



(19)

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1933/96
(22) Anmeldetag: 6.11.1996
(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1999
(45) Ausgabetag: 25. 4.2000

(51) Int. Cl.⁷: **C21B 13/14**

(30) Priorität:

(73) Patentinhaber:

VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU
GMBH
A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(56) Entgegenhaltungen:
US 4053301A US 5437708A
WO 96/00302A1 WO 96/00304A1

(72) Erfinder:

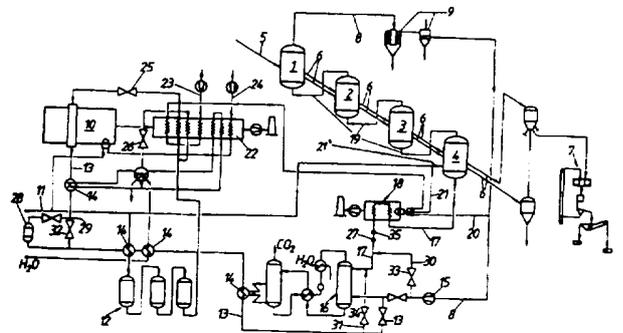
REIDETSCHLÄGER JOHANN DIPL.ING.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).
ZELLER SIEGFRIED DIPL.ING.
LEONDING, OBERÖSTERREICH (AT).
WALLNER FELIX DIPL.ING. DR.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).
WHIPP ROY HUBERT JUN.
WINDERMERE (US).

(54) VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON EISENSCHWAMM DURCH DIREKTREDUKTION VON EISENOXIDHÄLTIGEM MATERIAL

(57) Bei einem Verfahren zum Herstellen von Eisenschwamm durch Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material wird Synthesegas mit bei der Direktreduktion des eisenoxidhaltigen Materials entstehendem Topgas vermischt und als CO- und H₂-haltiges Reduktionsgas zur Direktreduktion und zur Erhitzung des eisenoxidhaltigen Materials auf eine Reduktionstemperatur verwendet.

Um auf wirtschaftliche Weise bei der Herstellung von Stahl Energie einsparen zu können, insbesondere beim Frischprozeß, wird beim Direktreduzieren wie folgt vorgegangen:

- zusätzlich zum Reduktionsgas wird für die Reduktion ein kohlenstoffhaltiges Gas, wie Erdgas, oder ein Gas mit höheren Kohlenwasserstoffen, eingesetzt
- das eisenoxidhaltige Material wird über eine bestimmte Zeitdauer, die über die zur Fertigreduktion erforderliche Zeit hinausgeht, dem Reduktionsgas und dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt, und
- es wird ein CO/CO₂-Verhältnis zwischen 2 und 5 im Reduktionsgas eingestellt, vorzugsweise ein Verhältnis über 2,5.



AT 406 382 B

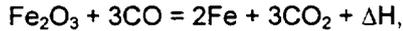
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Eisenschwamm durch Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material, wobei Synthesegas, vorzugsweise reformiertes Erdgas, mit bei der Direktreduktion des eisenoxidhaltigen Materials entstehendem Topgas vermischt und als CO- und H₂-haltiges Reduktionsgas zur Direktreduktion und zur Erhitzung des eisenoxidhaltigen Materials auf eine Reduktionstemperatur verwendet wird.

Ein Verfahren dieser Art ist beispielsweise aus der US-2,752,234 A, der US 5,082,251 A und der EP- 0 571 358 A1 der WO-96/00304 A1 und der DE-24 05 898 B2 bekannt.

Aus der EP-571 358 A1 ist es bekannt, die Reduktion von Feinerz nicht ausschließlich über die stark endotherme Reaktion mit H₂ gemäß



sondern zusätzlich über die Reaktion mit CO, gemäß



die exotherm ist, durchzuführen. Hierdurch gelingt es, die Betriebskosten, insbesondere die Energiekosten, beträchtlich zu senken.

Durch Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material gemäß diesem Stand der Technik hergestellter Eisenschwamm weist in der Regel einen Kohlenstoffgehalt in der Höhe zwischen 1 und 1,5 % auf. Für die Weiterverarbeitung des Eisenschwammes ist jedoch ein erhöhter Kohlenstoffgehalt von Vorteil, um beim Einschmelzen des Eisenschwammes und beim anschließenden Frischprozeß Energie einsparen zu können, ohne daß eine separate Kohlenstoffzugabe (Aufkohlung) erforderlich ist.

Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren gemäß der eingangs beschriebenen Art dahingehend zu modifizieren, daß der Eisenschwamm einen erhöhten Kohlenstoffgehalt, vorzugsweise in der Größenordnung zwischen 2 und 4 %, insbesondere über 2,5 %, aufweist. Dies soll jedoch nur mit einem geringfügig, wenn überhaupt höheren Energieaufwand ermöglicht sein, so daß gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Eisenschwamm nur geringe Zusatzkosten anfallen und die sich beim Frischprozeß einstellende Energieeinsparung nicht kompensiert wird, sondern sich möglichst vollständig auf die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens für Stahl bzw. Stahlvormaterial auswirkt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Kombination folgender Merkmale gelöst:

- zusätzlich zum Reduktionsgas wird für die Reduktion ein kohlenstoffhaltiges Gas, wie Erdgas, oder ein Gas mit höheren Kohlenwasserstoffen, eingesetzt
- das eisenoxidhaltige Material wird über eine bestimmte Zeitdauer, die über die zur Fertigreduktion erforderliche Zeit hinausgeht, dem Reduktionsgas und dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt, und
- es wird ein CO/CO₂- Verhältnis zwischen 2 und 5 im Reduktionsgas eingestellt, vorzugsweise ein Verhältnis über 2,5.

Aus der WO-96/00304 A1 ist es bekannt, „metal dusting“ zu vermindern bzw. zu verhindern, indem ein bestimmtes CO/CO₂-Verhältnis eingestellt wird, und zwar in einem Bereich zwischen 1 und 3, wobei jedoch ein Bereich zwischen 1,5 und 2 angestrebt wird, was für sich zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe nichts beiträgt.

Die Herstellung von Eisenschwamm mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 0,5 und 2,5 % ist aus der WO-93/14228 A1 bereits bekannt, u.zw. werden bei diesem bekannten Verfahren kleine Mengen von Erdgas zur Kohlenstoffeinstellung herangezogen, wobei das Erdgas direkt in einen Wirbelschichtreaktor eingebracht wird. Alleine diese Maßnahme ist jedoch wenig effizient, da ein gänzlicher Zerfall des Erdgases bei den bei der Direktreduktion vorgesehenen Reduktionstemperaturen nicht gesichert ist.

Aus der US- 5,137,566 A1 ist es bekannt, hochkonzentriertes Eisenkarbid aus Eisenerz mit Hilfe von Reduktionsgas und Aufkohlungsgas herzustellen, wobei infolge der Zeitabhängigkeit der Eisenkarbidbildung eine höhere Verweilzeit für die Umsetzung angestrebt wird. Alleine die Erhöhung der Verweilzeit des eisenoxidhaltigen Materials bei einer Direktreduktion bedingt einen beträchtlichen Produktionsrückgang, d.h. einen wesentlich verringerten Ausstoß an reduziertem Material pro Zeiteinheit. Dieses Verfahren ist daher relativ aufwendig und das so hergestellte Eisenkarbid wird dementsprechend nur als Zusatz für die Stahlherstellung eingesetzt, wogegen erfindungsgemäß als Aufgabe gestellt ist, daß der gesamte für die Stahlherstellung eingesetzte Eisenschwamm einen erhöhten Kohlenstoffgehalt aufweist, d.h. dieser so hergestellte Eisenschwamm mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt wird nicht nur als Zusatz für die Stahlherstellung verwendet, sondern bildet selbst den Basisstoff hierzu.

Ein Verfahren dieser Art ist auch aus der US- 5,437,708 A bekannt. Hierbei wird Eisenkarbid mit Hilfe eines Reduktionsgases in einem Direktreduktionsschachtofen hergestellt. Nachteilig ist bei diesem Verfahren ebenfalls die hohe Verweilzeit des eisenoxidhaltigen Materials im Reduktionsreaktor. Die Verweilzeit liegt in einem Bereich von 9 bis 15 Stunden, was - wie bereits
 5 oben dargelegt - zu einem beträchtlichen Produktionsrückgang führt.

Aus der US- Re-32,247 A ist es bekannt, eisenoxidhaltiges Material in einer ersten Stufe zu Eisenkarbid umzusetzen und in einer zweiten Stufe direkt aus dem Eisenkarbid Stahl zu erzeugen. Bei diesem bekannten Verfahren wird ein wasserstoffhaltiges Reduktionsgas für die Reduktion und ein kohlenstoffhaltiges Material zur Bildung von Eisenkarbid eingesetzt. Nachteilig ist hierbei die
 10 vollständige Umsetzung des Eisens zu Eisenkarbid, da dies ebenfalls mit einem hohen Energieaufwand (hoher Verbrauch an kohlenstoffhaltigem Material bei der Direktreduktion) verbunden ist.

Erfindungsgemäß werden neben dem Reduktionsgas als zusätzliches kohlenstoffhaltiges Gas Kohlenwasserstoffe ab C_3H_8 eingesetzt, was den Vorteil aufweist, daß solche Kohlenwasserstoffe
 15 auch bei relativ niedrigen Temperaturen leicht zerfallen und daher für die Bildung eines erhöhten Kohlenstoffgehaltes voll wirksam sind. Es genügen erfindungsgemäß geringe Mengen solcher zusätzlich zum Reduktionsgas vorgesehener Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt, indem die Direktreduktion in zwei oder mehreren hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren durchgeführt wird und das Erdgas bzw. die höheren Kohlenwasserstoffe in den in Flußrichtung des eisenoxidhaltigen
 20 Materials letzten Wirbelschichtreaktor eingeleitet werden und diesen sowie nachfolgend die anderen Wirbelschichtreaktoren im Gegenstrom zum eisenoxidhaltigen Material durchströmen. Hierdurch ergibt sich eine besonders hohe Effizienz der in Kombination durchzuführenden Maßnahmen, so daß trotz der erhöhten Zeitdauer, die das eisenoxidhaltige Material dem
 25 Reduktionsgas ausgesetzt wird, kaum ein Produktionsrückgang gegeben ist.

Die erhöhte Zeitdauer für die Direktreduktion des eisenoxidhaltigen Materials kann gemäß einer bevorzugten Variante dadurch verwirklicht werden, daß die Direktreduktion in mindestens einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt wird, wobei die Betthöhe der Wirbelschicht höher
 30 eingestellt ist als die Betthöhe, die mindestens erforderlich ist, um eine Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials zu erzielen, so daß das zu reduzierende Material über die Zeit, die zum Fertigreduzieren erforderlich ist, hinausgehend dem Reduktionsgas und dem zusätzlich
 zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt ist, oder auch dadurch bewirkt werden, daß die Durchsatzleistung bei der Direktreduktion gegenüber der zur Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen
 Materials notwendigen Höchst- Durchsatzleistung reduziert ist.

Eine weitere vorteilhafte Maßnahme für das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit einer spezifischen Gasmenge an Reduktionsgas, die gegenüber der für die Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials notwendigen spezifischen
 35 Mindest-Gasmenge erhöht ist, durchgeführt wird.

Ein wesentlicher Verfahrensschritt zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes des Eisenschwammes besteht darin, daß das CO/CO_2 -Verhältnis durch eine Einstellung der Fahrweise eines der Herstellung des Synthesegases aus Erdgas durch Reformieren dienenden Reformers
 40 durchgeführt wird, indem das Dampf-Erdgas-Verhältnis bei der Speisung des Reformers variiert wird, wobei zweckmäßig das Dampf-Erdgas-Verhältnis im Bereich von 3 bis 4,5, insbesondere auf einen Wert von etwa 3,5, eingestellt wird.

Vorzugsweise erfolgt die Einstellung des CO/CO_2 -Verhältnisses dadurch, daß ein Teilvolumen des reformierten Gases, das in einem Reformier aus Dampf und Erdgas hergestellt und anschließend einer CO-Konvertierung zur Erhöhung des H_2 -Gehaltes zugeführt wird, direkt, d.h.
 45 ohne der CO-Konvertierung unterzogen zu werden, dem Topgas zugemischt wird, wobei die Menge des direkt zugemischten reformierten Gases variabel ist.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das reformierte Gas als auch das Topgas vor der Verwendung als Reduktionsgas einer CO_2 Eliminierung, vorzugsweise einer CO_2 -Wäsche, unterzogen werden und daß das Einstellen des
 50 CO/CO_2 -Verhältnisses dadurch erfolgt, daß zumindest ein Teilvolumen des reformierten Gases unter Umgehung der CO_2 -Eliminierung dem Reduktionsgas direkt zugemischt wird.

Die Einstellung des CO/CO_2 -Verhältnisses kann auch dadurch erfolgen, daß sowohl das reformierte Gas als auch das Topgas einer CO_2 -Eliminierung, vorzugsweise einer CO_2 -Wäsche, unterzogen werden, wobei die Einstellung des CO/CO_2 -Verhältnisses dadurch erfolgt, daß
 55 zumindest ein Teilvolumen des Topgases unter Umgehung der CO_2 -Eliminierung dem

Reduktionsgas direkt zugemischt wird. Es kann auch der Eliminierungsgrad für CO_2 variiert werden, u.zw. dahingehend, daß ein Teil des CO_2 im zu reinigenden Gas verbleibt.

Vorzugsweise wird die Verweilzeit des eisenoxidhaltigen Materials auf 40 bis 80 min, vorzugsweise 40 bis 60 min, erstreckt.

5 Zur Einstellung eines bestimmten Kohlenstoffgehaltes im Eisenschwamm kann vorzugsweise auch der H_2S -Gehalt im Reduktionsgas dienen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nachstehend anhand der Zeichnung, die ein Verfahrensschema nach einer bevorzugten Ausführungsform zeigt, näher erläutert.

10 Eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist vier in Serie hintereinander geschaltete Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 auf, wobei eisenoxidhaltiges Material, wie Feinerz, über eine Erzzuleitung 5 dem ersten Wirbelschichtreaktor 1, in dem die Aufheizung auf Reduktionstemperatur (bzw. eine Vorreduktion) stattfindet, zugeleitet und anschließend von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor über Förderleitungen 6 geleitet wird. Das fertig reduzierte Material (Eisenschwamm) wird in einer Brikettieranlage 7 heißbrikettiert.

15 Erforderlichenfalls wird das reduzierte Eisen während der Brikettierung vor einer Reoxidation durch ein nicht dargestelltes Inertgas-System geschützt.

Vor Einleitung des Feinerzes in den ersten Wirbelschichtreaktor 1 wird es einer Erzworbereitung, wie einer Trocknung und einem Sieben, unterzogen, die nicht näher dargestellt ist.

20 Reduktionsgas wird im Gegenstrom zum Erzdurchfluß von Wirbelschichtreaktor 4 zu Wirbelschichtreaktor 3 bis 1 geführt und als Topgas über eine Topgas-Ableitung 8 aus dem in Gasströmungsrichtung letzten Wirbelschichtreaktor 1 abgeleitet und in einem Naßwäscher 9 gekühlt und gewaschen.

25 Die Herstellung des Reduktionsgases erfolgt durch Reformieren von über die Leitung 11 zugeführtem und in einer Entschwefelungsanlage 12 entschwefeltem Erdgas in einem Reformer 10. Das aus Erdgas und Dampf gebildete, den Reformer 10 verlassende Gas besteht im wesentlichen aus H_2 , CO , CH_4 , H_2O und CO_2 . Dieses reformierte Erdgas wird über die Reformgasleitung 13 mehreren Wärmetauschern 14 zugeleitet, in denen es auf 80 bis 150°C abgekühlt wird, wodurch Wasser aus dem Gas auskondensiert wird.

30 Die Reformgasleitung 13 mündet in die Topgas-Ableitung 8, nachdem das Topgas mittels eines Kompressors 15 verdichtet wurde. Das sich so bildende Mischgas wird durch einen CO_2 -Wäscher 16 hindurchgeschickt und von CO_2 sowie dabei auch von H_2S befreit. Anstelle des CO_2 -Wäschers kann auch eine andere CO_2 -Entfernungsanlage, beispielsweise eine Druckwechsel-Adsorptionsanlage, vorgesehen sein. Das Mischgas steht nunmehr als Reduktionsgas zur Verfügung.

35 Dieses Reduktionsgas wird über eine Reduktionsgaszuleitung 17 in einem dem CO_2 -Wäscher 16 nachgeordneten Gaserhitzer 18 auf eine Reduktionsgastemperatur von etwa 800°C erhitzt und dem in Gasdurchflußrichtung ersten Wirbelschichtreaktor 4 zugeführt, wo es mit den Feinerzen zur Erzeugung von direktreduziertem Eisen reagiert. Die Wirbelschichtreaktoren 4 bis 1 sind in Serie geschaltet; das Reduktionsgas gelangt über die Verbindungsleitungen 19 von

40 Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor, u.zw. im Gegenstrom zum eisenoxidhaltigen Material.

Ein Teil des Topgases wird aus dem Gas-Kreislauf 8,17, 19 ausgeschleust, um eine Anreicherung von Inertgasen, wie N_2 , zu vermeiden. Das ausgeschleuste Topgas wird über eine Zweigleitung 20 dem Gaserhitzer 18 zur Erwärmung des Reduktionsgases zugeführt und dort

45 verbrannt. Eventuell fehlende Energie wird durch Erdgas, welches über die Zuleitung 21 zugeführt wird, ergänzt.

Die fühlbare Wärme des aus dem Reformer 10 austretenden reformierten Erdgases sowie der Reformerrauchgase wird in einem Rekuperator 22 genutzt, um das Erdgas nach Durchlauf durch die Entschwefelungsanlage 12 vorzuwärmen, den für die Reformierung benötigten Dampf zu erzeugen sowie die dem Gaserhitzer 18 über die Leitung 23 zugeführte Verbrennungsluft sowie

50 gegebenenfalls auch das Reduktionsgas vorzuwärmen. Die dem Reformer 10 über die Leitung 24 zugeführte Verbrennungsluft wird ebenfalls vorgewärmt.

Zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Eisenschwamm wird als eine der wichtigsten Maßnahmen ein bestimmtes CO/CO_2 -Verhältnis eingestellt, u.zw. in einem Bereich zwischen 2 und

55 5, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 2 und 3. Erfindungsgemäß wird dies nach einer ersten Variante dadurch erreicht, daß das Dampf/Erdgas-Verhältnis der Speisung des Reformers 10 variiert wird, wobei das Dampf/Erdgas-Verhältnis vorzugsweise auf einen in einem Bereich zwischen 3 bis 4,5 liegenden Wert, insbesondere auf einen Wert von 3,5 eingestellt wird. Die

hierzu dienenden Stellventile bzw. Regelventile sind mit 25 und 26 bezeichnet und von einer das CO/CO₂-Verhältnis des Reduktionsgases messenden Messstation 27 Steuer- bzw. regelbar.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, wird das reformierte Gas, bevor es der CO₂-Wäsche bei 16 zugeleitet wird, zur Erhöhung des H₂-Gehaltes einem CO-Konverter 28 zumindest mit einem Teilvolumen zugeführt. Das restliche Teilvolumen des reformierten Gases wird direkt dem Topgas zugemischt, indem es über eine Bypass-Leitung 29 den CO-Konverter 28 überbrückt. Hierdurch gelingt es, den CO-Gehalt auf einen gewünschten Wert einzustellen, so daß auch durch diese Verfahrensmaßnahme das gewünschte CO/CO₂-Verhältnis zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes eingestellt werden kann.

Die Einstellung eines bestimmten CO/CO₂-Verhältnisses kann weiters dadurch erfolgen, daß ein Teilvolumen des Topgases über eine den CO₂-Wäscher 16 umgehende Bypass-Leitung 30 direkt in die Reduktionsgaszuleitung 17 eingeleitet wird. Weiters kann auch ein Teilvolumen des reformierten Gases über eine den CO₂-Wäscher 16 überbrückende Bypass-Leitung 31 der Reduktionsgaszuleitung 17 direkt zugeführt werden, welche Bypass-Leitung 31 dann von der Reformgasleitung 13 ausgeht.

Sämtliche Bypass-Leitungen 29, 30, 31 sind mit Stell- bzw. Regelventilen 32, 33, 34 ausgestattet, die aufgrund einer Messung des CO/CO₂-Verhältnisses des Reduktionsgases mittels der Meßstation 27 eingestellt bzw. geregelt werden.

Das gewünschte CO/CO₂-Verhältnis im Reduktionsgas kann auch dadurch eingestellt werden, daß zwar das gesamte Topgas und das gesamte reformierte Gas durch den CO₂-Wäscher 16 hindurchgeleitet werden, dieser jedoch auf einen Auswaschungsgrad eingestellt wird, bei dem ein Teil des CO₂ (und damit auch ein Teil des H₂S) im aus dem CO₂-Wäscher 16 austretenden Gas verbleibt. Dies hat den Vorteil, daß keine Nebeneinrichtungen, wie Bypass-Leitungen 29, 30, 31 mit Ventilen 32, 33, 34, vorgesehen werden müssen, bedingt allerdings, daß die gesamte Gasmenge, also das gesamte Topgas und das gesamte reformierte Gas, durch den CO₂-Wäscher 16 hindurchgeleitet werden müssen, so daß dieser auf diese Menge bemessen sein muß.

Das den Wirbelschichtreaktor 1 verlassende Topgas weist - in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt des Erzes - einen H₂S-Gehalt von 40 bis 140 ppmV auf. Das H₂S-Gas bildet sich während der Erhitzung des Feinerzes auf Reduktionstemperatur bzw. während der Vorreduktion des Feinerzes.

Da ein erhöhter H₂S-Gehalt im Reduktionsgas ebenfalls zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes des Eisenschwammes beiträgt, ist es besonders vorteilhaft, wenn H₂S nicht mehr zur Gänze mittels des CO₂-Wäschers aus dem Topgas ausgewaschen wird, sondern dafür Sorge getragen wird, daß der für das Reduktionsgas gewünschte Prozentsatz von H₂S aus dem Topgas dem Reduktionsgas zugeführt wird. Dies kann im vorliegenden Fall mittels der den CO₂-Wäscher 16 umgehenden Bypass-Leitung 30 verwirklicht werden, die über das Stell- bzw. Regelventil 33 von der Topgasableitung 8 ausgeht und in die Reduktionsgaszuleitung 17 mündet. Das Regelventil 33 ist derart einstellbar, daß ein H₂S-Gehalt in der Größe von 20 bis 40 ppmV, vorzugsweise in der Größe von etwa 25 ppmV, im Reduktionsgas vorhanden ist. Das Regelventil wird in diesem Fall vorzugsweise über eine H₂S-Meßeinrichtung 35 aktiviert.

Die oben beschriebenen Maßnahmen zur Einstellung des gewünschten CO/CO₂-Verhältnisses im Reduktionsgas können einzeln oder auch zu mehreren sowie auch alle gemeinsam ergriffen werden, so daß die für die jeweiligen Betriebsverhältnisse und in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Erzes etc. günstigste Verfahrensvariante gewählt werden kann.

Die Einstellung des CO/CO₂-Verhältnisses wird erfindungsgemäß mit der zusätzlichen Einleitung eines kohlenstoffhaltigen Gases, wie Erdgas, oder besser Kohlenwasserstoffe ab C₃H₈ zusätzlich zum Reduktionsgas in die Wirbelschichtreaktoren sowie mit einer Erhöhung der Zeitdauer, die das eisenoxidhaltige Material bei der Direktreduktion dem Reduktionsgas ausgesetzt ist, kombiniert angewendet.

Das zusätzlich zugeführte kohlenstoffhaltige Gas kann dem Reduktionsgas vor Einleitung in den in Flußrichtung des eisenoxidhaltigen Materials letztangeordneten Wirbelschichtreaktor 4 zugemengt werden oder es wird, wie in der Figur dargestellt, über eine separate Leitung 21' in den Wirbelschichtreaktor 4 eingebracht.

Die Erhöhung der Zeitdauer, die das eisenoxidhaltige Material dem Reduktionsgas sowie dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt wird, kann in Abhängigkeit vom gewünschten Endkohlenstoffgehalt des Eisenschwammes dimensioniert werden. Auf jeden Fall wird das eisenoxidhaltige Material über die zur Fertigreduktion erforderliche Zeit hinaus dem Reduktionsgas sowie dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt

AT 406 382 B

Beispiel I

In einer Anlage gemäß obiger Beschreibung zur Direktreduktion von Feinerz, die auf eine Erzeugung von 70 t/h von Eisenschwamm ausgelegt ist, werden 100 t/h getrocknetes Feinerz eingebracht. Die Analyse des Feinerzes ist folgende:

5	Hämatit	94,2 %
	Gangart	2,2 %
	Schwefel	0,02 %

Von dem bei der Direktreduktion entstehenden Toppgas werden 79.000 Nm³/h mit 54.000 Nm³/h reformiertem kaltem Erdgas gemischt und über den CO₂-Wäscher 16 geleitet, in dem das gemischte Gas von CO₂ und vom größten Anteil des Schwefels befreit wird.

Das reformierte Erdgas und das Toppgas weisen die in der nachstehenden Tabelle angegebene chemische Zusammensetzung auf (Vol.%):

	Reformiertes Erdgas	Toppgas
CH ₄	3,0	31,7
CO	10,5	6,1
CO ₂	10,0	6,0
H ₂	63,0	51,8
H ₂ O	13,5	0,70
N ₂	0,0	3,70
H ₂ S	0,0	78,0 ppmV

Die Temperatur des reformierten Erdgases beträgt 120°C, die des Toppgases 100°C. Das aus dem CO₂-Wäscher 16 austretende Gasgemisch wird dem Direkt-Kühler 25 zugeführt und auf eine Temperatur von 68°C gekühlt. Die chemische Zusammensetzung des gekühlten Gasgemisches ist wie folgt:

CH ₄	21,8
CO	8,0
CO ₂	1,3
H ₂	63,0
H ₂ O	1,4
N ₂	2,8
H ₂ S	5 ppmV

Dieses Gasgemisch wird mit 79.000 Nm³/h des Toppgases, das nicht durch den CO₂-Wäscher 16 hindurchgeleitet wurde, sondern über die Bypass-Leitung 26 in die Reduktionsgaszuleitung 17 zugeleitet wird, gemischt. Durch dieses Mischen wird das dem Gaserhitzer 18 und nachfolgend den Wirbelschichtreaktoren I bis 4 zugeführte Reduktionsgas gebildet, das eine Temperatur von 75°C und folgende chemische Zusammensetzung aufweist:

Reduktionsgas	
CH ₄	25,2
CO	8,0
CO ₂	2,9
H ₂	59,7
H ₂ O	1,4
N ₂	2,8
H ₂ S	30 ppmV

Zusätzlich wird Erdgas in einer Menge von 3.400 Nm³/h in den Wirbelschichtreaktor 4 über die Leitung 21' eingespeist

Die Verweilzeit im untersten Wirbelschichtreaktor 4 beträgt ca. 40 min.

Der Metallisierungsgrad (Fe_{met}/Fe_{ges}) des Eisenschwammes beträgt ca. 92 %, der C-Gehalt ca. 2,5 %, maximal 5 %.

Beispiel II

AT 406 382 B

Anhand nachstehender Tabelle ist die Produktion von Eisenschwamm mit 1,1 % Kohlenstoff gemäß dem Stand der Technik verglichen mit der Herstellung von Eisenschwamm mit einem erhöhten Kohlenstoffgehalt von 2,5 %.

5

10

Erzzusammensetzung Gew. %		Produktzusammensetzung Gew. %		Reduktionsgaszusammensetzung Vol. %		
		1,1% C	2,5% C	1,1% C		2,5% C
Fe _{TOTAL}	65,57	93,41	89,83	H ₂	63,34	60,46
Fe ₂ O ₃	93,75	1,62	3,26	CO	6,81	6,32
FeO	0	9,64	11,6	H ₂ O	1,48	1,4
Fe	0	84,79	80,87	CO ₂	3,38	2,67
Gangart	1,8	2,68	1,6	CH ₄	21,8	25,27
C	0	1,1	2,5	N ₂	3,19	3,9
MgO	0,00	0,15	0,15			
S	0,02	0,02	0,02			

15 Für die Herstellung des Eisenschwammes mit 1,1 % C wird in den untersten Wirbelschichtreaktor 4 kein Erdgas und zur Herstellung des Eisenschwammes mit 2,5 % C Erdgas in einer Menge von 3.400 Nm³/h eingeleitet. Die Verweilzeit im untersten Wirbelschichtreaktor 4 beträgt im Fall des Eisenschwammes mit niedrigem Kohlenstoffgehalt 33 min und im Fall des Eisenschwammes mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt 37,5 min. Das CO/CO₂-Verhältnis beträgt im
20 ersten Fall 2 und im zweiten Fall 2,4. Das zur Erzeugung des Reduktionsgases herangezogene Erdgas weist die in der nachstehenden Tabelle angegebene chemische Zusammensetzung auf.

Erdgas Vol. %	
CH ₄	81,42
C ₂ H ₆	7,75
C ₃ H ₈	1,9
CO ₂	7,78
C ₄	1,15

Patentansprüche:

- 25 1. Verfahren zum Herstellen von Eisenschwamm durch Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material, wobei Synthesegas, vorzugsweise reformiertes Erdgas, mit bei der Direktreduktion des eisenoxidhaltigen Materials entstehendem Topgas vermischt und als CO- und H₂-haltiges Reduktionsgas zur Direktreduktion und zur Erhitzung des
30 eisenoxidhaltigen Materials auf eine Reduktionstemperatur verwendet wird, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Merkmale:
- zusätzlich zum Reduktionsgas wird für die Reduktion ein kohlenstoffhaltiges Gas, wie Erdgas, oder ein Gas mit höheren Kohlenwasserstoffen, eingesetzt
 - das eisenoxidhaltige Material wird über eine bestimmte Zeitdauer, die über die zur Fertigreduktion erforderliche Zeit hinausgeht, dem Reduktionsgas und dem zusätzlich
35 zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt, und
 - es wird ein CO/CO₂-Verhältnis zwischen 2 und 5 im Reduktionsgas eingestellt, vorzugsweise ein Verhältnis über 2,5.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Reduktionsgas höhere Kohlenwasserstoffe ab C_3H_8 zusätzlich zur Direktreduktion eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Direktreduktion in zwei oder mehreren hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren durchgeführt wird und daß das Erdgas bzw. die höheren Kohlenwasserstoffe in den in Flußrichtung des eisenoxidhaltigen Materials letzten Wirbelschichtreaktor eingeleitet werden und diesen sowie nachfolgend die anderen Wirbelschichtreaktoren im Gegenstrom zum eisenoxidhaltigen Material durchströmen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Direktreduktion in mindestens einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt wird, wobei die Betthöhe der Wirbelschicht höher eingestellt ist als die Betthöhe, die mindestens erforderlich ist, um eine Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials zu erzielen, so daß das zu reduzierende Material über die Zeit, die zum Fertigreduzieren erforderlich ist, hinausgehend dem Reduktionsgas und dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt ist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchsatzleistung bei der Direktreduktion gegenüber der zur Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials notwendigen Höchst-Durchsatzleistung reduziert ist.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit einer spezifischen Gasmenge an Reduktionsgas, die gegenüber der für die Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials notwendigen spezifischen Mindest-Gasmenge erhöht ist, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das CO/CO_2 -Verhältnis durch eine Einstellung der Fahrweise eines der Herstellung des Synthesegases aus Erdgas durch Reformieren dienenden Reformers (10) durchgeführt wird, indem das Dampf-Erdgas-Verhältnis bei der Speisung des Reformers (10) variiert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Dampf-Erdgas-Verhältnis im Bereich von 3 bis 4,5, insbesondere auf einen Wert von etwa 3,5, eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des CO/CO_2 -Verhältnisses dadurch erfolgt, daß ein Teilvolumen des reformierten Gases, das in einem Reformer (10) aus Dampf und Erdgas hergestellt und anschließend einer CO -Konvertierung zur Erhöhung des H_2 -Gehaltes zugeführt wird, direkt, d.h. ohne der CO -Konvertierung unterzogen zu werden, dem Topgas zugemischt wird, wobei die Menge des direkt zugemischten reformierten Gases variabel ist.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das reformierte Gas als auch das Topgas vor der Verwendung als Reduktionsgas einer CO_2 -Eliminierung, vorzugsweise einer CO_2 -Wäsche, unterzogen werden und daß das Einstellen des CO/CO_2 -Verhältnisses dadurch erfolgt, daß zumindest ein Teilvolumen des reformierten Gases unter Umgehung der CO_2 -Eliminierung dem Reduktionsgas direkt zugemischt wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das reformierte Gas als auch das Topgas einer CO_2 -Eliminierung, vorzugsweise einer CO_2 -Wäsche, unterzogen werden, wobei die Einstellung des CO/CO_2 -Verhältnisses dadurch erfolgt, daß zumindest ein Teilvolumen des Topgases unter Umgehung der CO_2 -Eliminierung dem Reduktionsgas direkt zugemischt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das reformierte Gas als auch das Topgas vor der Verwendung als Reduktionsgas einer CO_2 -Eliminierung, vorzugsweise einer CO_2 -Wäsche, unterzogen werden, wobei die Einstellung des CO/CO_2 -Verhältnisses dadurch erfolgt, daß der Eliminierungsgrad für CO_2 variiert wird, u.zw. dahingehend, daß ein Teil des CO_2 im zu reinigenden Gas verbleibt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des eisenoxidhaltigen Materials auf 40 bis 80 min, vorzugsweise 40 bis 60 min, erstreckt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung eines bestimmten C-Gehaltes im Eisenschwamm durch Einstellen des H₂S-Gehaltes im Reduktionsgas erfolgt.

5

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

