (2) 46,73 t/h nie mytego, wstępnie wysuszonego, i mialko zmiełonego ($\phi = 90\% = \leq 90 \mu\text{m}$) surowego pyłu węglowego do palników do zgazowania pyłu (3) i zgazowuje autotermicznie za pomocą około 32 560 m³ tlenu, 99,9%, jednak bez gazu dodatkowego, w temperaturze 2200°C–2600°C. Przez przewód (8) zasila się piec szybowy (6) mieszaniną substancji dodatkowych ($\phi = 10\text{--}20 \text{ mm}$), składającą się z około 5,15 t/h kruszywa 4 koksu wielkokopiecowego (wstępnie wysuszonego), około 7,41 t/h pokruszonego kwarcytu (95%) i około 0,67 t/h złomu żelaznego (w kawałkach, około 95% Fe).

W strefie redukcyjnej (6b) panują warunki takie jak w przykładzie I. Tworzy się tam około 5,89 t/h żelazokrzemu o 75% Si, który w stanie stopionym

spływa do strefy zbiorczej i reakcji końcowej (6d) i stamtąd jest odciągany przez przewód (7a) lub (7b). Gaz syntezowy i uwalniany przez redukcję CO przepływają w (6c) przez zasyp mieszaniny substancji dodatkowych i ochładzają się tam do temperatury około 350–450°C.

Następnie są odciągane przez przewód (9), urządzenie do odpylania (11) i przewód (12) w ilości około 97 050 m³/h wstępnie odpylonego, surowego gazu syntezowego (około 95 800 m³/h CO + H₂) o składzie: około 77% objętościowych CO, około 21% objętościowych H₂ i około 2% objętościowych N₂, CO₂.

Pył lotny, który jak w przykładzie I został znowu wzbogacony w Al₂O₃, można jak w przykładzie I zwracać w zmiennych ilościach przez (13) i (2) do palników do gazowania pyłu (3) lub odbierać przez (14). Razem otrzymuje się około 3,49 t/h pyłu i żużla.

W porównaniu z konwencjonalnym zgazowaniem strumieniowym stanowi to tylko około 52% normalnie otrzymywanej ilości pyłu i żużla. Dodatkowo wytwarza się według wynalazku jeszcze około 5,89 t/h żelazokrzemu z 75% Si jako pożądany, cenny produkt redukcji.

Przykład III. Oprócz żelazokrzemu można również otrzymać jako produkt redukcji sposobem według wynalazku w procesie zgazowania węgla węgiel wapniowy, wytwarzany poza tym w piecach elektrotermicznych.

Jako węgiel do zgazowania stosuje się amerykański węgiel włóknisty, który w stanie surowym zawiera około 11,5% wagowych popiołu i 2,8% wagowych wody. Palna część tego węgla włóknistego zawiera 85,55% wagowych C, 5,23% wagowych H, 6,24% wagowych O, 1,52% wagowych N, 1,46% wagowych S. Zawartość tlenu wapnia w popiele jest dosyć wysoka, wynosi około 50% wagowych. Jako środek redukujący stosuje się kalcynowany antracyt.

Analogicznie do poprzednich przykładów stosuje się 106,91 t/h wstępnie wysuszonego, mialko zmiełonego do 90% drobniejszego od 90 μm pyłu węglowego i poddaje go zgazowaniu w temperaturze 2200°–2600°C z około 70 720 m³/h tlenu 99,9%, tak że w strefie redukcji (6b) procesu według wynalazku z mieszaniny substancji dodatkowych, składającej się z około 48,55 t/h wapna palonego 96% i około 36,06 t/h kalcynowanego antracytu w temperaturze około 2000°C można wytapiać około 60 t/h 80% węgla wapnia, przy czym przez (14) odciąga się około 10,82 t/h pyłu.

Jednocześnie powstaje około 231 000 m³/h wstępnie odpylonego surowego gazu syntezowego, który opuszcza piec szybowy (6) mając temperaturę około 400°C i zawiera około 73–74% objętościowych CO, 24–25% objętościowych H₂ i około 1–3% objętościowych N₂, CO₂. Szczególnie korzystna okazuje się wysoka zawartość zasadowych substancji dodatkowych w mieszaninie, tak że surowy gaz syntezowy jest praktycznie wolny od siarki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania gazu syntezowego przez autotermiczne zgazowanie mialko rozdrobnionych

materiałów bogatych w węgiel za pomocą tlenu, ewentualnie w obecności gazów dodatkowych, **znamienny tym**, że pył węglowy o wielkości cząstek 0—0,1 mm razem z tlenem i ewentualnie gazem dodatkowym wtryskuje się za pomocą dyszy do strefy zgazowania o utrzymywanej w niej temperaturze 2000 do 2600°C, utworzony zawierający lotny popiół surowy gaz syntezowy z obecną w nim energią termiczną przeprowadza się przez strefę redukcji wypełnioną materiałami wyjściowymi dla endotermicznej redukcji karbotermicznej i powiększony o gaz syntezowy powstający podczas redukcji karbotermicznej przeprowadza się przez następną po niej strefę wstępnego ogrzewania wypełnioną tymi samymi substancjami i odciąga się go o temperaturze 300—1500°C w celu oczyszczenia i konwersji, poniżej strefy redukcji pobiera się produkt reakcji redukcji karbotermicznej oraz ze strefy zbiorczej i reakcji końcowej powstały żużel w stanie stopionym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że popiół pochodzący z wtryskiwanego przez dyszę pyłu węglowego oraz z węgla użytego do redukcji karbotermicznej stosuje się przynajmniej częściowo jako składnik reakcji przy redukcji karbotermicznej.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że surowy gaz syntezowy opuszczający strefę wstępnego ogrzewania uwalnia się od pyłu i popiołu i te substancje stałe przynajmniej częściowo wtryskuje się przez dyszę ponownie w obieg razem ze świeżym pyłem węglowym przez strefę gazowania do strefy redukcji.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do redukcji karbotermicznej stosuje się substancje wyjściowe o wielkości ziarna 10—20 mm albo 20—40 m.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się strefę redukcji w sposób otwarty połączoną z boku z co najmniej 2 strefami zgazowania i ku górze ze strefą wstępnego ogrzewania.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strefę wstępnego ogrzewania i strefę redukcji napełnia się koksem, złomem żelaznym i ewentualnie kwarcem, przy czym jako produkt reakcji redukcji karbotermicznej w temperaturze 1300 do 1800°C wytwarza się żelazokrzem.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strefę wstępnego ogrzewania i strefę redukcji napełnia się koksem albo kalcynowanym antracytem i wapnem, przy czym jako produkt reakcji redukcji karbotermicznej w temperaturze 1800 do 2300°C wytwarza się węgiel wapnia.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strefę wstępnego ogrzewania i strefę redukcji napełnia się koksem, fosforanem wapnia i kwarcem, przy czym jako produkt reakcji redukcji karbotermicznej w temperaturze 1300 do 1700°C wytwarza się fosfor elementarny.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strefę wstępnego ogrzewania i strefę redukcji napełnia się koksem i tlenkową rudą żelaza, przy czym jako produkt reakcji redukcji karbotermicznej w temperaturze 1300 do 1800°C wytwarza się żelazo metaliczne.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz dodatkowy stosuje się CO₂, N₂, parę wodną albo prowadzony w obiegu gaz syntezowy.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie zgazowania stosuje się stechiometryczny nadmiar tlenu w odniesieniu do utleniania do CO.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jeden składnik substancji wyjściowych do redukcji karbotermicznej dozuje się celowo wzdłuż wewnętrznej ściany strefy ogrzewania wstępnego i strefy redukcji.

13. Urządzenie do wytwarzania gazu syntezowego, **znamiennie tym**, że zawiera piec szybowy (6), który składa się od góry do dołu z wydłużonej komory wstępnego ogrzewania (6c), komory redukcji (6b) i komory redukcji końcowej (6d), które przechodzą jedna w drugą w sposób otwarty, co najmniej dwie leżące naprzeciwko, graniczące z boku z komorą redukcji (6b) i połączone z nią w sposób otwarty, cylindryczne komory z gazowania (6a), do których jest wpuszczone po jednej dyszy (3) do wspólnego doprowadzania pyłu węglowego, tlenu i ewentualnie gazów dodatkowych, doprowadzenie (8) dla substancji wyjściowych do redukcji karbotermicznej i przewód odlotowy (9, 12) do surowego gazu syntezowego przy głowicy pieca szybowego (6), co najmniej jeden przewód odpływowy (7a, 7b) przy komorze reakcji końcowej (6d) do wypływu stopionego żużla i produktu reakcji w stanie stopionym z redukcji karbotermicznej.

14. Urządzenie według zastrz. 13, **znamiennie tym**, że zawiera po jednym podłączonym wstępnie do każdej dyszy (3) zbiorniku pośrednim (2) do pyłu węglowego i urządzenie odpylające (11) w przewodzie odlotowym (9, 12) do surowego gazu syntezowego i przewody zawracające (13) dla wydzielonego pyłu mineralnego z urządzenia odpylającego (11) do poszczególnych zbiorników pośrednich (2).

15. Urządzenie według zastrz. 13 albo 14, **znamiennie tym**, że zawiera blachy rozdzielające (16), umieszczone pionowo i kłóście w górnej części pieca szybowego (6) do odgraniczenia przestrzeni pierścieniowej (6e) między blachami rozdzielającymi (16) i ścianą wewnętrzną pieca szybowego (6) oraz przez co najmniej 2 przewody transportowe (15) do doprowadzania jednego składnika substancji wyjściowych do redukcji karbotermicznej przez przestrzeń pierścieniową (6e) z utworzeniem płaszcza nasypowego w postaci pierścienia, chroniącego ścianę wewnętrzną pieca szybowego (6).

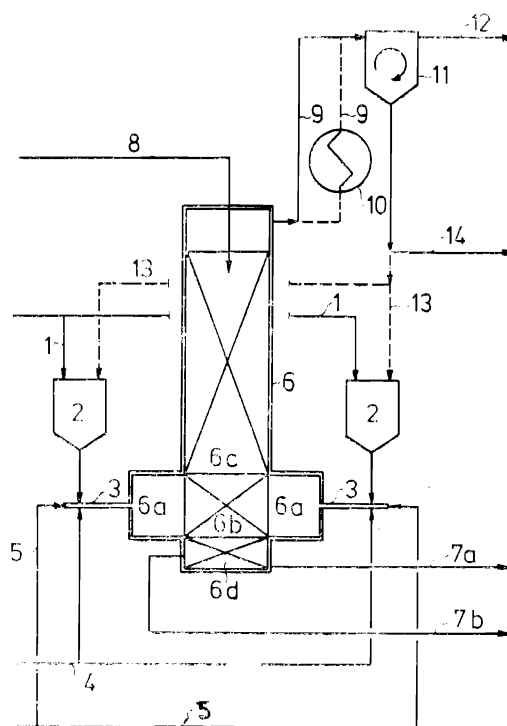


Fig. 1

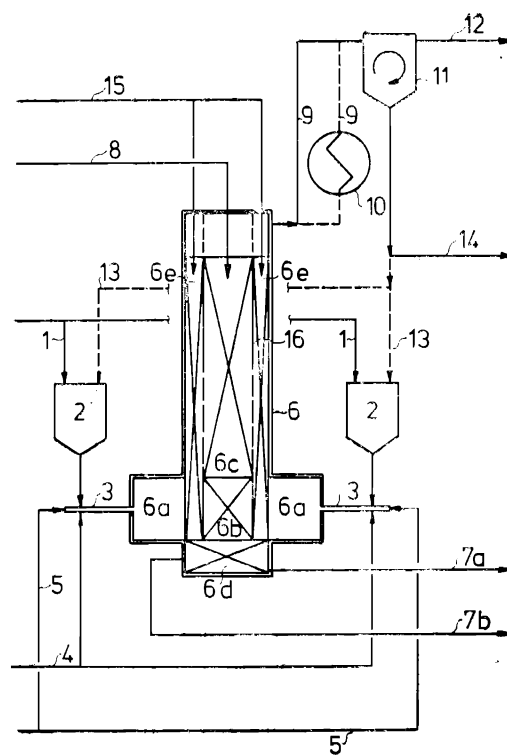


Fig 2