

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
OPIS PATENTOWY

wa, s

Nr 30126

Kl. 40 a, 11/50

C22b 5/12

Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H., Düsseldorf

Sposób redukcji tlenków metali za pomocą gazów

Zgłoszono 24 lipca 1937

Udzielono 16 października 1941

Pierwszeństwo: 29 października 1936 (Niemcy)

Znane są liczne sposoby wytwarzania żelaza gąbczastego z rud żelaznych, bez zastosowania węgla (koksu) w stanie stałym, przez bezpośrednią redukcję tych rud gazami, np. tlenkiem węgla, wodorem, węglowodorami względnie mieszaniną tych gazów. Jednakże proponowane sposoby nie opłacały się w praktyce. Taki sposób redukcji rud, któryby nadawał się do zastosowania w praktyce, musi umożliwiać szybką i całkowitą redukcję rud, dobre wyzyskanie gazów redukcyjnych oraz musi być łatwy w przeprowadzeniu go, bez konieczności stosowania skomplikowanych urządzeń. Dotychczas znane sposoby redukcji rud gazami nie pozwalają na osiągnięcie tych warunków, przede wszystkim wskutek zbyt małej szybkości przebiegu

redukcji. Na rysunku fig. 1 przedstawiono wykres niekorzystnego przebiegu redukcji rud gazami. Odcięte tego wykresu wskazują stopień redukcji w procentach, a rzędne — zawartość procentową dwutlenku węgla w gazach redukcyjnych. Na podstawie licznych doświadczeń, przy zastosowaniu czystego tlenku węgla do redukcji najróżniejszych rud, przedstawiono trzy krzywe odpowiadające redukcji trzech rodzajów rud żelaznych, różniących się bardzo znacznie pod względem ich właściwości chemicznych i fizycznych. Krzywa I przedstawia zdolność redukcyjną tlenku żelaza w bardzo silnym rozdrobnieniu (wykonana według Branda), krzywa II — ubogiej rudy o zawartości 30% żelaza i krzywa III — bogatej rudy o zawartości

60% żelaza. Początkowy stromy spadek krzywych wskazuje, że na początku redukcji szybkość redukcji i ilość gazu biorącego udział w reakcji w określonym czasie są znaczne przy redukcji czystego tlenku żelaza mniej więcej do stopnia redukcji = 35%, a przy redukcji rud, odpowiednio do ich jakości, aż do stopnia redukcji = około 20 — 30%. Dalszy łagodny przebieg krzywych wskazuje, że nawet przy redukcji czystego tlenku żelaza szybkość przebiegu reakcji znacznie zmniejsza się i tak bardzo zmniejsza się aktywność gazu, że nawet w najkorzystniejszych warunkach całkowite zredukowanie rudy jest możliwe dopiero po bardzo długim czasie, i to nawet przy zastosowaniu gazów redukcyjnych, nie zawierających produktów utlenienia, jak pary wodnej lub dwutlenku węgla. To nagłe zmniejszanie się prędkości reakcji rozpoczyna się z chwilą, gdy na powierzchni rudy utworzy się warstwa metalicznego żelaza. Gazy redukcyjne dyfundują przez tę warstwę metalicznego żelaza zbyt powoli, wskutek czego mogą zredukować w jednostce czasu tylko nieznaczne ilości tlenku żelaza. Przez usunięcie z gazów redukcyjnych dwutlenku węgla i pary wodnej, powstających podczas redukcji, oraz przez nadanie pozostałym gazom obiegu kołowego można wprawdzie osiągnąć całkowite wyzyskanie gazów redukcyjnych, jednak potrzebne do tego celu urządzenia są tak skomplikowane i proces przez to staje się tak drogi, że sposób ten dotychczas nie znalazł zastosowania przemysłowego.

Całkowitą i szybką redukcję rud starano się również uzyskać w ten sposób, że z gazów redukcyjnych, zawierających węgiel, wydzielano węgiel, którym zredukowano następnie niezredukowane jeszcze tlenki rudy. Proponowano (patrz patent francuski nr 582 658) poddawać rudę, zmieszaną z topnikami, działaniu bogatego w węgiel gazu w przeciwnym kierunku przy

ustawicznym mieszaniu rudy i w stale wzrastającej temperaturze, nie przekraczającej jednak temperatury spiekania się rudy. W niższych temperaturach, od około 250°C, tworzy się przy tym najpierw na powierzchni ziarn rudy mała ilość żelaza metalicznego, z powodu działania wodoru znajdującego się w gazie, przy czym żelazo to służy dalej jako katalizator, który powoduje wydzielanie się węgla z gazów redukcyjnych. Wraz ze wzrostem temperatury następuje reakcja pomiędzy tym węglem a rudą z utworzeniem czystego żelaza, które znów służy jako katalizator przy wstępnym wydzielaniu węgla z gazów. Wydzielanie węgla z gazów redukcyjnych i reakcja wytworzonego węgla z niezredukowaną rudą powtarza się we wzrastającej temperaturze tak długo, aż wszystkie tlenki żelaza zostaną zredukowane do żelaza metalicznego. Jednakże wyzyskanie gazu redukcyjnego również i w tym przypadku jest bardzo małe. W celu osiągnięcia zadowalającego wydzielania się węgla z gazów konieczne jest zredukowanie powierzchni ziarn rudy do metalu. Utworzenie metalicznego żelaza w niskich temperaturach, panujących w piecu redukcyjnym w miejscu, w którym ruda jest wprowadzana do pieca, jest osiągalne tylko przy stosowaniu takich gazów redukcyjnych, które zawierają nieznaczną ilość dwutlenku węgla i pary wodnej.

Strefa, w której panuje temperatura około 250°C, znajduje się w piecu po stronie otworu do usuwania z niego materiału. Gazy, wchodzące do tej strefy, muszą zawierać bardzo dużo czynnika redukcyjnego, a mogą być tylko częściowo wyzyskane w tej części pieca z powodu małej szybkości przebiegu reakcji w niskich temperaturach.

Według innego znanego sposobu (patrz patent amerykański nr 1 370 915) gazami redukcyjnymi redukuje się rudę, uprzednio ogrzaną wstępnie gazami odlotowymi

do temperatury redukcji = 800 — 900°C, wskutek czego 75% tlenków żelaza zawartych w rudzie zostaje zredukowanych do żelaza metalicznego. Materiał ten następnie ochładza się przez zetknięcie z gazami redukcyjnymi, zwierającymi węgiel, przy czym węgiel z tych gazów wydziela się jednocześnie obficie na ochłodzonym materiale gąbczastym. Wreszcie tę mieszaninę nawęglonego materiału gąbczastego przetapia się razem z niezredukowaną rudą, przy czym także pozostała część rudy redukuje się tym węglem. Przy tym sposobie wyzyskanie gazu redukcyjnego jest również bardzo nieekonomiczne, ponieważ, jak wskazują krzywe wykresu na fig. 1, tak daleko idąca redukcja aż do żelaza metalicznego, poprzedzająca nawęglanie, jest związana ze złym przetwarzaniem gazu.

Sposób według wynalazku niniejszego pozwala na osiąganie zarówno szybkiej i całkowitej redukcji rudy żelaznej, jak i dobrego i całkowitego wyzyskania gazów redukcyjnych.

Ruda zostaje zredukowana najpierw mieszaniną gazów do stopnia redukcji 20 — 30%. Zawartość produktów utlenienia w tej mieszaninie gazów (dwutlenku węgla i pary wodnej) musi być dobrana tak, aby znajdowała się w zakresie ograniczonym liniami redukcji $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ i $FeO \rightarrow Fe$ znanego wykresu równowagi w układzie $Fe \rightarrow O$ (porównać Landolt - Börnstein, Chemisch - physikalische Tabellen, Ergänzungsband 3, tom III, strona 2556). Dopuszczalne jest też w tym przypadku nieznaczne przekroczenie linii wykresu $FeO \rightarrow Fe$. Następnie na zredukowanym materiale wydziela się węgiel w obecności katalizatorów i wreszcie, wskutek reakcji wydzielonego węgla, który jest chemicznie bardzo aktywny, z niezupełnie jeszcze zredukowaną rudą uzyskuje się całkowitą redukcję.

W celu osiągnięcia dobrej redukcji na-

leży zachować warunek, aby podgrzana i wyprażona ruda została zredukowana najpierw tylko do stopnia redukcji 20 — 30%, i to mieszaniną gazów redukcyjnych, która zawiera tak dużo produktów utlenienia, że redukcja tlenków rudy do metalicznego żelaza w ogóle nie jest możliwa lub też zachodzi tylko w nieznacznym stopniu, aby zaś dalsza redukcja odbywała się wskutek działania węgla wydzielonego z gazów redukcyjnych. Wydzielanie się węgla z gazów redukcyjnych wskutek tworzenia się metalicznego żelaza pozwala mianowicie na uniknięcie zmniejszenia się szybkości redukcji wskutek wytworzenia się żelaza metalicznego i związanego z tym złego przetwarzania gazu redukcyjnego i pozwala nie tylko na uzyskanie całkowitej redukcji i skrócenia czasu redukowania, ale też tak na zupełne wyzyskanie gazu, że, praktycznie biorąc, cała ilość wodoru i tlenku węgla, zawartego w gazach użytych do redukcji, zamienia się na dwutlenek węgla i parę wodną. Nie potrzeba zatem regenerować gazu i wprowadzać go do procesu w obiegu kołowym. Do redukcji rud stosuje się gazy lub ich mieszaniny, zawierające tlenki węgla, albo gazy zawierające węgiel w postaci metanu lub innych węglowodorów.

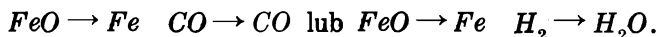
Sposób redukcji rudy według wynalazku niniejszego przeprowadza się w trzech zabiegach (stopniach), jak przedstawiono schematycznie na fig. 2. W pierwszym zabiegu ogrzana i wyprażona ruda styka się z opuszczającymi strefę nawęglania gazami które zawierają produkty utlenienia w ilościach wyżej podanych. W tej strefie gazy redukują rudę do stopnia redukcji = 20 — 30%. Gaz redukcyjny, zastosowany w tym okresie redukcji, nie może zredukować tlenków rudy do metalu, jednak może spowodować redukcję rudy do stopnia redukcji = 20 — 30%. Liczne doświadczenia z redukcją najrozmaitszych rud wykazały, że szybkość redukcji mieszaniną gazową,

zawierającą już 33% dwutlenku węgla, do stopnia redukcji = 20 — 30%, nie była mniejsza, niż przy użyciu gazu redukcyjnego, nie zawierającego produktów utleniania. Godny uwagi jest fakt, że gaz ten, choć już w znacznej części został przetworzony, może redukować tlenek żelaza rudy z szybkością według wykresu na fig. 3. Z fig. 3 widać poza tym, że przetwarzanie gazu jest tak daleko idące, że, praktycznie biorąc, cały gaz zostaje przetworzony. Na ogół jednak można się zadowolić przetworzeniem gazu do takiego stopnia, aby zawierał on jeszcze tyle tlenku węgla i wodoru, by można go było spalić ze zwykłym powietrzem, z powietrzem wzbogaconym w tlen lub też z tlenem i uzyskać temperaturę, potrzebną do prażenia rudy i wstępnego ogrzania jej w strefie redukcji.

Temperatura w pierwszym zabiegu redukcji powinna być niższa od temperatury spiekania się rudy i — zależnie od jej właściwości — powinna wynosić około 1100 — 800°C, przy czym następuje spadek temperatury od strony wysypu rudy w

kierunku następnego zabiegu redukcji. Ten spadek temperatury jest korzystny do przetwarzania gazu redukcyjnego, ponieważ, jak wiadomo, równowaga pomiędzy tlenkiem żelazawym i roztworem stałym tlenku żelazawego w tlenku żelazawo-żelazowym przesuwają się wraz ze wzrostem temperatury w stronę większych zawartości w gazach redukcyjnych dwutlenku węgla względnie pary wodnej. Dzięki temu również uzyskuje się lepsze wyzyskanie gazu redukcyjnego.

Dzięki temu, że w pierwszym zabiegu redukcji gazy nie redukują tlenków do żelaza metalicznego, osiąga się tę szczególną korzyść, że ewentualnie zawarty w rudzie arsen lub antymon ulatnia się w tym zabiegu całkowicie. Jak wiadomo bowiem, arsen i antymon ulatniają się tylko w nieobecności żelaza metalicznego. W tym zabiegu nie może wytwarzać się żelazo metaliczne. Tworzenie się żelaza metalicznego może nastąpić w obecności gazów o określonym składzie chemicznym, jak to wynika z wykresu równowagi



W drugim zabiegu redukcji ruda, zredukowana do 20 — 30%, styka się z gazem bogatym w węgiel. Najodpowiedniejsza temperatura w tym zabiegu leży pomiędzy 400 i 900°C (przy przeróbce gazów zawierających tlenek węgla — 400 — 600°C, gazów zaś zawierających węglowodory — pomiędzy 700 — 900°C). Gaz bogaty w węgiel wydzielają tu obficie na rudzie w obecności katalizatorów węgiel jako pierwiastek lub też w postaci węglika. Szybkość przetwarzania gazu jest niezależna w najszerszych granicach od szybkości strumienia gazu. Ilość przetwarzanego w tym zabiegu gazu, a zatem i skład chemiczny gazu reguluje się najlepiej przez zmianę temperatury. Jako katalizatory służą znane substancje kontaktowe,

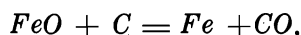
zwłaszcza metale grupy żelaza. Okazało się dalej, że dalsze wydzielanie węgla z gazu redukcyjnego w obecności rudy, na której już został wydzielony węgiel, jest znacznie przyspieszone. Katalizatory, znane jako korzystnie działające przy wydzielaniu węgla z gazu, mogą być w jakikolwiek sposób umieszczone w tej strefie pieca. Na przykład w piecu obrotowym, w tej jego strefie, ściany pieca mogą być wyłożone blachami stalowymi, niklowymi lub kobaltowymi lub też w piecu mogą być umieszczone przegrody do gazów, łopatkki lub łańcuchy, wykonane z powyższych metali. Metale te, jako katalizatory, mogą być umieszczone w piecu również w inny dowolny sposób, np. na ściankach, łopatkach lub przegrodach pieca, połączone z nimi przez

tłoczenie, walcowanie itd. Zanieczyszczanie katalizatorów przez wydzielanie się na nich węgla nie może zachodzić, ponieważ przy nieustannym ruchu rudy ociera się ona o katalizatory i stale oczyszcza ich powierzchnię.

W trzecim zabiegu redukcji materiał uprzednio zredukowany gazami redukcyjnymi do stopnia redukcji = 20 — 30%, a następnie nawęglony, ogrzewa się do wysokiej temperatury w specjalnej strefie pieca, najlepiej sąsiadującej ze strefą nawęglania, w której zachodzą reakcje pomiędzy wydzielonym węglem a niezredukowaną rudą. Ogrzewanie tej strefy przeprowadza się najlepiej w atmosferze gazu obojętnego lub w próżni. Gazami obojętnymi mogą być na przykład gorące gazy redukcyjne, zastosowane do nawęglania i redukcji. Gazy te oddają swe ciepło redukowanemu materiałowi ogrzewając go jednocześnie do żądanej temperatury. W celu podwyższenia temperatury tych gazów można doprowadzić do nich niedużą ilość powietrza zwykłego lub wzbogaconego w tlen lub też czystego tlenu, jednak gaz opuszczający tę strefę nie powinien zawierać w tym przypadku za dużo produktów utlenienia (około 10%), aby mógł jeszcze działać nawęglająco i redukująco. Ogrzewanie materiału w trzecim zabiegu redukcji może być uskuteczniane też w jakimkolwiek inny sposób przez dostarczanie ciepła z zewnątrz, np. za pomocą grzejników elektrycznych, lub przez dostarczanie ciepła od wewnątrz. Temperaturę, do której ma być ogrzany materiał, ustala się przy tym według gotowego produktu, jaki zamierza się otrzymać. W celu otrzymania żelaza gąbczastego lub ziarnistego najlepsza temperatura w trzecim zabiegu redukcji wynosi 900 — 1200°C. Można jednak też rozgrzać materiał aż do stopienia i wytworzyć żelazo w stanie ciekłym. Przez dodanie odpowiednich dodatków przed re-

dukcją lub podczas niej można wytworzyć też stop żelazny względnie stal.

Gazy, powstające przy ogrzewaniu nawęglonego materiału według równania



stosuje się wraz z innymi gazami redukcyjnymi znów do wydzielania węgla i redukcji. Reakcja pomiędzy węglem wydzielonym z gazów a niezupełnie jeszcze zredukowaną rudą może być też przeprowadzana przez ogrzewanie przerabianego materiału w oddzielnym piecu. Nawęglony materiał jest odporny na działanie powietrza, tak że przy przenoszeniu go do innego pieca nie są potrzebne żadne środki ostrożności.

Oddzielanie wytworzonego w postaci stałej żelaza gąbczastego lub stali od innych składników uskutecznia się w dowolny znany sposób, na przykład magnetycznie.

Sposób według wynalazku niniejszego może być stosowany do wytwarzania takich metali, których redukcję można przeprowadzać za pomocą węgla, a w szczególności do wytwarzania metali grupy żelaza i ich stopów. Ponieważ wydzielany z gazów węgiel posiada bardzo silne rozdrobnienie i wskutek tego jest chemicznie bardzo aktywny, sposób ten nadaje się szczególnie też do wytwarzania trudno redukujących się metali, jak manganu i jego stopów, np. żelazomanganu.

Dalszą szczególną korzyścią tego sposobu jest możliwość wytwarzania wolnych od zawartości żelaza materiałów wyjściowych, przeznaczonych do innych celów, jak Al_2O_3 i TiO_2 . Wprawdzie proponowano już wytwarzać podobne materiały wyjściowe w ten sposób, że zredukowano tlenki żelaza w materiałach surowych koksem, a żelazo oddzielano w postaci łupy (szyrblu). Przy tym sposobie postępowania materiały surowe są zanieczyszczone domieszkami.

mi, zawartymi w koksie, które przy dalszej przeróbce tych materiałów są przeważnie bardzo szkodliwe. Tego rodzaju zanieczyszczenie przerabianych materiałów obcymi ciałami nie jest możliwe przy zastosowaniu sposobu według wynalazku niniejszego, ponieważ stosowane gazy nie wprowadzają szkodliwych domieszek.

Wynalazek niniejszy pozwala zatem na szybko i całkowitą redukcję tlenków metali z ich rud przy łatwym i całkowitym wyzyskaniu gazów redukcyjnych, bez konieczności stosowania skomplikowanych urządzeń. Tym też różni się sposób według wynalazku niniejszego korzystnie od znanych sposobów, które dotąd nie dały się zastosować w przemyśle.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób redukcji tlenków metali za pomocą gazów, w szczególności redukcji żelaznych rud tlenkowych, produktów hutniczych lub podobnych, oraz wytwarzania materiałów wyjściowych jak Al_2O_3 , TiO_2 , przeznaczonych do innych celów, przez redukcję w trzech zabiegach gazami, zawierającymi tlenki węgla lub węgiel w postaci metanu lub innych węglowodorów względnie ich mieszaniny i wprowadzany mi w przeciwnym kierunku kierunku ruchu rudy, znamieny tym, że w pierwszym zabiegu redukcji podgrzany i wyprażony materiał w temperaturze pomiędzy około 800°C a temperaturą spiekania się tego materiału redukuje się do stopnia redukcji wynoszącego około 20—30% gazami redukcyjnymi, uchodzącymi z drugiego zabiegu redukcji i zawierającymi 25—30% produktów utlenienia (dwutlenku węgla i pary wodnej), w drugim zaś zabiegu pod

działaniem katalizatorów wydziela się z gazów redukcyjnych węgiel w postaci węgla lub pierwiastka w temperaturze około 400 — 900°C, przy czym skład chemiczny gazów ustala się przez regulację temperatury tak, aby zawartość w nich produktów utlenienia (dwutlenku węgla i pary wodnej) wynosiła około 25 — 30%, i wreszcie w trzecim zabiegu redukcji materiał wyjściowy, wstępnie zredukowany, redukuje się wydzielonym węglem w takich temperaturach, aby powstający metal wytwarzał się w postaci gąbczastej, ziarnistej lub w stanie ciekłym.

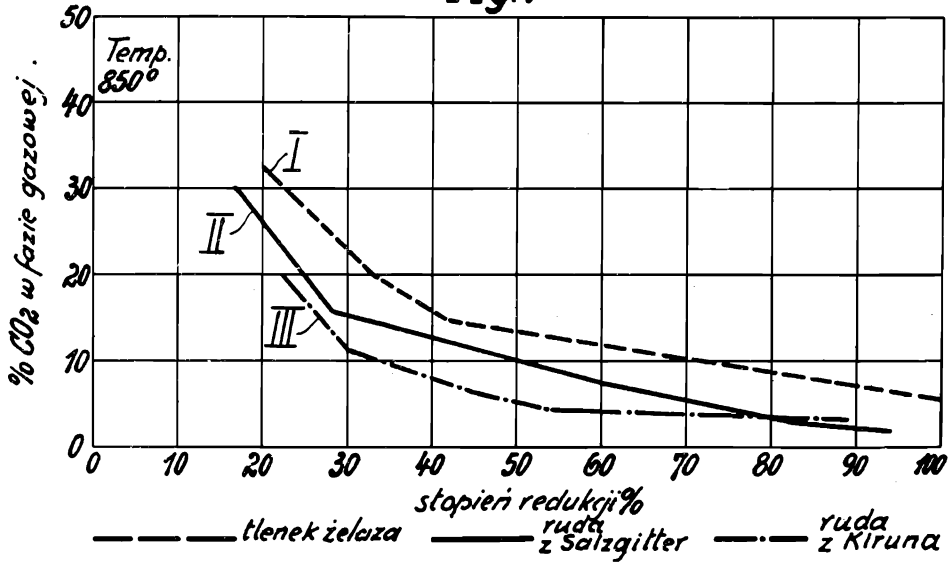
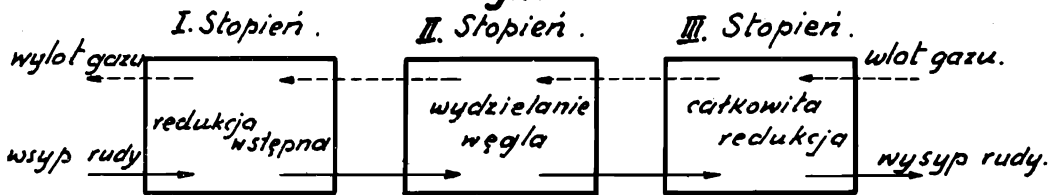
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w trzecim zabiegu redukcji przeprowadza się ją w strumieniu gazów obojętnych, np. gazów redukcyjnych, lub w próżni, przy czym przerabiany materiał ogrzewa się od wewnątrz, np. za pomocą gorących gazów redukcyjnych, grzejników elektrycznych, lub w jakikolwiek inny sposób od wewnątrz lub od zewnątrz.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że żadaną temperaturę w trzecim zabiegu redukcji uzyskuje się przez wdmuchiwanie gorących gazów, zawierających tlenek węgla lub węgiel w innej postaci, z dodatkiem powietrza zwykłego lub wzbogaconego w tlen lub czystego tlenu, przy czym dodatek ten winien być dobrany tak, aby gazy redukcyjne, uchodzące z tego zabiegu redukcji, zawierały nie więcej niż 10% produktów utlenienia (dwutlenku węgla i pary wodnej).

K o h l e - u n d E i s e n f o r s c h u n g

G. m. b. H.

Zastępca: inż. Cz. Raczyński
rzecznik patentowy

Fig. 1**Fig. 2****Fig. 3**