



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

204971
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 22 B 1/248

- (22) Přihlášeno 30 10 72
(21) (PV 7291-72)
(32) (31) (33). Právo přednosti od 01 11 71
(194559) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 15 12 83

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

JOSEPH ROBERT THEODORE, RICHBORO a WORK JOSIAH, HARLINGEN.
(Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby uhlíkatých železonosných pelet

1

Vynález se týká způsobu výroby uhlíkatých železonosných pelet, při kterém se připraví reaktivní kalcinát postupnou katalyzací částic uhlí za přítomnosti kyslíku při teplotě od 121 °C do 230 °C pro nekoksované uhlí popřípadě od 260 °C do 426 °C pro koksované uhlí, při kterém se uvolňuje podstatná část dehtotvorných výparů, zahřeje se nárazově na teplotu od 260 °C do 640 °C pro nekoksované uhlí popřípadě od 426 °C do 640 °C pro koksované uhlí, alespoň v jednom fluidním loži k odstranění v podstatě všech dehtotvorných výparů, uhlí, jež bylo zbaveno látek tvořících dehet, se zahřeje na teplotu od 760 °C do 982 °C ke snížení obsahu prchavých látek pod 5% hmot. při zachování alespoň 1 % hmot. vodíku v reaktivním kalcinátu, takto vyrobený vysoce reaktivní kalcinát se smíchá a peletizuje s 12 až 15 % hmot. bituminózního pojidla a takto vyrobené pelety se vypalují při teplotách od 232 °C do 299 °C po 80 až 180 minut v plynu, který obsahuje 5 až 21 % hmot. kyslíku, pelety se dále zahřívají v redukční atmosféře na teplotu mezi 760 °C až 982 °C po dobu 10 až 180 minut pro koksování pelet, načež se pelety ochlazují.

Mnoho pracovníků v oboru technologie železa se zabývalo problémem přímé výroby železa nebo případně zvýšením výkonu vyso-

2

ké pece při snížení výrobních nákladů. Jedna taková metoda je vytváření pelet kysličníku železa spolu s uhlíkatým materiálem při následném ohřevu tak, aby se kysličník železa redukoval za pomoci uhlíkatého materiálu na železo. Při redukci se používají obecně vysoké teploty, například 1260 °C až 1427 °C. Tímto procesem se získají pelety o vysokém obsahu železa, avšak úspory jsou nevýznamné nebo nejsou žádné ve srovnání s běžnými způsoby výroby železa ve vysokých pecích.

Vyskytl se rovněž návrh peletovat materiál složený z kysličníku železa a uhlíkatého materiálu pro vsázku do vysoké pece k získání železa z plamencových prachů vysoké pece. Takovéto procesy umožňují lepší vazby mezi kysličníkem železa a uhlíkem a tak usnadňují funkci vysoké pece, avšak náklady na peletizaci jsou vyšší, než úspory na provozu vysoké pece, takže takovéto postupy nebyly ve výrobní praxi ve významnějším měřítku zaváděny.

Úkolem vynálezu je tedy vytvořit způsob, který by odstranil výše uvedené nevýhody známého stavu techniky a snížil významně náklady na provoz vysoké pece.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby uhlíkatých železonosných pelet podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že

ke směsi bituminózního pojiva a reaktivního kalcinátu se přidává před peletizací 40 až 50 % hmot. železonožných částic, které během koksování pelet redukuje alespoň na 90 % hmot. kovového železa.

Získané pelety jsou vhodné pro zpracování buď v kupolové peci nebo ve vysoké peci na železo; obsahují přebytek uhlíku k tvorbě části tepla nutného k dosažení teploty, při které dochází k tavení železa v kupolové peci a jsou vhodné pro zpracování ve vysoké peci, kde výrazně snižují výrobní náklady.

Uhlíkaté železonožné pelety, vyrobené způsobem podle tohoto vynálezu se liší od uhlíkatých pelet, obsahujících železo, vyráběných dřívějšími technikami v tom, že sestávají z jemně rozptýlených částíček železa, usazených a rovnoměrně rozdělených v uhlíkaté struktuře, která je totožná vzhledem a reakční schopností na kyslík a kde nelze rozlišit uhlíkatou pevnou složku odvozenou od kalcinátu od uhlíkaté složky odvozené od pojidla; obě uhlíkaté složky reagovaly tak, že nejsou rozpoznatelné pod mikroskopem a reagují stejně na kyslík.

Tento vynález se zakládá na mimořádně vysoké reaktivnosti uhlénoho kalcinátu podle patentu Sp. st. am. 3 140 241 a 3 140 342, které jsou ekvivalentní čs. patentu č. 155 126. Kalcinát je tak reaktivní, že redukuje práškový kysličník železa na železo při teplotě v rozsahu od 871 °C do 982 °C pod aglomerační teplotou vyrobeného železa, takže redukce kysličníku dává železo, které má stejný vztah ke struktuře pelet jako původní práškový kysličník železa. Výsledkem procesu jsou pelety, které jsou pevné a s nimiž je možno mechanicky manipulovat. Kromě toho chemická vazba mezi pojivem a kalcinátem, která přispívá ke zvláštnímu charakteru pelet z něho vyrobených se vážně nenarušuje, takže vícesložkové pelety, stejně jako pelety bez železa, se vypalují bez odrolu a jsou tedy použitelné ke zpracování v kupolových pecích, a ve vysokých pecích, kde mají podstatný vliv na jejich výkon.

Kalcinát, který se používá k výrobě vícesložkových pelet, se získává drcením uhlí, pokud možno nižšího řádu než antracit; jemnost drcení musí odpovídat podmínkám pro fluidizaci. Uhlí lze napřed předsušet nebo sušit při katalyzaci, je-li zahříváno za přítomnosti plynu buď ve fluidním stavu, nebo ve fázi přepravy za přítomnosti kyslíku, který může pocházet z uhlí nebo z plynu, na teplotu alespoň 126 °C, přičemž se uvolní podstatná část dehtových par, po dobu, jež trvá několik vteřin při přepravě, která má průběh 10 až 30 minut ve fluidním loži, kdy vznikají částice, které nejsou v další fázi tavné. Ve fázi karbonizace se katalyzované částice uhlí nárazově zahřívají v jedné nebo několika fluidních komorách na teplotu, při které se tvoří dehet, podle druhu uhlí na 260 °C až 482 °C, a po dostatečně dlouhou dobu, aby byly v podstatě odstraněny všech-

ny dehtotvorné výpary. Uhlí, zpracované při nízké teplotě, zbavené prchavých kondenzovatelných látek, obsahující však ještě nekondenzovatelné prchavé látky, se kalcinuje při vyšší teplotě, aby se snížil obsah prchavých látek na dostatečně nízkou úroveň, takže kalcinát je možno peletovat, aniž by došlo k tvorbě plynu, který by narušil pelety, to je pod 5 % hmot. prchavých látek, výhodně pod 3 % hmot. Zvolí se však doba a teplota k vytvoření uhlí o vhodné charakteristice, které bude reagovat s pojídlem při tvoření pelet; k získání takové reaktivity musí výsledný kalcinát obsahovat alespoň 1 % hmot. vodíku. Totoho výsledku lze dosáhnout kalcinací při teplotě 760 °C až 871 °C po dobu 10 až 30 minut. Vysoce reaktivní kalcinát vyrobený tímto způsobem se potom chladí nereaktivním plynem dříve než se vystaví účinku vzduchu.

Při tvarování koksu se tento kalcinát mísí s bituminózním pojídlem, nejlépe s dehtem, který vzniká provětráváním dehtu, destilovaného z uhlí, ve stádiu karbonizace za použití dostatečného množství pojidla tak, aby částice byly řádně obaleny.

Směs se tvaruje do pelet, které se vystaví působení tepla za přítomnosti plynu obsahujícího kyslík v podílu alespoň 5 až 21 % hmot.; obecně se plyn přivádí při teplotě 204 °C, aby vyvolal exothermickou reakci v peletách, což má zřejmě za následek, že pojídlo reaguje s kalcinátem a zvyšuje teplotu pelet asi na 288 °C. Při kalcinaci asi na 760 stupňů Celsia až 871 °C, která uvolňuje prchavé látky, vznikají pelety, přičemž materiál odvozený od pojidla není rozlišitelný od materiálu vzniklého z částic kalcinátu.

Podstatnou část prášku, obsahujícího železo lze do směsi pro pelety zavést, aniž by došlo k úbytku chemické vazby mezi kalcinátem a pojídlem, když se zpracované pelety spékají při teplotách od 871 °C do 982 °C. Vodíkouhlíková složka pelety pak bude redukovat železonožný prášek na kovové železo. Jelikož teplota železa je hluboko pod bodem tavení, železo se netaví a dokonce ani neslínkuje, takže nedochází k žádnému narušení pelet. Výsledkem je výrobek, který zůstává odolný proti odrolu. Může se použít k výrobě železa v kupolové peci, kde spalování vodíkouhlíkatého materiálu vytváří část tepla potřebného k tavení železa, nebo se může vsadit do vysoké pece a přidat železo stávajícímu výrobku, uvolnit svou vodíkouhlíkatou složku jako zdroj tepla a redukčního činidla železného rudě vsazené do pece.

Surové pelety po výrobě obsahují alespoň 50 % hmot., lépe však alespoň 60 % hmot. vodíkouhlíkatého materiálu z celkové hmotnosti, z toho obsah pojidla 12–25 % hmotnostních a kalcinátu 88 až 75 % hmot.; zbytek je materiál obsahující železo. Materiálem obsahujícím železo může být železná ruda, to je hematit, magnetit nebo jiný kysličník,

popřípadě jiný materiál obsahující železo. Může to být vysokopecní prach, který je směsí kysličníku železa, uhlíkatého materiálu a popela, mohou to být okuje tvořené z většiny kysličníkem železa, může to být dokonce i rozřezaný ocelový šrot, který vždy bývá do té míry zoxidován, že nemůže být přetaven bez potíží v kupolové peci, nebo to může být jakýkoli jemně členěný zdroj železa jako zásadový prach kyslíkové pece. Zdroj kysličníku železa je objemově daleko hmotnější než kalcinátové pojivo, takže objemový poměr kalcinátového pojiva a železonosné látky je vždy daleko vyšší než hmotnostní poměr. Avšak při nejvyšším obsahu materiálu obsahujícího železo, 40 až 50 % hmot., je žádoucí pohybovat se u horní hranice poměru mezi pojidlem a kalcinátem ve směsi surových pelet. Množství pojidla ve směsi bude rovněž záviset na požadované odolnosti.

Surové pelety se zpracovávají tak, že se vystaví působení plynu obsahujícího 5 až 21 procent hmot. kyslíku, nejlépe však nad 15 % hmot. Plyn, který proudí kolem pelet, se zahřívá asi na 204 °C (190 °C až 232 °C); v peletách se vzbuzuje exotermická reakce, která zvyšuje jejich vnitřní teplotu na 232 stupňů Celsia až 299 °C. Za dobu 80 až 180 minut se ve tvrdící peci dokončí proces splnutí kalcinátu a pojidla do jednotlivé hmoty, která uzavírá materiál obsahující železo.

Zpracované pelety se potom kalcinují po 10 až 180 minut, výhodně 10 až 30 minut při teplotě 871 až 982 °C, tj. asi 37,8 °C až 93 °C vyšší, než se používá při koksování. Použití prostředí musí být prosté kysličníku uhlíkatého, který rychle reaguje se surovými peletami, a dále musí obsahovat co nejméně vodní páry; je žádoucí použít neutrálního plamene propanu.

Aby se udržela teplota v rozsahu 871 °C až 982 °C, může být koksovací plyn doplněn částečně nebo zcela nahrazen plynem z koksovací komory, který byl ochlazen a zbaven dehtu a pevných částic, které pocházejí z koksovací komory. Horké pelety se ochlazují průchodem části téhož vyčištěného chladicího plynu ložem horkých pelet. Při mikroskopickém pozorování pelety sestávají z jednolitého uhlíkatého materiálu, ve kterém jsou rozptýleny neroztavené částice železa v podobě, která je stejná jako u původního materiálu, který byl vsazen do původních surových pelet. Nejsou patrný žádné hraniční čáry rozlišující původní kalcinát a původní pojídlo. Částice železa jsou vsazeny do tohoto matečného materiálu. Při okysličení se spaluje uhlíkatý materiál rovnoměrně, jako by šlo o jednosložkovou látku.

Obsah železa v železonosné látce se určuje běžnou metodou, která umožňuje určit celkový obsah železa, podíl železa, které je volné, v kovové podobě, nebo nulové vylance a železo, které je dvojmocné nebo troj-

mocné ve sloučenině. Stejná metoda umožňuje určit volné nebo kovové železo v téže látce. Před smísením, zahříváním a koksováním spolu s výrobou reaktivního koksu může tento celkový obsah železa v železonosné látce být až 85 % hmot., jak bývá v případě rozřezaných automobilových karosérií nebo může být nulový v případě neupravovaných rud. V redukovaném výrobku je množství volného nebo kovového železa ve vztahu k celkovému obsahu železa rovno stupni či procentu redukce. Tento poměr je v peletách vyráběných způsobem podle vynálezu vždy vyšší než 90 %.

Jakost výsledných pelet se v praxi měří dvěma specifickými charakteristikami. Prvním měřítkem je odolnost proti drcení neboli „držitelnost“, která je vymezena silou, potřebnou k rozdrčení nebo zborcení formy vzorku, přičemž se síla vyvozuje mezi dvěma souběžně uloženými deskami hydraulického nebo mechanického zařízení, které je určeno k vyvíjení síly. V případě pelet obecného tvaru se toto číslo vyjadřuje jako celková síla a tato je specifická k rozměrům a tvaru zkoušených pelet. V případě pravidelných válců o průřezu 6,5 cm² mezi souběžnými základnami se síla potřebná k rozdrčení vyjadřuje v jednotce síly na 6,5 cm².

Druhým měřítkem je sklon ke tvorbě vnitřního prachu. Při této zkoušce se čtyři pelety uzavrou do nízké sklenice o objemu 0,480 dm³ nebo 0,960 dm³ se šroubovým uzávěrem a sklenicí se třepe. Používá se k tomu třesacího zařízení, například běžného třesacího pístového stroje. Toto zařízení bylo při zkoušce nastaveno na největší amplitudu. Při této zkoušce se za prach považují suché jemné částičky, které projdou sítem se 325 oky na 25,4 mm. Jakmile skončí doba třesení, sklenice se vyjme ze zkušebního přípravku a otevře se. Prach, který se zvedne, klasifikuje látku jako „prašnou“, „mírně prašnou“ nebo „nedráždicí sliznici nosu a hrdla“. Tato prachová charakteristika se rovněž měří známým způsobem.

Jakost těchto reaktivních tvarovaných vzorků, které byly vyrobeny z reaktivního kalcinátu, bituminózního pojidla a látek obsahujících železo, jak byly měřeny těmito zkouškami, ukázala, že jsou odolnější o 1324 N ve zkoušce na drcení a mají prašnost na úrovni jedné třetiny ve srovnání s kontrolními vzorky, které byly vyrobeny bez přídavku látek obsahujících železo.

Vynález je dále vysvětlen na následujících příkladech.

Příklad I

160 g kysličníku železitého Fe₂O₃ bylo smícháno se 160 g kalcinátu vyrobeného z nízkobituminózního uhlí o vysokém obsahu kyslíku a se 40 g pojidla vyrobeného tak, že byl provětráván dehet při výrobě kalcinátu na bod měknutí 66 °C a částí materiálu byly stlačovány do formy v průměru 2,8 cm na

laboratorním lisu při tlaku 135 MPa tak, že vznikaly tvarované válce o průměru 2,8 cm a výšce 1,9 cm. Tyto vzorky byly zahřívány v peci s cirkulačním vzduchem při teplotě 232 °C po dobu 120 minut. Takto zpracované válečky byly vypáleny v muflové peci v neoxidačním prostředí z prchavých uhelných látek a dusíku při teplotě 954 °C po dobu 30 minut. Po zchladnutí tyto válečky nezanechávaly stopy při dotyku a byly v podstatě bezprašné po protřepání. Analýza tohoto materiálu ukázala konverzi 92 % hmot. kyslíku ve volné železo.

Příklad II

Směs 20 g řezaného šrotu z automobilového šrotiště byla přidána ke směsi surových pelet sestávajících z 87 g kalcinátu bituminózního uhlí a ke 13 g pojidla vyrobeného z

téhož zdroje provětráváním na bod měknutí 66 °C. Šrot z karoserií byl silně zoxidován a měl průměrnou délku 1,25 cm. Tato směs byla vytvarována do válečků o průměru 2,8 centimetrů a výšce 1,9 cm. Při formování bylo řezané železo rozdrveno na prášek a navlhčeno. Vzorek válečků byl rozpuštěn v toluenu, byl vymyt kalcinát a pojídlo. Zbytek se lehce oddělil silným magnetem a byl analyzován na volné a vázané či celkové železo metodami popsanými výše. Zbytek válečků byl zahříván za přístupu vzduchu při teplotě 232 °C po dobu 120 minut. Tyto zahřáté vzorky byly dále zahřívány na teplotu 927 °C po dobu 30 minut v prostředí sestávajícím z dusíku a prchavých látek z uhlí. Osm takových vypálených válečků bylo rozdrveno jak uvedeno výše. Průměrný drticí tlak byl 29,2 MPa. Analýzy na železo před a po úniku prchavých látek ukázaly tyto vztahy:

	Surové válečky před pálením	Vypálené válečky
Volné železo	30 % hmot.	95,0 % hmot.
Železo celkem	75 % hmot.	99,0 % hmot.
Konverze — poměr volného železa k celkovému	40 %	95,9 %

Zoxidovaný automobilový šrot použitý v tomto případě je materiálem, který lze velmi obtížně zužitkovat známými technikami; způsob podle tohoto vynálezu představuje velmi ekonomický způsob využití tohoto materiálu, který je jinak především odpadovým materiálem.

Příklad III

Směs 15,3 kg kalcinátu vyrobeného z bituminózního uhlí a 2,7 kg zoxidovaného pojícího dehtu vyrobeného spolu s tímto kalcinátem a 4,5 kg okují, rozdrčených pro průchod otvorem o průměru 0,3 cm byla zís-

kána v kolovém mlýnu a homogenizátoru u peletačního lisu o průměru válců 25 cm. Surové pelety byly lisovány celkovou silou 441 300 N. Tyto pelety byly zahřívány za přístupu vzduchu v pohyblivé košové peci široké 30 cm při teplotě plynů 232 °C po dobu 120 minut. Byly vypalovány ve svislé šachtové peci o vnitřním průměru 22,5 cm a výšce 270 cm při teplotě 889 °C za použití spalného plynu s dusíkem bez přítomnosti kyslíku. Zahřáté pelety se zdržely 30 minut průchodem pece při teplotě 889 °C.

Analýzy těchto vzorků po vypálení jsou tyto:

	s přidávanými okujemi	Kontrolní
Drticí síla	4589,5 N celková síla	2647,8 N celková síla
Index prašnosti	3,0 % hmot.	7,9 % hmot.
Obsah pojidla	13,1 % hmot.	13,1 % hmot.
Přídavek okují	20 % hmot.	0,0 % hmot.
Volné železo*)		
kovové, ve formě prvku atd.	92 % hmot.	—
Celkové železo (ve sloučeninách)	99 % hmot.	—
Konverzní poměr — volné železo k celkovému	93 %	
Rozměr pelet	3,3×1×2,2 cm	3,3×2,5×2,2 cm

*) Odrolky pelet byly rozmělněny a železo bylo odděleno silným magnetem. Magnetický materiál byl analyzován metodami popsanými výše na „volné železo“ a „celkové železo“.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby uhlíkatých železonosných pelet, při kterém se připraví reaktivní kalcinát postupnou katalyzací částic uhlí za přítomnosti kyslíku při teplotě od 121 °C do 260 °C pro nekoksované uhlí popřípadě od 260 °C do 426 °C pro koksované uhlí, při které se uvolňuje podstatná část dehtotvorných výparů, zahřeje se nárazově na teplotu od 260 °C do 640 °C pro nekoksované uhlí popřípadě od 426 °C do 640 °C pro koksované uhlí, alespoň v jednom fluidním loži k odstranění v podstatě všech dehtotvorných výparů, uhlí, jež bylo zbaveno látek tvořících dehet, se zahřeje na teplotu od 760 °C do 982 °C ke snížení obsahu prchavých látek pod 5 % hmot. při zachování alespoň 1 %

hmot. vodíku v reaktivním kalcinátu, takto vyrobený vysoce reaktivní kalcinát se smíchá a peletizuje s 12 až 15 % hmot. bituminózního pojidla a takto vyrobené pelety se vypalují při teplotách od 232 °C do 299 °C po 80 až 180 minut v plynu, který obsahuje 5 až 21 % hmot. kyslíku, pelety se dále zahřívají v redukční atmosféře na teplotu mezi 760 stupni Celsia a 982 °C po dobu 10 až 180 minut pro koksování pelet, načež se pelety ochlazují, vyznačený tím, že ke směsi bituminózního pojiva a reaktivního kalcinátu se přidává před peletizací 40 až 50% hmot. železonosných částic, které během koksování pelet se redukuji alespoň na 90 % hmot. kovového železa.