



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C21B 13/04 (2021.08); C21B 13/0066 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2019119386, 22.11.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.11.2017

Дата регистрации:
31.01.2022

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
23.11.2016 AU 2016904806

(43) Дата публикации заявки: 24.12.2020 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 31.01.2022 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.06.2019

(86) Заявка РСТ:
AU 2017/051281 (22.11.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2018/094453 (31.05.2018)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

**ХЕНЛИ-СМИТ, Кейт Майкл (AU),
ДЖАЙЛЗ, Адам Дэвид (AU),
БАРЧ, Лачлан Филипп Клайв (AU),
МУР, Эшли Чарльз (AU)**

(73) Патентообладатель(и):

**ИНВАЙРОНМЕНТАЛ КЛИН
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (AU)**

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2004035845 A1, 29.04.2004. US
20030037485 A1, 27.02.2003. WO 2003080874 A1,
02.10.2003. US 2014873 A1, 17.09.1935. US 2470106
A1, 17.05.1949.

(54) НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
ПОСРЕДСТВОМ ПОЛУЧЕНИЯ НА МЕСТЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ГАЗА

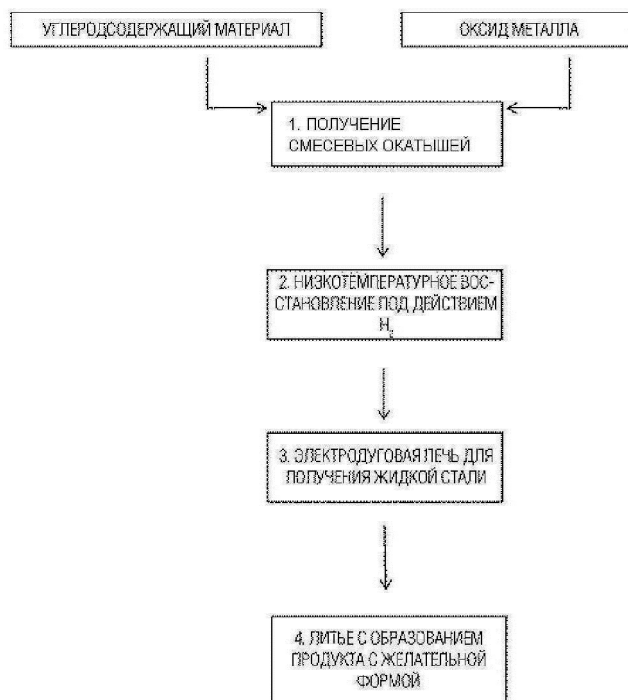
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу восстановления оксида металла до металла в непрерывном процессе. Способ включает непрерывное введение смесевых тел, полученных формованием смеси, включающей низкосортный углеродистый материал, имеющий влагосодержание от примерно 30% до примерно 70%, и содержащий оксид металла материал, которые находятся в тесном контакте и при соотношении в сухой смеси от примерно 1:2 до примерно 1:10 по массе, в верхнюю область

прямоходящей реторты. Упомянутые тела перемещают из упомянутой верхней области в нагретую нижнюю область упомянутой реторты, где упомянутые смесевые тела подвергают повышению температуры вплоть до примерно 950°C и где упомянутые смесевые тела подвергают воздействию восстановительного газа, генерируемого на месте, в течение периода времени от примерно 15 минут до примерно 3 часов, с получением тем самым содержащего восстановленный металл продукта. Содержащий

восстановленный металл продукт непрерывно удаляют из нижней области реторты. Изобретение обеспечивает снижение расхода потребляемой

энергии, получение высокочистого металлического продукта. 15 з.п. ф-лы, 21 табл., 5 пр., 5 ил.



ФИГ. 1

RU 2765478 C2

RU 2765478 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C21B 13/04 (2021.08); C21B 13/0066 (2021.08)(21)(22) Application: **2019119386, 22.11.2017**(24) Effective date for property rights:
22.11.2017Registration date:
31.01.2022

Priority:

(30) Convention priority:
23.11.2016 AU 2016904806(43) Application published: **24.12.2020 Bull. № 36**(45) Date of publication: **31.01.2022 Bull. № 4**(85) Commencement of national phase: **24.06.2019**(86) PCT application:
AU 2017/051281 (22.11.2017)(87) PCT publication:
WO 2018/094453 (31.05.2018)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**HENLEY-SMITH, Keith Michael (AU),
GILES, Adam David (AU),
BARTSCH, Lachlan Phillip Clive (AU),
MOORE, Ashley Charles (AU)**

(73) Proprietor(s):

**ENVIRONMENTAL CLEAN
TECHNOLOGIES LIMITED (AU)**(54) **LOW-TEMPERATURE DIRECT REDUCTION OF METAL OXIDES BY OBTAINING REDUCING GAS ON-SITE**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

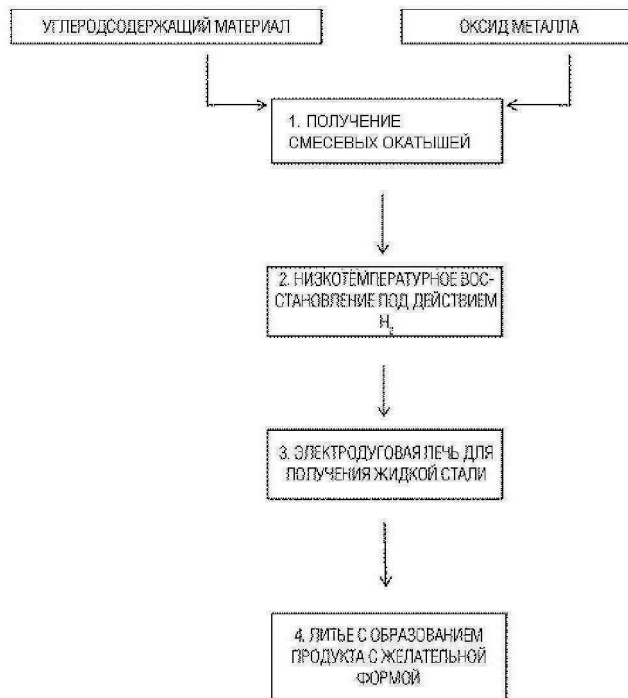
SUBSTANCE: invention relates to a method of reducing a metal oxide to a metal in a continuous process. Method involves continuous introduction of mixed bodies obtained by molding a mixture, including low-grade carbonaceous material having a moisture content of about 30 % to about 70 %, and a metal oxide-containing material, which are in close contact and at a ratio in the dry mixture from about 1:2 to about 1:10 by weight, into the upper region of the upright retort. Said bodies are moved from said upper region into heated lower region of said retort, where said mixed

bodies are subjected to temperature increase up to about 950 °C and where said composite bodies are exposed to a reducing gas generated in situ, for a period of time from about 15 minutes to about 3 hours, thereby obtaining a reduced metal-containing product. Product containing the reduced metal is continuously removed from the lower region of the retort.

EFFECT: invention ensures reduction of consumed energy consumption, production of high-purity metal product.

16 cl, 21 tbl, 5 ex, 5 dwg

C 2
8
4
5
7
9
2
R UR U
2
7
6
5
4
7
8
C 2



ФИГ. 1

RU 2765478 C2

RU 2765478 C2

Область изобретения

[0001] Настоящее изобретение относится к непрерывному способу низкотемпературного прямого восстановления оксидов металлов с помощью углеродистого материала с использованием получаемого на месте восстановительного газа. В частности, но не исключительно, изобретение относится к продуктам, полученным этим способом, и к реторте, в которой осуществляют данный способ.

Предпосылки изобретения

[0002] Настоящее изобретение обеспечивает значительные улучшения по сравнению со способом восстановления оксида металла до металла, предложенным Вильсоном и раскрытым в Австралийском патенте № AU 703,821. Этот способ, общеизвестный как процесс Колдри-Матмора (Coldry-Matmor), включает в себя восстановление мелочи оксида металла до содержащего металл продукта, включающее этапы:

- (a) смешение углеродистого материала с мелочью оксида металла с получением связной массы;
- (b) уплотнение связной массы с получением смесового тела;
- (c) сушку смесового тела;
- (d) нагревание смесового тела в восстановительной атмосфере при высокой температуре от примерно 850°C до 1050°C с образованием из углеродистого материала восстановителя, который восстанавливает некоторую долю оксида металла до металла;
- (e) приведение горячего, восстановленного смесового тела с этапа (d) в контакт с кислородсодержащим газом для сжигания достаточного количества углеродистого материала с тем, чтобы повысить температуру тела до температуры плавления металла, с образованием тем самым содержащей расплавленный металл фазы; и
- (f) охлаждение содержащей расплавленный металл фазы с получением содержащего металл продукта.

[0003] Процесс Колдри-Матмора может быть, например, осуществлен в реторте, раскрытой в Австралийском патенте № AU 767,268, также выданном Вильсону. В процессе Колдри-Матмора ранние этапы получения смесовых тел из углеродистого материала (с которыми может быть введена мелочь оксида металла) могут включать такую технологию, как раскрытая в Австралийских патентах №№561,586 и 588,565, которые направлены на способы подвергания бурого угля, с добавлением воды или без него, воздействию сдвиговых нагрузок с получением пластичной массы, из которой экструзией получают гранулы, и затем сушки гранул с использованием воздуха при температуре окружающей среды или близкой к ней. Усовершенствования подхода в отношении сушки гранул раскрыты в Международной патентной публикации № WO 2005/028977.

[0004] Процесс Колдри-Матмора основан на применении установившейся рабочей температуры от 850°C до 1050°C, чтобы достигать восстановления оксидов металлов до металла по тому механизму восстановления, который главным образом вызван газообразным СО. Процесс Колдри-Матмора предусматривает целевую температуру восстановления 950°C для оксидов трехвалентного железа (Fe_2O_3) и 1050°C для оксидов двухвалентного железа (Fe_3O_4 и FeO); достижение температуры восстановления за 3-4 часа, но предпочтительно 2-3 или 2-2,5 часа; и выдерживание материала при желательной температуре в течение от 1 до 1,5 часов. Процесс Колдри-Матмора также требует введения флюса, как части исходной шихты и этапа вдувания кислорода как относящейся к расплавлению металла особенности способа.

[0005] В способе по настоящему изобретению, который назван заявителем HydroMOR-процессом, используются технологические параметры работы, которые значительно

отличаются от существующего процесса Колдри-Матмора, в том числе в отношении рабочей температуры, времени пребывания, соотношений исходных материалов в шихте и химизма процесса. Результатом является способ, который не только отличается от процесса Колдри-Матмора по материалам, но и который может обеспечить ряд существенных преимуществ перед процессом Колдри-Матмора и другими известными технологиями.

[0006] Обычно восстановление разнообразных оксидов металлов выполняют в промышленном масштабе несколькими общепринятыми пирометаллургическими способами, такими как методы с помощью доменной печи или основанного на угле прямого восстановления железа (DRI) (в случае восстановления оксидов железа). Эти способы, как правило, требуют повышенных установившихся рабочих температур свыше 1200°C при временах пребывания до 18 часов, и эти способы по большей части основываются на монооксиде углерода как основном восстановителе.

[0007] Китайский патентный документ № CN 102747179 раскрывает способ получения железа прямым восстановлением, в котором упоминается использование высокоактивного лигнита для получения кокса и низкотемпературное восстановление. Этот документ предусматривает использование соотношения «кокс:железная руда» от 1:5 до 5:6, использование вертикальной печи, реакционной температуры от 800°C до 1100°C и продолжительность реакции от 0,25 до 2,0 часов. В документе требуется применение кокса, а не подвергнутого пиролизу углеродистого материала, и нет никакого упоминания или предложения о применении смесевых тел или гранул из углеродистого и содержащего оксид металла материала. Также ясно, что документ относится к периодическому, а не к непрерывному процессу.

[0008] Международная патентная публикация № WO 01/054819 в общем направлена на способ модифицирования низкосортного углеродистого материала (подобный тому, какой раскрыт в австралийских патентах №№561,586 и 588,565) измельчением в порошок, формированием пластичной массы с водой, истиранием и формованием в гранулы. Хотя он в основном относится к варианту осуществления, упомянутому как включающий низкотемпературное восстановление гранул, также содержащих металлическую руду, и восстановление гематита до магнетита и, в свою очередь, дополнительное восстановление до вюститита при температурах от 500 до 700°C, этот документ также указывает, что вюстит (FeO) будет «восстанавливаться до металлического железа от около 900°C». Примеры относятся к соотношениям угля к металлической руде 1:2 (Пример 2) и 1:1 (Пример 3) и применению температур 1050°C и 1170°C соответственно. Документ не раскрывает применения непрерывного процесса.

[0009] Австралийский патент № AU 586,470 раскрывает приготовление смесевых частиц угля/оксида железа во многом аналогичным образом, как и в WO 01/054819, а затем восстановление этих гранул с образованием металла. Однако этот документ приводит рекомендацию проводить начальную пиролитическую обработку при температуре от 300°C до 400°C в атмосфере азота перед последующей обработкой при более высокой температуре 600°C и 900°C (Пример 1) или 700°C и 1070°C (Пример 2). Этот документ не предусматривает проведения непрерывного процесса.

[0010] Патентная публикация США №2003/0037485 направлена на модифицирование низкосортного углеродистого материала, такого как бурый уголь, но также относится к способу, включающему нагревание пластичной массы или смесевых гранул пластичной массы из бурого угля и металлсодержащего материала для пиролиза бурого угля и образования восстановителя для восстановления металлсодержащего материала до металла. В документе упоминается, что пиролиз происходит при температуре от 500°C

до 700°C, причем при нагреве до 400°C - 700°C из гранул бурого угля выделяются летучие компоненты (главным образом углеводороды, такие как метан, которые в значительной мере разлагаются на монооксид углерода, водород и диоксид углерода), а также отмечается, что предполагаемое преимущество этой технологии состоит в том, что восстановление оксида железа происходит при температуре от 500°C до 700°C, которая является значительно более низкой температурой, чем обычно необходимая температура в примерно 1200°C. Однако примеры демонстрируют нагревание до значительно более высокой температуры, причем Пример 2 (с использованием отношения угля к пыли (металлической руды) 1:2) предусматривает нагревание до 700°C в течение 50 минут, затем постепенное повышение температуры до 940°C, и затем далее до 1050°C на протяжении дополнительного 30-минутного периода времени. Документ не предусматривает применения непрерывного процесса.

[0011] Международная патентная публикация № WO2004/035845 направлена на способ и устройство для извлечения цинка и других металлов, таких как свинец и железо, в частности из токсичных пылевидных отходов электродуговой печи. Способ включает нагревание смесевых тел, включающих углеродистый материал и цинковые и железные руды, в восстановительной атмосфере при температуре ниже температуры плавления железа, но достаточной для образования восстановителя из углеродистого материала и для восстановления оксида цинка до паров цинка. Затем пары цинка улавливают и конденсируют. Документ описывает, что начальное нагревание и испарение цинка происходит при температуре 907°C (температуре кипения цинка) и что восстановление оксидов железа до железа происходит при условиях процесса Колдри-Матмора, который, как обсуждалось выше, включает применение установившейся рабочей температуры от 850°C до 1050°C для достижения восстановления оксидов металлов до металла по тому механизму восстановления, который главным образом вызван газообразным СО. Документ также раскрывает этап последующего нагрева, предпочтительно предусматривающий добавление флюса, при температуре, достаточной для плавления железа (то есть выше 1538°C). Документ не раскрывает применения непрерывного процесса.

[0012] По сравнению с этим, HydroMOR-процесс по настоящему изобретению включает относительно низкотемпературную реакцию восстановления, которая протекает при температурах менее 950°C, относительно коротком времени пребывания в процессе от 15 минут до 3 часов и использовании альтернативного технологического режима восстановления образованным на месте газом, которое подразумевается как вызванное главным образом газообразным H₂. Этот способ может обеспечивать эффективность в отношении сниженного расхода потребляемой энергии (и поэтому сниженного использования угля/сниженного содержания углерода) ввиду более низких рабочих температур, сокращенного времени пребывания, пониженного отношения углеродистого материала к оксиду металла, возможности использования выделяющихся в процессе газов, таких как углеводороды и водород, в качестве источника энергии для нагрева, и гибкости в плане возможности применения способа к широкому диапазону исходных материалов. Способ по изобретению также дает высокочистый металлический продукт и не требует применения флюса для удаления примесей.

Сущность изобретения

[0013] Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения предложен способ восстановления оксида металла до металла в непрерывном процессе, включающий:

(а) непрерывное введение смесевых тел, включающих низкосортный углеродистый

материал и содержащий оксид металла материал, которые находятся в тесном контакте и при соотношении в сухой смеси от примерно 1:2 до примерно 1:10, в верхнюю область прямостоящей реторты;

5 (b) перемещение упомянутых тел из упомянутой верхней области в нагретую нижнюю область упомянутой реторты, где упомянутые смесевые тела подвергаются повышению температуры вплоть до примерно 950°C и где упомянутые смесевые тела подвергаются воздействию восстановительного газа, генерируемого на месте, в течение периода времени от примерно 15 минут до примерно 3 часов, с получением тем самым содержащего восстановленный металл продукта; и

10 (c) непрерывное удаление содержащего восстановленный металл продукта из нижней области реторты.

[0014] В одном аспекте изобретения смесевые тела, включающие низкосортный углеродистый материал и оксид металла, получают смешением/истиранием дисперсного низкосортного углеродистого материала и содержащего оксид металла материала с
15 необязательным добавлением воды для получения пластичной массы, формованием влажных смесевых тел и сушкой с получением высушенных смесевых тел.

[0015] В еще одном аспекте содержащий оксид металла материал представляет собой содержащую оксид металла минеральную руду или содержащий оксид металла материал, полученный в качестве продукта или побочного продукта промышленного процесса.

20 [0016] Например, влагосодержание высушенных смесевых тел составляет до примерно 15 вес. %.

[0017] В еще одном аспекте формование влажных смесевых тел проводится экструзией, и смесевые тела представляют собой гранулы.

[0018] В одном аспекте отношение в сухой смеси низкосортного углеродистого
25 материала к содержащему оксид металла материалу составляет от примерно 1:3 до примерно 1:9. Например, в предпочтительном аспекте отношение в сухой смеси низкосортного углеродистого материала к содержащему оксид металла материалу составляет примерно 1:5.

[0019] В одном аспекте изобретения низкосортный углеродистый материал
30 представляет собой лигнит или суббитуминозный уголь. В еще одном аспекте низкосортный углеродистый материал представляет собой торф.

[0020] Например, содержащий оксид металла материал может включать один или более из оксида двухвалентного железа (FeO), гематита (Fe₂O₃), магнетита (Fe₃O₄),
35 хромита (FeCr₂O₄), магнезиохромита (MgCr₂O₄), ильменита (FeO·TiO₂), марганцевой руды (Mn₂O₃) и лимонита (FeO(OH)·H₂O).

[0021] В одном аспекте изобретения весь восстановительный газ является
атмосферным или получается на месте. Например, восстановительный газ может
40 включать газы, выбранные из одного или более из углеводородов C₁-C₁₀, H₂, CO, CO₂ и H₂O. Например, углеводород может включать углеводород C₁-C₄.

[0022] В одном аспекте смесевые тела подвергаются воздействию генерируемого на
месте восстановительного газа в течение периода времени от примерно 20 минут до
примерно 2 часов.

[0023] В одном аспекте изобретения восстановление оксида металла представляет
45 собой восстановление главным образом газообразным H₂.

[0024] В еще одном аспекте восстановление оксида металла происходит внутри
смесевых тел вследствие выделяющегося внутри смесевых тел восстановительного газа.

[0025] В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к

содержащему восстановленный металл продукту, полученному изложенным выше способом.

Краткое описание фигур

5 [0026] Настоящее изобретение будет описано в качестве примера со ссылкой на следующие фигуры:

[0027] Фиг. 1 показывает технологическую блок-схему, представляющую стадии способа получения металла, который включает этапы (1) формования углеродистого материала и содержащего оксид металла материала в смесевые тела; (2) способа по 10 настоящему изобретению прямого восстановления оксида металла в смесевых телах до металла при низкой температуре с использованием получаемого на месте восстановительного газа; (3) дальнейшей обработки полученного согласно изобретению металла в электродуговой печи (ЭДП) с образованием жидкого металла, который затем может быть; (4) отформован до желательной формы таким методом, как литье в заготовки. Настоящее изобретение главным образом касается вышеуказанного этапа 15 (2).

[0028] Фиг. 2 показывает схематическое изображение реторты, которая может быть применена в способе восстановления оксида металла до металла генерированием на месте восстановительного газа из углеродистого материала, согласно настоящему изобретению.

20 [0029] Фиг. 3 показывает график степени металлизации, достигаемой с использованием способа по изобретению в диапазоне рабочих температур (550°C, 750°C, 860°C и 920°C), при временах пребывания от 1 до 3 часов.

[0030] Фиг. 4 показывает изображение на виде сбоку в разрезе устройства реторты лабораторного масштаба, используемого в Примерах.

25 [0031] Фиг. 5 показывает рентгенограмму образца, полученную рентгенодифракционным анализом образца, образованного в Примере 4.

Подробное описание изобретения

[0032] На всем протяжении этого описания и нижеследующей формулы изобретения, если контекст не требует иного, слова «включать», «содержать» и их вариации, такие 30 как «включает», «содержит» и «включающий», будут пониматься как подразумевающие включение указанного предмета или этапа, или группы предметов или этапов, но не исключение любых других предмета или этапа или группы предметов или этапов.

[0033] Документы, на которые приводятся ссылки в этом описании, включены сюда по ссылке во всей своей полноте.

35 [0034] Ссылка на любой аналог в этом описании не является и не должна признаваться подтверждением или предположением в любой форме того, что этот аналог составляет часть общеизвестных сведений в Австралии или где-то еще.

[0035] Способ по настоящему изобретению, который также называется HydroMOR-процессом, представляет собой непрерывный процесс, который включает следующие 40 общие этапы:

(а) Углеродистый материал объединяют с содержащим оксид металла материалом. Этого можно добиться с использованием того, что было ранее указано как процесс Колдри-Матмора (который включает измельчение в порошок, смешение, формование пластичной массы с необязательным добавлением воды, если необходимо, истирание, 45 экструзию с образованием смесевых тел и низкотемпературную сушку, например, при температурах 15°C - 80°C или 25°C - 60°C), для достижения тесного контакта между компонентами в твердых смесевых телах. Соотношение в сухой смеси между углеродистым материалом и содержащим оксид металла материалом предпочтительно

составляет от примерно 1:2 до примерно 1:10, в зависимости от природы конкретных используемых минералов.

(b) Смесевые гранулы загружают в прямостоящую, как правило, вертикальную, реторту, выполненную с возможностью поддержания восстановительной атмосферы при рабочей температуре. Реторту нагревают посредством внешнего источника тепла так, что нижняя часть окружающей реторту печи доводится до установившейся рабочей температуры с профилем температуры, составляющей в диапазоне от столь высоких значения как 950°C у дна, до столь низких значений, как температура окружающей среды, у верха, где вводится свежий подаваемый материал. В этих условиях восстановительный газ получается на месте, и смесевые тела подвергаются воздействию восстановительного газа в течение периода времени от примерно 15 минут до примерно 3 часов. Металлсодержащий продукт непрерывно выводят из нижней области реторты.

[0036] Есть ряд преимуществ, которые могут быть достигнуты с использованием данного способа, в зависимости от конкретных исходных материалов и применяемых точных технологических параметров. Например, потребность во внешнем источнике энергии, как правило, низка, учитывая, что по достижении установившейся рабочей температуры тепловая энергия может быть по большей части обеспечиваться полученным в процессе газом, вводимым в камеру сгорания. Кроме того, между приблизительно 100°C и 950°C постепенно выделяются восстановительные газы, которые состоят в основном из различных углеводородов (главным образом углеводородов C_1 - C_{10} и, в частности, углеводородов C_1 - C_6 , углеводородов с кислород- и азотсодержащими заместителями и ароматики (в том числе фенола), или углеводородов C_1 - C_4 (таких как метан, этан, пропан и бутан), а также водорода, монооксида углерода, воды и диоксида углерода.

[0037] Без намерения вдаваться в теорию, понятно, что разнообразные углеводороды, такие как метан (CH_4), претерпевают на месте каталитическое разложение во время процесса, образуя углерод и H_2 . Авторы настоящего изобретения полагают, что газообразный H_2 действует как основной восстановитель для восстановления оксидов металлов во всем температурном диапазоне от примерно 100°C до примерно 900°C , с происходящим в результате этого образованием H_2O . Представляется, что реакции восстановления водородом протекают главным образом внутри отдельных смесевых тел из газов, выделяющихся внутри каждого отдельного смесевого тела.

[0038] Кроме того, представляется, что образовавшаяся H_2O затем вовлекается в каталитическую реакцию (например, в присутствии Fe или других металлов, таких как Ni и Co) конверсии водяного газа (WGSR), причем тогда C расходует O из-за крекинга H_2O с образованием CO, CO_2 и H_2 . В результате этого H тем самым возвращается в цикл для участия в последующих реакциях восстановления. Отходящие газы, выделяющиеся в процессе, также могут быть сожжены для пополнения энергии, требуемой для поддержания рабочей температуры обработки.

[0039] Предпочтительное время пребывания гранул в восстановительной атмосфере будет варьироваться в зависимости от конкретной природы исходных материалов и условий окружающей среды, но обычно будет в диапазоне от примерно 15 минут до примерно 3 часов, таком как от примерно 20 минут до примерно 2 часов, от примерно 30 минут до примерно 90 минут, от примерно 30 минут до примерно 1 часа, или примерно 35 минут, примерно 40 минут, примерно 45 минут, примерно 50 минут или примерно 55 минут. Смесевые гранулы выгружают постепенно, на основании достижения

желательного времени пребывания и уровня восстановления. Время пребывания будет варьировать в зависимости от подаваемого материала и будет регулироваться так, чтобы оксид металла восстанавливался до металла перед выгрузкой. По мере выгрузки восстановленных гранул из дна реторты свежие подаваемые гранулы загружают на
5 верх реторты, за счет чего слой гранул непрерывно заменяется и непрерывно получается металл.

[0040] Содержащий оксид металла подаваемый материал, включая, но без ограничения ими, железную руду, рудную мелочь, прокатную окалину и ильменит, объединяют с углеродистым материалом (предпочтительно - имеющим высокую
10 влажность и высокое содержание летучих низкосортным углеродистым материалом), включая, но без ограничения ими, бурый уголь, суббитуминозный уголь, угольную мелочь, лигнит и торф. Такой низкосортный углеродистый материал может, например, иметь влагосодержание от примерно 30% до примерно 70%, такое как от примерно 40% до примерно 65%, или от примерно 45% до примерно 60%. Например, содержащий
15 оксид металла материал может включать один или более из оксида двухвалентного железа (FeO), гематита (Fe₂O₃), магнетита (Fe₃O₄), хромита (FeCr₂O₄), магнезиохромита (MgCr₂O₄), ильменита (FeO·TiO₂), марганцевой руды (Mn₂O₃) и лимонита (FeO(OH)·H₂O). Оксиды других металлов, включая, но без ограничения ими, олово, медь, свинец, алюминий, титан, хром, ванадий, хром, цинк, марганец и вольфрам, и т.д., также могут
20 быть использованы в качестве подаваемого материала в настоящем изобретении. Такие материалы могут содержаться в рудах, полученных при разработке месторождений, или могут быть продуктами или побочными продуктами других промышленных процессов, таких как сепарация или частичная очистка руд, обработка для получения
25 продуктов, или переработка (рециркулирование) продуктов или побочных продуктов. В случае быстро окисляющихся металлов, например, алюминия, может оказаться необходимым осуществлять способ в инертной атмосфере, такой как в газообразном азоте.

[0041] Отношение оксида металла к углеродистому материалу определяется для достижения такого технологического состояния, при котором имеется достаточное
30 количество частиц восстановителя, чтобы обеспечить химическую реакционноспособность между материалами для достижения высокой эффективности восстановления оксида металла до металла в восстановительной атмосфере.

[0042] Подаваемые материалы обрабатывают таким образом, который
35 предусматривает объединение мелкого (например, который на 100% проходил бы через сетку с ячейками 5 мм) содержащего оксид металла материала и низкосортного (с высоким содержанием влаги и высоким содержанием летучих) углеродистого материала. В предпочтительном подходе такое объединение включает в себя необязательное добавление воды и истирание с получением пластичной массы, что вызывает реакцию
40 «уплотнения» в углеродистом материале, которая приводит к обезвоживанию углеродистого материала, как раскрыто в австралийских патентах №№ 561,586 и 588,565. Применение этого подхода также имеет результатом тщательное и полное смешение содержащего оксид металла материала и углеродистого материала.

[0043] Смесевые тела (например, гранулы, окатыши, блоки, трубки, цилиндры или
45 другие комки) могут быть затем получены из пластичной массы таким методом, как экструзия с образованием тел надлежащих размеров. Эти смесевые тела затем могут быть подвергнуты сушке, предпочтительно при низкой температуре, до равновесного влагосодержания вплоть до примерно 15 вес.%, предпочтительно менее примерно 12%, менее примерно 10%, а наиболее предпочтительно менее примерно 5%, такого как от

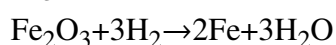
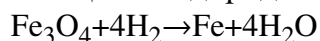
примерно 2% до примерно 5%. Низкотемпературная сушка способствует уплотнению, которое приводит к надлежащему уровню прочности на сжатие, необходимой для сохранения целостности тел на последующей стадии восстановления. Один пример подходящей низкотемпературной сушки приведен в Международной патентной публикации № WO 2005/028977.

[0044] Смесевые тела или гранулы загружают в прямостоящую реторту, где конфигурация является такой, что поддерживается восстановительная атмосфера при температуре. Реторту нагревают посредством внешнего источника тепла так, что донная часть окружающей реторту печи доводится до установившейся рабочей температуры. Конфигурация реторты такова, что потребность во внешнем источнике тепла сокращается или устраняется (в зависимости от точного состава смеси исходных материалов) по достижении установившейся рабочей температуры, поскольку внешний источник тепла дополняется или заменяется технологическим отходящим газом, подаваемым в камеру сгорания.

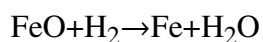
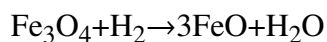
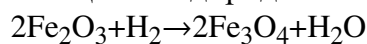
[0045] Как отмечено выше, применение сочетания параметров в упоминаемом здесь способе обеспечивает процесс восстановления главным образом на основе водорода при относительно низкой температуре, коротком времени пребывания и с относительно низкими выбросами углерода. Также следует отметить, что полученный в соответствии со способом по изобретению металл (например, железо) обладает высокой чистотой и, в общем, не содержит или содержит лишь низкие уровни углерода в иной форме, нежели элементарный углерод. Этот низкий уровень содержания элементарного углерода традиционно может быть получен только с использованием способов химической очистки. Хотя некоторые из анализов в приведенных здесь Примерах показывают переменные уровни содержания углерода, некоторые из них довольно высоки, важно отметить, что углерод является элементарным и присутствует в ретортовом остатке. Например, железо не будет растворять углерод, переводя его раствор, пока оно находится в расплавленном виде (т.е. при повышенных температурах 1540°C или выше), таких как наблюдаемые при обработке в электродуговой печи, которая может быть применена как последующая обработка после осуществления способа по изобретению.

[0046] Без намерения вдаваться в теорию, авторы настоящего изобретения полагают, что ключевые химические реакции, лежащие в основе способа по изобретению, являются следующими:

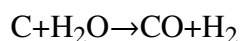
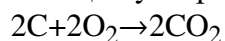
Реакции с водородом ниже 570°C:



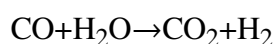
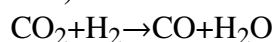
Реакции с водородом выше 570°C:

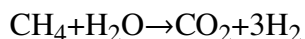


Реакции углерода:



Реакция конверсии водяного газа (в присутствии катализатора, такого как Fe, Co или Ni):





[0047] Вышеуказанные реакции в способе протекают в пределах широкого низкотемпературного диапазона от приблизительно 400°C до 950°C.

5 [0048] Водород представляет собой сильный восстановитель и получается в самом процессе при столь низких температурах, как 120°C, обеспечивая более низкую температуру процесса, чем в традиционных способах карботермического восстановления. Водород образуется двумя основными путями: (а) каталитическим разложением газообразных углеводородов; и (b) каталитическим разложением воды по реакции конверсии водяного газа, катализируемой железом или другими металлами.

10 [0049] Восстановление оксида железа водородом до железа дает альфа-фазу железа в кристаллической форме. Как представляется, присутствие этой кристаллической фазы железа катализирует реакцию конверсии водяного газа.

[0050] Реакция конверсии водяного газа (WGSR) описывает реакцию монооксида углерода и водяного пара (H₂O) с образованием диоксида углерода и водорода (смесь 15 монооксида углерода и водорода известна как водяной газ): $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

[0051] Рабочая температура процесса может составлять, например, от примерно 400°C до примерно 950°C, такую как от примерно 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C или примерно 750°C до примерно 950°C. Рабочая температура предпочтительно 20 составляет в диапазоне от примерно 800°C до примерно 920°C, таком как от примерно 820°C до примерно 900°C, от примерно 830°C до примерно 880°C, от примерно 840°C до примерно 870°C, или примерно 850°C или 860°C. Рабочая температура представляет собой температуру нагретой области реторты, в которую перемещаются смесевые гранулы. Температура смесевых гранул будет переходить от начальной температуры 25 окружающей среды до рабочей температуры по мере того, как они движутся через реторту из верхней более холодной области в нижнюю нагретую область реторты.

[0052] Способ может проводиться так, что имеется время пребывания (период времени, в течение которого смесевые тела подвергаются воздействию условий, создаваемых выделением на месте восстановительного газа), составляющее от примерно 30 15 минут до примерно 3 часов, такое как от примерно 20 минут до примерно 2,5 часов, от примерно 20 минут до примерно 2 часов, от примерно 25 минут до примерно 1,5 часов, или от примерно 40 минут до примерно 1 часа, в зависимости от состава исходных материалов. Предпочтительные времена пребывания составляют примерно 20 минут, примерно 25 минут, примерно 30 минут, примерно 35 минут, примерно 40 минут, 35 примерно 45 минут, примерно 1 час, примерно 1,25 часа, примерно 1,5 часа, примерно 1,75 часа или примерно 2 часа.

[0053] Реторта 1 (как показано на фигуре 2) представляет собой прямостоящую, а предпочтительно - в целом вертикальную, металлическую трубу, рассчитанную на 40 размещение и содержание поступающих смесевых тел, поддержание их нагрева до реакционных температур, обеспечение возможности выхода избыточных реакционных газов из трубчатой реторты при контролируемых условиях (для извлечения по мере необходимости и использования в качестве источника топлива, если желательно), и выгрузки продуктов из донной части.

[0054] Реторта 1 должна быть изготовлена из материала, который стабилен и будет 45 сохранять свои механические свойства при повышенной температуре. Например, пригодны нержавеющие стали, такие как Inconel 600™ и 253 MA™ (сплавы Fe, Co и Ni).

[0055] Загрузочное 2 и разгрузочное 3 устройства обеспечивают значительную изоляцию материалов 6 в реторте 1. Они предотвращают свободное течение газов в

реторту 1 и из нее.

5 [0056] Зоны 5 отвода газа представляют собой пространства (пазы/концентрические зазоры/каналы) в реторте 1, проходящие вдоль ее окружности, которые позволяют газам выходить из реторты 1 под действием давления (или вакуума), создаваемого
внешним газовым оборудованием (не показано). Зоны 5 отвода газа рассчитаны на предотвращение выхода или потери смесевых тел 6 из подаваемого материала вместе с газами (в форме либо смесевых тел, либо их фрагментов).

10 [0057] Зоны 4 нагрева представляют собой заключенные в рубашку зоны косвенного нагрева, которые повышают температуру материалов внутри реторты 1. Нагретые газы протекают через эти зоны, перенося энергию к смесевым телам 6 по механизмам теплопередачи за счет теплопроводности и излучения, через стенку реторты 1. Газы представляют собой продукты сгорания избыточных реакционных газов, выведенных из реторты 1, смешанных с небольшими количествами избыточного воздуха и сожженных.

15 [0058] Пропускной способностью реторты по потоку проходящих через нее смесевых тел 6 управляют путем регулирования скоростей вращения разгрузочного 3 и загрузочного 2 устройств. Температурами реторты 1 управляют за счет потока газообразных продуктов сгорания в зоны 4 нагрева. Направлением течения газа внутри реторты 1 управляют путем создания разности давлений между зонами 5 отвода газа.
20 Восстановлением оксидов металлов до металла управляют с помощью времени/температуры воздействия на смесевые тела 6, а также конкретных соотношений реагентов и каталитических материалов внутри подаваемых гранул. На восстановление также влияет воздействие избыточных газообразных реагентов и направление течения газов в реторте 1.

25 [0059] На срок службы реторты 1 в значительной мере влияют температура и методология работы, конструктивные признаки ретортной системы и выбранные конструкционные материалы.

[0060] Как показано на технологической блок-схеме по фиг. 1, после того как они подвергнуты способу HydroMOR согласно настоящему изобретению, полученные
30 содержащие металл смесевые тела могут быть подвергнуты дальнейшей обычной обработке, например, для очистки металла, который желательно получить. Например, в случае железа из оксидов железа, смесевые тела могут быть подвергнуты обработке в электродуговой печи (ЭДП) для получения жидкой стали, которая затем может быть дополнительно подвергнута обработкам литьем в заготовки, рулон, проволоку или
35 лист, например, с получением металлического продукта в желательной форме. Желательно, чтобы смесевые тела, полученные способами по настоящему изобретению, подвергались дополнительным обработкам (где предполагается нагрев) сразу же по завершении процесса по изобретению, до охлаждения, чтобы выгодно использовать скрытое теплосодержание смесевых тел после завершения способа по изобретению.

40 [0061] Теперь изобретение будет описано лишь в качестве примера со ссылкой на нижеследующие неограничивающие примеры. Хотя эти примеры главным образом относятся к восстановлению оксидов железа до железа, должно быть понятно, что примеры являются только иллюстративными и что таким же образом могут быть обработаны оксиды других металлов.

45 [0062] В Примерах было использовано устройство 10 реторты лабораторного масштаба, схематичное изображение которого в разрезе показано на фигуре 4. На фиг. 4 устройство 10 включает внутреннюю трубчатую реторту 19, в которую вводится шихта смесевых тел из углеродистого материала, содержащего оксид металла материала.

Устройство обычно размещается на платформе, которая включает точки подъема для захватов 17 вилочного подъемника. Устройство 10 имеет основную нагревательную камеру 18, над которой размещается полость, заполненная огнеупорным материалом 14. Нагревательная камера 18 включает вход для газовой горелки 16 и альтернативный вход 15 для горелки. Имеется основной выпуск 12, размещенный в верхней области нагревательной камеры 18. От верхней области внутренней трубчатой реторты 19 отходит основной газовыпускной канал 11 и гнездо 13 для доступа термопары. Устройство 10 будет надлежащим образом изготовлено из материала, который стабилен и сохраняет свои механические свойства при повышенной температуре. Например, пригодны нержавеющие стали, такие как Inconel 600™ и 253 MA™ (сплавы Fe, Co и Ni).

Примеры

Пример 1 - проведение HydroMOR-процесса при рабочей температуре 850°C и времени пребывания 1 час с использованием прокатной окалины из Виктории и лигнита из Мэдингги в соотношении 50:50

15 Предположение

[0063] HydroMOR-процесс, включающий in-situ газификацию смесевых гранул, достигает восстановления оксида металла при температурах ниже традиционных значений от 850°C до 1100°C, так что получается гранула, содержащая полученное прямым восстановлением железо.

20 Переменные параметры

[0064] Прокатная окалина из Виктории и лигнит из Мэдингги были использованы при соотношении в сухой смеси 50:50.

[0065] Повторные испытания будут проведены при 1-часовом времени пребывания.

[0066] Целевая рабочая температура, настроенная на 850 градусов.

25 Базовая теория

[0067] Вкратце, HydroMOR-процесс обеспечивает сильно восстановительную атмосферу, которая позволяет проводить восстановление металлов из минералов и их оксидов. К настоящему времени было показано проведение этого процесса с успешным восстановлением железа из нескольких различных подаваемых материалов (железная руда, никелевые хвосты, ильменит).

Оборудование

1. Устройство реторты лабораторного масштаба, как изображено на фиг. 4.
2. Регистратор данных с термопары.
3. Индукционная печь (10 кг).

35 Исходные материалы

Лигнит из Мэдингги - анализ состава:

M% ar	Приближенный анализ (%db)			Элементный анализ (%db)					Теплотворная способность (МДж/кг)		
	Зола	Летучие вещества	Связанный углерод	C	H	N	S	O	Брутто сухой	Брутто влажный	Нетто влажный
40 55,40	12,90	45,5	41,6	55,00	4,10	0,44	3,74	23,8	21,9	9,8	8,1

Оксид металла в прокатной окалине - анализ состава:

Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Mn	Ti	P	Zn	Cu	Cr	Mo	Ni	Прочие
0,53	0,05	63,2	-	-	-	-	0,46	0,05	0,05	-	0,14	0,07	0,01	-	4,63

45 Процедура

Испытание образца

Смесевая гранула с примешанными к 50% прокатной окалины 50% лигнита в расчете на сухой вес

Загрузка

- 7 кг
- 4,29% влаги

Описание испытания

- 5
- Начальная температура - 9°C
 - Время пребывания - 60 минут
 - Продолжительность испытания - 160 минут
 - Целевая температура пребывания - 850°C
 - Конечная температура - 850°C

10 Этапы

1. Расчет исходных материалов для соответствия требуемым экспериментальным исходным соотношениям.

2. Приготовление материалов. Измельчение и просеивание всех исходных материалов до 100%-ного прохода через сито с размером 5 мм. Тщательное смешение и добавление 15 воды для достижения желательной для формования гранул консистенции.

3. Экструзия гранул и хранение для сушки.

4. Проверка гранул спустя 24-48 часов, и как только достигнут надлежащий уровень влажности (<5%), эксперимент можно продолжать.

5. Загрузка, сборка и закупоривание испытательной реторты. Добавлена 20 испытательная загрузка.

6. Проверки на безопасность.

7. Настройка контрольно-измерительных приборов и регистратора данных.

8. Зажигание газовой горелки.

9. Проведение испытания - нагрев до заданного значения температуры (850°C).

25 10. Выдерживание температуры на заданном значении 850°C в течение назначенного времени пребывания (1 час).

11. Выключение горелки.

12. Оставление для охлаждения до температуры окружающей среды, 5-10 часов (в течение ночи).

30 13. Разборка реторты.

14. Взвешивание конечного продукта.

15. Отбор образца для лабораторного анализа.

16. Плавка остальных гранул продукта в индукционной печи, удаление шлака и пустой породы.

35 17. Отбор образца металла для анализа.

Конечные результаты

Испытание 1

Массовый баланс

40 7,00 кг на входе - 4,30 кг на выходе - 64,4% сохранения массы (восстановленные гранулы)

Анализ

Восстановленные гранулы

Конечный анализ (%)																
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe(T)	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	ZnO	CuO	Cr ₂ O ₃	NiO	MoO ₃	C	Fe ⁰
2,17	1,2	78,1	11,7	2,42	0,12	0,03	0,46	0,04	0,05	-	0,15	0,07	0,03	0,02	0,27	75,7

45 [0068] Следует отметить, что в вышеуказанном конечном анализе и на протяжении этого документа Fe(T) означает общее железо, содержащееся в образце, и Fe⁰ означает

железо нулевой валентности, или металлическое железо.

Металл

Анализ полученного железа (%)													
Fe	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Al
98,98	0,02	0,02	0,15	0,54	0,03	0,04	0,01	0,01	0,15	-	-	0,01	0,04

Обсуждение и выводы

[0069] Анализ показывает значение углерода 0,02% - этот низкий уровень содержания углерода в первичном железе необычен, и важны логические выводы. Для получения подобных уровней в промышленности в настоящее время материал получается химическим путем в лабораторных условиях. Полученное химическим путем железо главным образом используется в качестве аналитических стандартов и является исключительно дорогостоящим. Оно также является довольно реакционноспособным в определенных условиях и составляет идеальный катализатор в таких применениях, как газогенерация.

[0070] Возможность недорогого пути получения химически чистого альфа-железа значительно повышает ценность HydroMOR-процесса.

[0071] Это испытание было особенно показательным, так как оно было проведено на исходной смеси гранул Матмора и поэтому было пригодно к применению в качестве сравнения между результатами более ранних опытных работ и результатами, полученными с использованием нового метода.

Пример 2 - проведение HydroMOR-процесса при рабочей температуре 870°C с использованием шламов индийской железной руды и индийского лигнита в соотношении 80:20 (в расчете на сухой вес) с временем пребывания 1,5 или 2 часа

Предположение

[0072] HydroMOR-процесс, включающий in-situ газификацию смесевых гранул, достигает восстановления оксида металла при температурах ниже традиционных значений от 850°C до 1100°C, так что получается гранула, содержащая полученное прямым восстановлением железо. Это испытание рассчитано на измерение изменений в выходных данных, появляющихся в результате вариаций времени пребывания.

Переменные параметры

[0073] Шламы индийской железной руды и индийский лигнит были использованы при соотношении в сухой смеси 80:20.

[0074] Температура установлена на 870°C.

[0075] Испытуемым переменным параметром является время пребывания. Повторные испытания будут проводиться при времени пребывания 1,5 часа и 2 часа.

Базовая теория

[0076] HydroMOR-процесс обеспечивает сильно восстановительную атмосферу, которая позволяет проводить восстановление металлов из минералов и их оксидов. К настоящему времени было показано проведение этого процесса с успешным восстановлением железа из нескольких различных подаваемых материалов (железная руда, никелевые хвосты, ильменит). Это испытание предназначено для оценки пределов целевой операции по параметрам работы испытательной установки.

Оборудование

1. Устройство реторты лабораторного масштаба.
2. Регистратор данных с термопары.

Исходные материалы

Лигнит из Индии - анализ состава:

M% ar	Приближенный анализ			Элементный анализ (%db)					Теплотворная способность (МДж/кг)		
	Зола	Летучие	Связанный	С	Н	N	S	О	Брутто сухой	Брутто влажный	Нетто влажный
51,40	5,40	51,00	43,70	67,30	5,00	0,65	1,95	19,80	26,60	12,90	11,30
Анализ золы (%db)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	SO ₃		
	35,70	15,70	4,20	0,79	0,15	4,50	0,54	16,30	20,90		

Оксид металла в шламах индийской железной руды - анализ состава:

Fe(T)	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ППП	P ₂ O ₅	S	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	ZnO	CuO	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	C
61,34	87,7	8,07	1,49	2,34	0,07	0,01	0,07	0,03	0,09	0,04	0,03	0,1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Метод испытания

1. Расчет исходных материалов.

2. Приготовление материалов. Измельчение и просеивание всех исходных материалов до 100%-ного прохода через сито с размером 5 мм. Тщательное смешение и добавление воды для достижения желательной для формования гранул консистенции.

3. Экструзия гранул и хранение для сушки.

4. Проверка гранул спустя 24-48 часов, и как только достигнут надлежащий уровень влажности (<5%), эксперимент можно продолжать.

5. Загрузка, сборка и закупоривание испытательной реторты. Навешена испытательная загрузка в 8 кг.

6. Проверки на безопасность.

7. Настройка контрольно-измерительных приборов и регистратора данных.

8. Зажигание газовой горелки.

9. Проведение испытания - нагрев до заданного значения температуры (860°C).

10. Выдерживание температуры на заданном значении 860°C в течение назначенного времени пребывания (1,5 и 2 часа).

11. Выключение горелки.

12. Оставление для охлаждения до температуры окружающей среды, 5-10 часов (в течение ночи).

13. Разборка реторты.

14. Взвешивание конечного продукта.

15. Отбор образца для лабораторного анализа.

16. Хранение продукта на месте в банках для образцов.

17. Выбрасывание лишних гранул продукта.

Процедура

Испытание образца

Расчет смеси смесевые гранулы

Испытание 1

Исходный	Металл Oxide	Сухой Matter	Влага	Лигнит	Сухой Matter	Влага	Флюс	Всего
Исходный (wb)	25,870	25,870	0,00%	12,18	6,468	46,90%	1,960	40,010
Конечный	25,870	25,870	0%	6,468	6,468	0%	1,960	34,298

Загрузка

- 8 кг

- 0,78% влаги

Описание испытания

- Начальная температура - 34°C

- Время пребывания - 90 минут

- Продолжительность испытания - 150 минут (приблизительно)
- Целевая температура пребывания - 850°C
- Конечная температура - 874°C

Конечные результаты

5 Испытание 1

Массовый баланс

8,00 кг на входе - 5,00 кг на выходе - 62% сохранения массы

Анализ

10

Конечный анализ (%)																
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe(T)	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	ZnO	CuO	Cr ₂ O ₃	NiO	MoO ₃	C	Fe ⁰
9,68	2,09	66,5	0,35	0,11	0,1	0,17	0,09	1,99	0,10	0,04	0,04	0,07	0,03	0,07	7,22	35,2

Испытание 2

15

Исходный	Оксид металла	Сухое вещество	Влага	Лигнит	Сухое вещество	Влага	Флюс	Всего
Исходный (wb)	25,870	25,870	0,00%	12,180	6,468	46,90%	1,960	40,010
Конечный (вес. db)	25,870	25,870	0%	6,468	6,468	0%	1,960	34,298

Загрузка

- 8 кг

20 - 3,06% влаги

Описание испытания

- Начальная температура - 11°C

- Время пребывания - 120 минут

- Целевая температура пребывания - 870°C

25 - Продолжительность испытания - 240 минут

- Конечная температура - 868°C

Конечные результаты

Испытание 2

Массовый баланс

30 8,00 кг на входе - 4,70 кг на выходе - 58% сохранения массы

Анализ

35

Конечный анализ (%)																
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe(T)	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	ZnO	CuO	Cr ₂ O ₃	NiO	MoO ₃	C	Fe ⁰
10,8	2,39	77,3	0,96	0,27	0,06	0,15	0,12	2,13	0,21	0,04	0,05	0,04	0,02	0,12	0,65	60,4

Обсуждение и выводы

[0077] Это повторное испытание показывает большую вариацию извлечения Fe в металл в этих неоптимизированных составах или режимах испытаний. Однако оба испытания Примера 2 показывают приемлемые уровни извлечения и демонстрируют возможность извлечения Fe в металл посредством HydroMOR-процесса из материала образцов шламов железной руды.

Пример 3 - проведение HydroMOR-процесса при рабочей температуре 870°C и времени пребывания 1 час с использованием прокатной окалины и индийского лигнита в соотношении 80:20

45 Предположение

[0078] HydroMOR-процесс, включающий in-situ газификацию смесевых гранул, достигает восстановления оксида металла при температурах ниже традиционных значений от 850°C до 1100°C, так что получается гранула, содержащая полученное

прямым восстановлением железа. Это испытание рассчитано на измерение изменений в выходных данных в результате вариаций температуры, времени пребывания и состава исходных материалов.

Переменные параметры

5 Прокатная окалина и лигнит был использованы при соотношении в сухой смеси 80:20.

[0079] Повторные испытания будут проводиться при времени пребывания 1 час.

[0080] Целевая рабочая температура установлена на 870 градусов.

Базовая теория

10 [0081] HydroMOR-процесс обеспечивает сильно восстановительную атмосферу, которая позволяет проводить восстановление металлов из минералов и их оксидов. К настоящему времени было показано проведение этого процесса с успешным восстановлением железа из нескольких различных подаваемых материалов (железная руда, никелевые хвосты, ильменит). Это испытание предназначено для оценки пределов

15 целевой операции по параметрам работы испытательной установки.

Оборудование

1. Устройство реторты лабораторного масштаба.

2. Регистратор данных с термопары.

Исходные материалы

20 Лигнит - анализ состава:

M% ar	Приближенный анализ (%db)			Элементный анализ (%db)					Теплотворная способность (МДж/кг)		
	Зола	Летучие вещества	Связанный углерод	C	H	N	S	O	Брутто сухой	Брутто влажный	Нетто влажный
51,40	5,40	51,00	43,70	67,30	5,00	0,65	1,95	19,80	26,60	12,90	11,30

25

Анализ золы (%db)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	SO ₃	
35,70	15,70	4,20	0,79	0,15	4,50	0,54	16,30	20,90	

Оксид металла в прокатной окалине - анализ состава:

30

Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Mn	Ti	P	Zn	Cu	Cr	Mo	Ni	Прочие
0,53	0,05	63,2	-	-	-	-	0,46	0,05	0,05	-	0,14	0,07	0,01	-	4,63

Процедура

Испытание образца

35 Смесевая гранула с примешанными к 80% железной руды 20% лигнита в расчете на сухой вес

Загрузка

- 8 кг
- 3,10% влаги

40

Описание испытания

- Начальная температура - 28°C
- Время пребывания - 60 минут
- Целевая температура пребывания - 870°C
- Продолжительность испытания - 130 минут
- Конечная температура - 870°C

45

Экспериментальный метод

1. Расчет исходных материалов. Для соответствия требуемым экспериментальным исходным соотношениям.

2. Приготовление материалов. Измельчение и просеивание всех исходных материалов

до 100%-ного прохода через сито с размером 5 мм. Тщательное смешение и добавление воды для достижения желательной для формирования гранул консистенции.

3. Экструзия гранул и хранение для сушки.

4. Проверка гранул спустя 24-48 часов. Как только достигнут надлежащий уровень влажности (<5%), эксперимент можно продолжать.

5. Загрузка, сборка и закупоривание испытательной реторты. Навешена испытательная загрузка в 8 кг.

6. Проверки на безопасность.

7. Настройка контрольно-измерительных приборов и регистратора данных.

8. Зажигание газовой горелки.

9. Проведение испытания - нагрев до заданного значения температуры (870°C).

10. Выдерживание температуры на заданном значении 870°C в течение назначенного времени пребывания (1 час).

11. Выключение горелки.

12. Оставление для охлаждения до температуры окружающей среды, 5-10 часов (в течение ночи).

13. Разборка реторты.

14. Взвешивание выходного продукта.

15. Отбор образца для лабораторного анализа.

16. Хранение продукта на месте в банках для образцов.

17. Выбрасывание лишних гранул продукта.

Конечные результаты

Массовый баланс

8,00 кг на входе - 5,60 кг на выходе - 70% сохранения массы

25 Анализ - восстановленные гранулы

Конечный анализ (%)																
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe(T)	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	ZnO	CuO	Cr ₂ O ₃	NiO	MoO ₃	C	Fe ⁰
12,6	3,22	72,2	3,34	0,82	0,79	0,37	0,53	0,82	0,18	0,01	0,18	0,07	0,03	0,01	0,09	61,1

30 Извлечение Fe в металл оценивается в 78%.

Обсуждение и выводы

[0082] Успех этого испытания в получении высокого извлечения Fe при исключительно низком содержании углерода предоставляет возможность применения HydroMOR-процесса при получении высокочистой альфа-фазы железа. Следует отметить, что эти испытания представляют неоптимизированные составы и режимы испытаний.

[0083] Это испытание было проведено при соотношении компонентов смеси в грануле 80:20, которое представляется сбалансированным между получением восстановительного потенциала и минимизацией содержания остаточного углерода в продукте.

40 Пример 4 - проведение HydroMOR-процесса при рабочей температуре 900°C и времени пребывания 1 час с использованием минеральных песков ильменита и индийского лигнита в соотношении 80:20

Предположение

45 [0084] HydroMOR-процесс, включающий in-situ газификацию смесевых гранул, достигает восстановления оксида металла при температурах ниже традиционных значений от 850°C до 1100°C, так что получается гранула, содержащая полученное прямым восстановлением железо. Это испытание рассчитано на измерение изменений в выходных данных в результате вариаций температуры, времени пребывания и состава

исходных материалов.

Переменные параметры

[0085] Ильменит и лигнит были использованы при соотношении в сухой смеси 80:20.

[0086] Повторные испытания будут проводиться при времени пребывания 1 час.

5 [0087] Целевая рабочая температура установлена на 900 градусов.

Базовая теория

[0088] HydroMOR-процесс обеспечивает сильно восстановительную атмосферу, которая позволяет проводить восстановление металлов из минералов и их оксидов. К настоящему времени было показано проведение этого процесса с успешным
10 восстановлением железа из нескольких различных исходных материалов (железная руда, никелевые хвосты, ильменит). Это испытание позволит оценить возможность восстановления железа из ильменита с использованием HydroMOR-процесса.

Оборудование

1. Устройство реторты лабораторного масштаба.

15 2. Регистратор данных с термопары.

Исходные материалы

Лигнит - анализ состава:

M% ar	Приближенный анализ (%db)			Элементный анализ (%db)					Теплотворная способность (МДж/кг)		
	Зола	Летучие вещества	Связанный углерод	C	H	N	S	O	Брутто сухой	Брутто влажный	Нетто влажный
51,40	5,40	51,00	43,70	67,30	5,00	0,65	1,95	19,80	26,60	12,90	11,30

Анализ золы (%db)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	SO ₃	
35,70	15,70	4,20	0,79	0,15	4,50	0,54	16,30	20,90	

Оксид металла в ильмените - анализ состава:

Fe(T)	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ППП	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	ZnO	CuO	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	C
17,10	22,00	12,00	17,40	4,63	0,01	3,51	1,39	0,25	0,20	1,16	35,00	0,01	0,04	0,68	-	0,80

30 Процедура

Испытание образца

Смесевая гранула с примешанными к 80% ильменита 20% лигнита в расчете на сухой
вес

Загрузка

- 35 • 8 кг
- 1,05% влаги

Описание испытания

- Начальная температура - 24°C
- Время пребывания - 60 минут
- 40 • Продолжительность испытания - 120 минут
- Температура пребывания - 900°C
- Конечная температура - 900°C

Экспериментальный метод

1. Расчет исходных материалов. Для соответствия требуемым экспериментальным
45 исходным соотношениям.

2. Приготовление материалов. Измельчение и просеивание всех исходных материалов до 100%-ного прохода через сито с размером 5 мм. Тщательное смешение и добавление воды для достижения желательной для формирования гранул консистенции.

3. Экструзия гранул и хранение для сушки.
4. Проверка гранул спустя 24-48 часов, как только достигнут надлежащий уровень влажности (<5%), эксперимент можно продолжать.
5. Загрузка, сборка и закупоривание испытательной реторты. Навешена
испытательная загрузка в 8 кг.
6. Проверки на безопасность.
7. Настройка контрольно-измерительных приборов и регистратора данных.
8. Зажигание газовой горелки.
9. Проведение испытания - нагрев до заданного значения температуры (900°C).
10. Выдерживание температуры на заданном значении 900°C в течение назначенного времени пребывания (1 час).
11. Выключение горелки.
12. Оставление для охлаждения до температуры окружающей среды, 5-10 часов (в течение ночи).
13. Разборка реторты.
14. Взвешивание выходного продукта.
15. Отбор образца для лабораторного анализа, включая рентгенодифракционный анализ.
16. Отбор образца для магнитной сепарации.
20. Проведение магнитной сепарации обожженного ильменита на лабораторном магнитном сепараторе непрерывного действия.
18. Хранение продукта на месте в банках для образцов.
19. Выбрасывание лишних гранул продукта.
- Конечные результаты
25. Массовый баланс
8,00 кг на входе - 6,65 кг на выходе - 83% сохранения массы
Аналитический отчет о рентгенодифракционном анализе (XRD)
(выполнен на необработанном выходном, не подвергнутом концентрированию магнитной сепарацией образце)
30. Условия измерения:
Имя файла S:\JZ\xxxxxxx.xrdml
Дата/время измерения 25/05/2016, 10:01:49 утра
Исходное положение [$^{\circ}$ 2Th.] 4,9983
Конечное положение [$^{\circ}$ 2Th.] 89,9923
35. Величина шага [$^{\circ}$ 2Th.] 0,0070
Длина образца [мм] 10,00
Материал анода Cu
K-Alpha1 [\AA] 1,54060
K-Alpha2 [\AA] 1,54443
40. K-Beta [\AA] 1,39225
Настройки генератора 40 мА, 40 кВ
Вращение Да
[0089] Рентгенограмма образца, полученная при анализе образца, показана как фиг.

5. Подобранные фазы:

Ссылочный код	Название соединения	Химическая формула	Название минерала
04-003-1504	Железо	Fe	
01-077-9496	Оксид кальция-титана	Ca(TiO ₃)	

01-079-6031	Оксид титана	TiO ₂	Рутил, синтетический
04-007-6628	Оксид магния-титана	Mg _{0,45} Ti _{2,55} O ₅	
01-070-3755	Оксид кремния	SiO ₂	Кварц
04-017-8634	Карбонат кальция	Ca(CO ₃)	Ватерит, синтетический
04-014-4686	Оксид кальция-магния-алюминия-кремния	Ca ₂ Mg _{0,54} Al _{0,92} Si _{1,54} O ₇	Акерманит, алюминиевый, синтетический
00-022-0714	Силикат магния	MgSiO ₃	Энстатит, упорядоченный

Обсуждение и выводы

[0090] Оксиды железа не обнаружены в образце восстановленного продукта. А значит, все Fe-содержащие вещества были восстановлены до металлического состояния. Это испытание подчеркивает потенциал для восстановления Fe из ильменита, что будет обеспечивать извлечение Ti с меньшими затратами.

Пример 5 - проведение HydroMOR-процесса при рабочих температурах 500, 750, 860 и 920°C и времени пребывания от 30 минут до 3 часов с использованием прокатной окалины и лигнита из Мэдинггли в соотношении 75:25

Предположение

[0091] HydroMOR-процесс, включающий in-situ газификацию смесевых гранул, достигает восстановления оксида металла при температурах ниже традиционного температурного диапазона. Получается гранула, в основном содержащая полученное прямым восстановлением железо. Это испытание предназначено показать оптимальный диапазон эксплуатации испытательной установки HydroMOR. Оценивали изменения степени извлечения металла и выходных данных в результате вариаций температуры и времени пребывания.

Переменные параметры

[0092] Прокатная окалина и лигнит из Мэдинггли были использованы при соотношении в сухой смеси 75:25.

[0093] Будут испытаны переменные времена пребывания от 30 минут до 3 часов.

[0094] Будут испытаны переменные рабочие температуры – 500, 750, 860 и 920°C.

Базовая теория

[0095] HydroMOR-процесс обеспечивает сильно восстановительную атмосферу, которая позволяет проводить восстановление металлов из их оксидов. К настоящему времени было показано проведение этого процесса с успешным восстановлением железа из нескольких различных подаваемых материалов (железная руда, никелевые хвосты, ильменит). Это испытание предназначено для оценки целевого эксплуатационного диапазона рабочих параметров испытательной установки.

Оборудование

1. Устройство реторты лабораторного масштаба.
2. Регистратор данных с термопары.

Исходные материалы

Лигнит из Мэдинггли - анализ состава:

M% ar	Приближенный анализ (%db)			Элементный анализ (%db)					Теплотворная способность (МДж/кг)		
	Зола	Легучие вещества	Связанный углерод	C	H	N	S	O	Брутто сухой	Брутто влажный	Нетто влажный
51,4	5,40	51,00	43,70	67,30	5,00	0,65	1,95	19,80	26,60	12,90	11,30

Анализ золы (%db)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	SO ₃
35,70	15,70	4,20	0,79	0,15	4,50	0,54	16,30	20,90

[0096] Бурый уголь из Мэдинггли представляет собой разновидность лигнита, которая

геологически «молода» и имеет относительно высокие уровни содержания органических соединений и гуминовой кислоты в своей структуре. Это делает его пригодным для применения в промышленности по производству удобрений.

[0097] Уровни содержания органических соединений также обеспечивают высокие уровни водорода, который может высвободиться из их структур при правильных условиях.

[0098] Водород, высвобождающийся из угля Мэдингги, подходит для HydroMOR-процесса, когда применяются железные руды и окалины, но имеет тот недостаток, что он также имеет высокие уровни содержания сульфида двухвалентного железа, а иногда в конкретных геологических районах присутствуют некоторые уровни содержания соединений бора, которые рассматриваются как загрязняющие примеси при получении металла.

Оксид металла в прокатной окалине - анализ состава:

Spectrometer Services PTY. LTD.

Спектрографический и химический анализ

ABN 20 004 505 43

206 Newlands Road, Coburg 3058

P.O. Box 135, Coburg 3058

Phone (03) 9350 1766 Fax (03) 9354 1052

ТОЛЬКО ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ ОТЧЕТ

Заказчик: Environmental Clean Technologies Наш ссылочный №: D15/2564 Дата: 2/10/

15

Вниманию: Keith Menley-Smith Заказ №: _____

Образец №	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe(T) %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	MnO %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	ZnO %	CuO %	Cr ₂ O ₃ %	NiO %	MoO ₃ %	ZrO ₂ %
Окалина 24/9/15	0,54	0,07	69,8	0,29	0,06	0,01	0,01	0,69	0,02	0,07	<0,01	0,05	0,10	0,04	0,01	0,01
	C %	S %														
Окалина 24/9/15																

Метод: ISP-AES (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой)

Примечание: результаты «вес/вес» на образцах в полученном состоянии SSI08-30.01.06

[0099] Этот материал происходил по-разному из прежних образцов и был подвергнут по меньшей мере трем процессам с повторным нагревом, приводя к структуре, которая не является такой же мелкой или плотной, как другие использованные окалины. Также имеются некоторые загрязнения, видимые в продукте, которые влияют на процесс смешения.

Процедура

[0100] Для этой серии испытаний использовали предварительно смешанные испытательные гранулы Матмора. Эти гранулы были смешаны при соотношении 75% окалины и 25% лигнита Мэдингги. Гранулы находились на хранении приблизительно 6 месяцев. Опыт с использованием этих гранул был возможен при относительно больших тоннажах. Преимущество этого состоит в том, что мы были вполне уверены, что смешение подаваемых материалов согласуется с большим объемом, который труднее

контролировать при малых партиях.

1. Загрузка, сборка и закупоривание испытательной реторты. Испытательная загрузка обычно составляет 8-10 кг.

2. Проверки на безопасность.

5 3. Настройка контрольно-измерительных приборов и регистратора данных.

4. Зажигание газовой горелки.

5. Проведение испытания - нагрев до заданного значения температуры.

6. Выдерживание температуры на заданном значении в течение назначенного времени пребывания.

10 7. Выключение горелки.

8. Оставление для охлаждения до температуры окружающей среды, 5-10 часов (в течение ночи).

9. Разборка реторты.

10. Взвешивание выходного продукта.

15 11. Отбор образца для лабораторного анализа.

12. Хранение продукта на месте в банках для образцов.

13. Выбрасывание лишних гранул продукта.

[0101] Осуществили серию испытаний в диапазоне уставок времени и температуры.

Другие параметры существенно не изменяли.

20 Результаты

[0102] Результаты этих испытаний по извлечению железа графически изображены на фигуре 3.

Обсуждение и выводы

25 [0103] Особенно интересно то, что выполненная испытательная работа показала большую вариацию степени извлечения металла с температурой, при наблюдаемом оптимальном извлечении, происходящем в диапазоне температур 860-920°C.

[0104] Несколько не понятным интуитивно результатом является тот факт, что не оказался сколько-нибудь существенным выигрыш в извлечении при продлении времени пребывания. По этим данным можно предположить, что продление времени пребывания
30 могло бы быть в какой-то мере вредным для извлечения Fe в металл.

(57) Формула изобретения

1. Способ восстановления оксида металла до металла в непрерывном процессе, включающий:

35 а. непрерывное введение смесевых тел, полученных формованием смеси, включающей низкосортный углеродистый материал, имеющий влагосодержание от примерно 30% до примерно 70% и содержащий оксид металла материал, которые находятся в тесном контакте и при соотношении в сухой смеси от примерно 1:2 до примерно 1:10 по массе, в верхнюю область прямостоящей реторты;

40 б. перемещение упомянутых тел из упомянутой верхней области в нагретую нижнюю область упомянутой реторты, где упомянутые смесевые тела подвергают повышению температуры вплоть до примерно 950°C и где упомянутые смесевые тела подвергают воздействию восстановительного газа, генерируемого на месте, в течение периода времени от примерно 15 минут до примерно 3 часов, с получением тем самым
45 содержащего восстановленный металл продукта; и

с. непрерывное удаление содержащего восстановленный металл продукта из нижней области реторты.

2. Способ по п. 1, в котором смесевые тела, включающие низкосортный углеродистый

материал и оксид металла, получают смешением/истиранием дисперсного низкосортного углеродистого материала и содержащего оксид металла материала с необязательным добавлением воды для получения пластичной массы, формованием влажных смесевых тел и сушкой с получением высушенных смесевых тел.

5 3. Способ по п. 2, в котором содержащий оксид металла материал представляет собой содержащую оксид металла минеральную руду или содержащий оксид металла материал, который является продуктом или побочным продуктом промышленного процесса, такого как сепарация или частичная очистка руд, обработка для получения продуктов или переработка продуктов или побочных продуктов.

10 4. Способ по п. 2, в котором влагосодержание упомянутых высушенных смесевых тел составляет до примерно 15 вес. %.

5. Способ по любому из пп. 2-4, в котором формование влажных смесевых тел происходит экструзией, и смесевые тела представляют собой гранулы.

15 6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором отношение в сухой смеси низкосортного углеродистого материала к содержащему оксид металла материалу составляет от примерно 1:3 до примерно 1:9 по массе.

7. Способ по любому из пп. 1-5, в котором отношение в сухой смеси низкосортного углеродистого материала к содержащему оксид металла материалу составляет примерно 1:5 по массе.

20 8. Способ по любому из пп. 1-7, в котором низкосортный углеродистый материал представляет собой лигнит или суббитуминозный уголь.

9. Способ по любому из пп. 1-7, в котором низкосортный углеродистый материал представляет собой торф.

25 10. Способ по любому из пп. 1-9, в котором содержащий оксид металла материал содержит один или более из оксида двухвалентного железа (FeO), гематита (Fe_2O_3), магнетита (Fe_3O_4), хромита (FeCr_2O_4), магнезиохромита (MgCr_2O_4), ильменита ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), марганцевой руды (Mn_2O_3) и лимонита ($\text{Fe} \cdot \text{Ni} \text{O}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$).

30 11. Способ по любому из пп. 1-10, в котором весь восстановительный газ является атмосферным или получается на месте.

12. Способ по любому из пп. 1-11, в котором упомянутые смесевые тела подвергают воздействию генерируемого на месте восстановительного газа в течение периода времени от примерно 20 минут до примерно 2 часов.

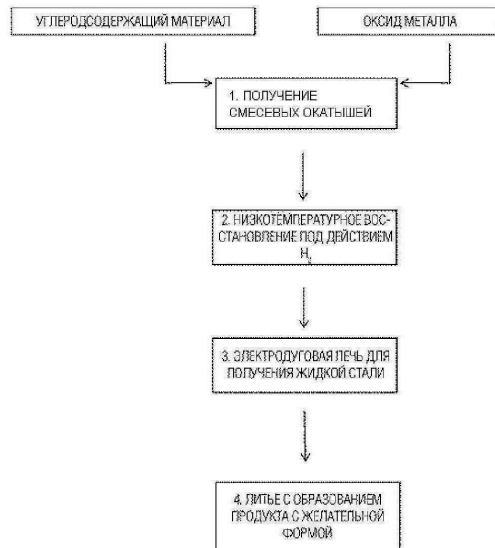
35 13. Способ по любому из пп. 1-12, в котором восстановительный газ содержит газы, выбранные из одного или более из углеводородов C_1 - C_{10} , H_2 , CO , CO_2 и H_2O .

14. Способ по п. 13, в котором углеводород включает углеводород C_1 - C_6 .

15. Способ по любому из пп. 1-13, в котором восстановление оксида металла представляет собой восстановление главным образом газообразным H_2 .

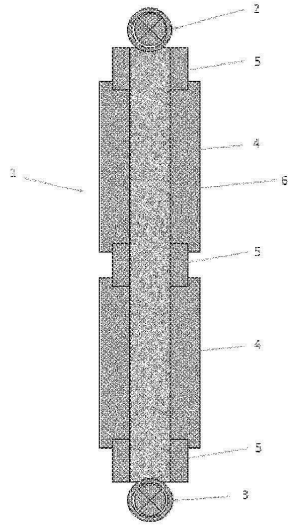
40 16. Способ по любому из пп. 1-15, в котором восстановление оксида металла происходит внутри смесевых тел вследствие выделяющегося внутри смесевых тел восстановительного газа.

1

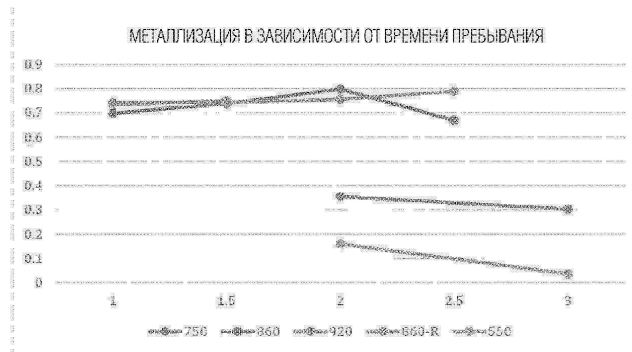


ФИГ. 1

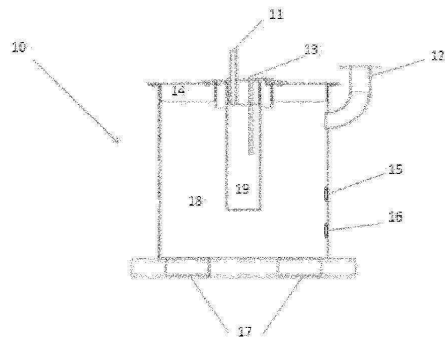
2



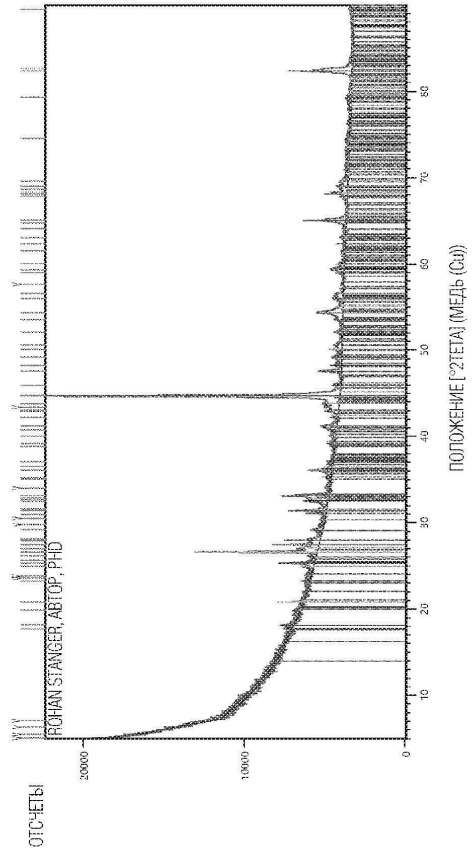
ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5