

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 407 879 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1816/99
 (22) Anmeldetag: 28.10.1999
 (42) Beginn der Patentdauer: 15.11.2000
 (45) Ausgabetag: 25.07.2001

(51) Int. Cl.⁷: C21B 13/14

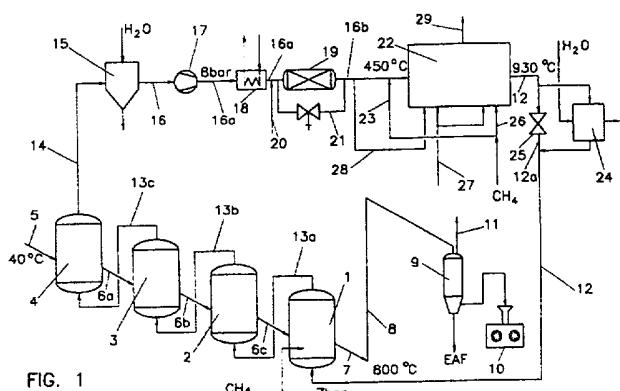
(73) Patentinhaber:
 VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU GMBH
 A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:
 MILIONIS KONSTANTIN DIPLO.ING.
 ST. GEORGEN A/D STIEFLING, STEIERMARK
 (AT).
 ROSSMANN GOTTFRIED DIPLO.ING.
 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR DIREKTREDUKTION EISENOXIDHÄLTIGEN MATERIALS

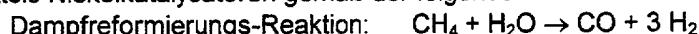
AT 407 879 B

(57) Bei einem Verfahren zur Direktreduktion eisenoxidhältigen Materials mittels eines CO- und H₂-hähigen Reduktionsgases in mindestens einer Wirbelschicht-Reduktionszone, wobei aus der mindestens einen Wirbelschicht-Reduktionszone austretendes CO₂-hähiges verbrauchtes Reduktionsgas rezirkuliert wird und frisches Reduktionsgas durch CO₂-Reformierung des verbrauchten Reduktionsgases und eines methanhähigen Gases, insbesondere Erdgas, hergestellt wird, wird die CO₂-Reformierung und die Direktreduktion bei einem Druck von mindestens 4 bar Überdruck durchgeführt, um eine Kohlenstoffbildung und Ablagerung möglichst weitgehend zu vermeiden und um die Baugröße eines die Reduktionszone aufnehmenden Reaktors klein zu halten, wobei jedoch die Reduktionszone von einer den metallurgischen Erfordernissen genügenden Reduktionsgasmenge durchsetzt wird.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Direktreduktion eisenoxidhaltigen Materials mittels eines CO- und H₂-haltigen Reduktionsgases in mindestens einer Wirbelschicht-Reduktionszone, wobei aus der mindestens einen Wirbelschicht-Reduktionszone austretendes CO₂-haltiges verbrauchtes Reduktionsgas rezirkuliert wird und frisches Reduktionsgas durch CO₂-Reformieren des verbrauchten Reduktionsgases und eines methanhaltigen Gases, insbesondere Erdgas, hergestellt wird, sowie eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus der US-5 082 251 A, sind Verfahren bekannt, bei denen CO- und H₂-haltiges Reduktionsgas durch sogenanntes Dampfreformieren von methanhaltigem Gas und Wasserdampf hergestellt wird, wobei die Dampfreformierung bei hohen Drücken und hohen Temperaturen durchgeführt wird und wobei Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf mittels Nickelkatalysatoren gemäß der folgenden Reaktion zu CO und H₂ umgewandelt werden:

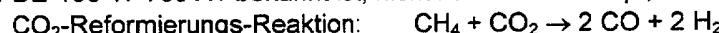


In einer der Dampfreformierung nachgeordneten CO-Shift-Reaktion wird das beim Reformieren gebildete CO sodann gemäß folgender Gleichung zu CO₂ und H₂ umgewandelt:



Üblicherweise muß das CO₂ sodann aus dem reformierten Gas entfernt werden und das von CO₂ befreite Gas einer Aufheizung unterzogen werden.

Hingegen wird beim CO₂-Reformieren, welches beispielsweise aus der DE-196 37 180 A1 und der DE-195 17 766 A1 bekannt ist, nicht nur Wasserdampf, sondern auch CO₂ nach der Gleichung:



umgesetzt. Der Vorteil der CO₂-Reformierung liegt darin, daß keine CO₂-Entfernung und keine nachfolgende Erhitzung des Reduktionsgases auf die gewünschte Reduktionstemperatur erforderlich sind.

Aus der DE-196 37 180 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Eisenoxidfeinteilchen in einem Sprudelbett und einem diesem nachgeschalteten Blasenbett mittels eines CO- und H₂-haltigen Reduktionsgases reduziert werden, wobei das Reduktionsgas aus dem verbrauchten, CO-, CO₂- und H₂O-haltigen Reduktionsgas mittels CO₂-Reformierung hergestellt wird. Die Reformierung und die Direktreduktion laufen bei niedrigen Drücken von 1,6 bis 2,4 bar ab.

Aus der DE-195 17 766 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Eisenoxidfeinteilchen in mehreren in Serie geschalteten zirkulierenden Wirbelschichten ebenfalls mittels eines CO- und H₂-haltigen Reduktionsgases reduziert werden, wobei frisches Reduktionsgas ebenso wie gemäß der DE-196 37 180 A1 aus dem verbrauchten, CO-, CO₂- und H₂O-haltigen Reduktionsgas durch CO₂-Reformierung hergestellt wird.

Aus der US-4 348 226 A ist ein Verfahren bekannt, bei dem Abgas aus einem Reduktionschachtofen mit Erdgas gemischt wird und das Gasgemisch in einem beheizten Reformer reformiert wird, und bei dem dem reformierten Gas weiteres Erdgas zugemischt wird und das hierbei gebildete Gasgemisch in einem nicht beheizten Reaktor einer endothermen Reformierungsreaktion unterzogen wird, wobei frisches Reduktionsgas für den Reduktionschachtofen gebildet wird. In der zweiten endothermen Reformierungsreaktion wird die fühlbare Wärme des im beheizten Reformer reformierten Gases genutzt und die gewünschte Reduktionsgastemperatur eingestellt.

Es ist bekannt, daß die CO₂-Reformierung günstiger bei niedrigeren Drücken abläuft und daß die Reformer-Rohre bei niedrigen Drücken dünner ausgebildet sein können und damit billiger sind.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Direktreduktion eisenoxidhaltigen Materials zu schaffen, bei dem CO- und H₂-haltiges Reduktionsgas durch CO₂-Reformieren von einem methanhaltigen Gas, insbesondere Erdgas, und verbrauchtem Reduktionsgas herstellbar ist, wobei jedoch die Nachteile der bekannten, einen CO₂-Reformer einsetzenden Verfahren, wie Kohlenstoffbildung, Ablagerung, große Reaktordurchmesser, etc., vermieden werden sollen. Die Baugröße eines die Reduktionszone aufnehmenden Reaktors soll klein gehalten werden, gleichzeitig soll jedoch eine den metallurgischen Erfordernissen genügende Reduktionsgasmenge die Reduktionszone durchsetzen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die CO₂-Reformierung und die Direktreduktion bei hohem Druck, vorzugsweise bei einem Druck von mindestens 4 bar Überdruck (5 bar absolut), insbesondere bei einem Druck von etwa 7 bar Überdruck, durchgeführt wird. Der technisch sinnvolle Bereich für den Druck liegt bei einem Verfahren dieser Art bei 6 bis 8 bar Überdruck; die Druckobergrenze bei 15 bar Überdruck.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß hierdurch viele sich auf das Reduktionsverfahren störend auswirkende Faktoren, wie Kohlenstoffbildung und Ablagerungen, in der Wirbelschicht-Reduktionszone vermieden werden können.

Darüber hinaus wird für die Reduktion ein den metallurgischen Erfordernissen genügendes, ausreichend hohes Gasangebot pro Volumen des Reduktionsreaktors zur Verfügung gestellt, so daß die die Wirbelschicht-Reduktionszonen aufnehmenden Reaktoren kleiner bemessen werden können. Trotzdem ist ein ausreichender Gasdurchsatz gewährleistet. Zudem ist das Reduktionspotential des Reduktionsgases höher.

Weiters kann vorteilhaft bei der Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material hergestellter Eisenschwamm durch pneumatische Förderung mittels des Reduktionsgases einer Brikettierung zugeführt werden, so daß eine der Brikettierung dienende Brikettiereinrichtung neben einer der Direktreduktion dienenden Direktreduktionsvorrichtung angeordnet werden kann, wodurch die Bauhöhe der Gesamtanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geringgehalten werden kann.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß das im verbrauchten Reduktionsgas vorhandene CO_2 nicht entfernt werden muß, sondern direkt zur Herstellung frischen Reduktionsgases genutzt wird. Im Vergleich zu bekannten Direktreduktionsverfahren, beispielsweise gemäß der eingangs erwähnten US-5 082 251 A, bei denen das Reduktionsgas durch Dampfreformieren hergestellt wird, wobei der Dampfreformer nicht in den Reduktionsgaskreislauf geschaltet ist, wird durch Schaltung des CO_2 -Reformers in den Reduktionsgaskreislauf ein geringerer spezifischer Reduktionsgasfluß für die Direktreduktion benötigt, wobei unter dem spezifischen Reduktionsgasfluß der Fluß an frisch zugeführtem Reduktionsgas bezogen auf das zu reduzierende Material verstanden wird.

Vorzugsweise wird das verbrauchte Reduktionsgas zumindest teilweise vor dem Reformieren einer CO -Shift-Reaktion unterzogen. Hierdurch wird das CO mittels Wasserdampf gemäß der Gleichung:

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

zu CO_2 und H_2 umgewandelt. Der CO -Anteil des dem Reformer zugeführten Gases wird hierbei vorteilhaft minimiert, und das CO/CO_2 -Verhältnis eingestellt.

Infolge eines hohen CO -Gehalts im Reduktionsgas, insbesondere, wenn schon das zu reformierende Gas CO -hätig ist, können in metallischen Anlagenteilen Probleme durch "metal dusting", worunter eine Zerstörung der metallischen Anlagenteile durch CO verstanden wird, auftreten. Wird das zu reformierende Gas, falls CO -hätig, einer CO -Shift-Reaktion unterzogen, so kann "metal dusting" weitgehend vermieden werden.

Ist der H_2O -Gehalt des CO_2 - und CO -hätigen Gases für eine CO -Shift-Reaktion nicht hoch genug, so wird der CO -Shift-Reaktion vorteilhaft Dampf zugegeben.

Infolge der "once through"-Operation, worunter die Schaltung des Reformers direkt in den Reduktionsgaskreislauf verstanden wird und wobei zwischen dem Reformer und einem die Wirbelschicht-Reduktionszone aufnehmenden Reduktionsreaktor keine Einrichtungen vorgesehen sind, die auf die Temperatur und die Zusammensetzung des Reduktionsgases wesentlichen Einfluß nehmen, gibt es weniger Möglichkeiten zur Einstellung der Reduktionsgasqualität als bei Schaltung des Reformers außerhalb des Reduktionsgaskreislaufes. Gemäß der WO-96 00304 A1, aus der ebenso wie aus der US-5 082 251 A ein Direktreduktionsverfahren unter Einsatz eines außerhalb des Reduktionsgaskreislaufes geschalteten Dampfreformers bekannt ist, ergeben sich beispielsweise Möglichkeiten zur Einstellung der Reduktionsgasqualität durch eine Änderung der Fahrweise des Reformers, durch eine Änderung des Auswaschungsgrades von CO_2 aus dem reformierten Gas und/oder verbrauchten Reduktionsgas, etc.

Mit Hilfe der gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehenen CO -Shift-Reaktion lassen sich auch bei einer "once through"-Operation die für das Reformieren und die Direktreduktion benötigten Gasverhältnisse je nach Bedarf einstellen, d.h. das CO/H_2 -Verhältnis kann variiert werden bzw. der CO -Gehalt entsprechend den Erfordernissen reduziert werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das verbrauchte Reduktionsgas vor dem Reformieren verdichtet, vorzugsweise auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck.

Vorzugsweise wird die Abwärme des Reformierens zur Vorwärmung von Luft, H_2O , Erdgas etc.

genutzt.

Vorteilhaft wird das verbrauchte Reduktionsgas vor der CO-Shift-Reaktion verdichtet, vorzugsweise auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck.

Zweckmäßig wird das verbrauchte Reduktionsgas vor dem Reformieren und vor der gegebenenfalls vorgesehenen CO-Shift-Reaktion erhitzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiters eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäß Verfahrens, mit mindestens einem eine Wirbelschicht-Reduktionszone aufnehmenden Wirbelschichtreaktor, einer Zuleitung für ein CO- und H₂-hältiges Reduktionsgas zum Wirbelschichtreaktor und einer Gasableitung für verbrauchtes Reduktionsgas, die vom Wirbelschichtreaktor zu einem CO₂-Reformer zur Herstellung des CO- und H₂-hältigen Reduktionsgases aus einem methanhältigen Gas, insbesondere Erdgas, und dem verbrauchten Reduktionsgas führt, wobei der CO₂-Reformer mit dem Wirbelschichtreaktor über die Zuleitung leistungsmäßig verbunden ist.

Diese Anlage ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß eine Verdichtungsvorrichtung zum Verdichten des dem Wirbelschichtreaktor zugeführten Gases auf einen hohen Druck, vorzugsweise auf einen Druck von mindestens 5 bar Überdruck, insbesondere auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck, leistungsmäßig vor dem CO₂-Reformer vorgesehen ist.

Vorzugsweise ist vor den CO₂-Reformer für verbrauchtes Reduktionsgas ein CO-Shiftreaktor vorgesehen. Die Zuleitung für Wasserdampf kann hierbei vor dem CO-Shiftreaktor in eine Zuleitung für das CO₂- und gegebenenfalls CO-hältige Gas und/oder in den CO-Shiftreaktor selbst einmünden.

Gemäß einer noch weiters bevorzugten Ausführungsform ist die Verdichtungsvorrichtung zum Verdichten des verbrauchten Reduktionsgases vor dem CO-Shiftreaktor vorgesehen.

Bevorzugt sind bei der erfindungsgemäßen Anlage mindestens drei und insbesondere bevorzugt vier in Serie hintereinandergeschaltete Wirbelschichtreaktoren vorgesehen.

Für eine genaue Einstellung der chemischen Zusammensetzung des Reduktionsgases bei bester Effizienz des CO₂-Reformers ist zweckmäßig der CO-Shiftreaktor mittels einer Bypassleitung für das verbrauchte Reduktionsgas umgehbar.

Vorteilhaft mündet eine ein CH₄-hältiges Gas, insbesondere Erdgas, zuführende Leitung in die verbrauchte Reduktionsgas dem CO₂-Reformer zuführende Gasleitung.

Die erfindungsgemäße Anlage ist zweckmäßig gekennzeichnet durch eine Aufheizeinrichtung für das gereinigte und verdichtete verbrauchte Reduktionsgas.

Die Erfindung ist nachfolgend anhand der Zeichnung, in der jede der Figuren 1 und 2 jeweils eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dargestellt, näher erläutert, wobei sind jeweils gleiche Bauteile mit den gleichen Bezugszeichen versehen sind.

In Figur 1 sind vier in Serie hintereinandergeschaltete Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4, welche jeweils eine stationäre Wirbelschicht aufnehmen, dargestellt, wobei eisenoxidhältiges Material, wie Feinerz, über eine Erzzuleitung 5 dem obersten Wirbelschichtreaktor 4, in dem eine Aufheizung auf Reduktionstemperatur und gegebenenfalls eine Vorreduktion stattfindet, zugeleitet und anschließend von Wirbelschichtreaktor 4 zu Wirbelschichtreaktor 3, 2 und 1 über Förderleitungen 6a bis 6c geführt wird. Das fertig reduzierte Material (Eisenschwamm) wird über eine Austragsleitung 7 und einen sogenannten "Riser" 8, worunter ein im wesentlichen senkrecht, ausgemauertes Rohrstück verstanden wird, durch welches der Eisenschwamm mittels des Reduktionsgases pneumatisch nach oben gefördert wird, einem Vorratsbunker 9 und von dort einer Brikettiereinrichtung 10 zugeführt, in welcher der Eisenschwamm heißbrikettiert wird. Erforderlichenfalls wird das reduzierte Material während der Brikettierung vor einer Reoxidation durch ein nicht dargestelltes Inertgas-System geschützt oder einem darunter befindlichen Elektro-Lichtbogenofen zugeführt.

Das zur Förderung des Eisenschwamms durch den Riser 8 eingesetzte Reduktionsgas wird über eine Leitung 11 abgezogen und entspannt und sodann einer nicht dargestellten weiteren Verwendung, beispielsweise Heizzwecken, zugeführt. Der Einsatz eines Risers 8 hat den Vorteil, daß die Brikettiereinrichtung 10 neben der aus den Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 gebildeten Reduktionseinrichtung angeordnet werden kann, wodurch die Bauhöhe der Gesamtanlage niedriger gehalten werden kann. Eine weitere Möglichkeit (nicht dargestellt) zur Förderung des Eisenschwamms in den Vorratsbunker 9, ohne Einsatz eines Risers 8, besteht darin, daß der unterste Wirbelschichtreaktor 1 so hoch angeordnet ist, daß der Eisenschwamm mittels Schwerkraft in den niveaumäßig darunterliegenden Vorratsbunker 9 fließen kann, wobei jedoch der Nachteil einer

größeren Bauhöhe der Gesamtanlage in Kauf genommen werden muß.

Vor Einleitung des eisenoxidhaltigen Materials in den in Flußrichtung des Materials ersten Wirbelschichtreaktor 4 wird es einer nicht näher dargestellten Vorbereitungsbehandlung, wie einer Trocknung, unterzogen.

5 Reduktionsgas wird dem untersten Wirbelschichtreaktor 1 über eine Zuleitung 12 zugeführt, über Leitungen 13a bis 13c im Gegenstrom zum Fluß des zu reduzierenden Materials von Wirbelschichtreaktor 1 zu Wirbelschichtreaktor 2, 3 und 4 geführt und als verbrauchtes Reduktionsgas über eine Gasableitung 14 abgezogen. Das Reduktionsgas strömt beispielsweise mit einer Temperatur von etwa 800°C und einem Druck von etwa 8 bar absolut in den untersten Wirbelschichtreaktor 1 und verläßt den obersten Wirbelschichtreaktor 4 als verbrauchtes Reduktionsgas mit einer Temperatur von etwa 550°C und einem Druck von etwa 6 bar absolut.

10 Das verbrauchte Reduktionsgas wird in einem Kühler/Reiniger 15 gekühlt und gewaschen, wobei es von Staub und Wasserdampf befreit wird. Das gekühlte und gereinigte Gas, das gemäß den dargestellten Ausführungsformen im Kreislauf geführt wird, wird sodann über eine Leitung 16 einem Verdichter 17 zugeführt. Im Verdichter 17 wird das verbrauchte Reduktionsgas beispielsweise auf einen Druck von etwa 8 bar verdichtet. Anschließend an den Verdichter 17 ist eine Heizvorrichtung 18 vorgesehen, die dazu dient, das beim Reinigen durch den Kühler/Reiniger 15 stark abgekühlte verbrauchte Reduktionsgas wiederum auf eine Temperatur aufzuheizen, die es für eine CO-Shiftreaktion benötigt. Das so aufgeheizte verbrauchte Reduktionsgas wird dann über die Leitung 16a einem CO-Shiftreaktor 19 zugeführt, in dem das im verbrauchten Reduktionsgas vorhandene CO mittels Wasserdampf teilweise zu CO₂ und H₂ umgewandelt wird. Wasserdampf wird im in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel über eine Zuleitung 20 in die Leitung 16a, mittels der das verbrauchte Reduktionsgas zum CO-Shiftreaktor 19 geführt wird, eingespeist. Der Wasserdampf kann aber auch beispielsweise direkt in den CO-Shiftreaktor 19 eingespeist werden. Im CO-Shiftreaktor 19 wird das im verbrauchten Reduktionsgas vorhandene CO mittels Wasserdampf zu CO₂ und H₂ umgewandelt (teilweise).

15 Durch Vorsehen des CO-Shiftreaktors 19 wird einerseits vorteilhaft der CO₂-Anteil des dem CO₂-Reformer zugeführten Gases erhöht, was die Reformerreaktion begünstigt, und andererseits der CO-Gehalt vermindert, wodurch "metal dusting", d.h. die Zerstörung metallischer Anlagenteile 20 durch CO, weitgehend vermieden wird. Zusätzlich ergeben sich durch den CO-Shiftreaktor 19 mehr Möglichkeiten zur Einstellung der gewünschten Reduktionsgasqualität. Die für das Reformieren und die Direktreduktion benötigten Gasverhältnisse lassen sich je nach Bedarf einstellen, d.h. das CO/H₂-Verhältnis kann variiert werden bzw. der CO-Gehalt entsprechend den Erfordernissen reduziert werden.

25 35 Der CO-Shiftreaktor 19 kann mittels einer Bypassleitung 21 umgangen werden, so daß eine weite Variationsmöglichkeit zur Einstellung der gewünschten Reduktionsgasqualität gegeben ist, indem beispielsweise eine Teilmenge des verbrauchten Reduktionsgases direkt dem CO₂-Reformer 22 zugeführt wird, ohne durch den CO-Shiftreaktor 19 geleitet zu werden.

40 40 Im CO₂-Reformer 22 wird das über die Leitung 16b zugeführte Gas eventuell vor einem Wärmen gemeinsam mit über eine Leitung 23 zugeführtem methanhaltigem Gas, im gezeigten Beispiel Erdgas, umgesetzt, wobei CO und H₂ gebildet werden.

45 Das reformierte Gas verläßt den CO₂-Reformer beispielsweise mit einer Temperatur von etwa 930°C. Um als frisches Reduktionsgas eingesetzt werden zu können, muß das reformierte Gas noch auf die gewünschte Reduktionsgastemperatur gebracht werden. Im gezeigten Ausführungsbeispiel wird das über eine Leitung 12 aus dem CO₂-Reformer 22 abgezogene reformierte Gas zum Teil über einen Kühler 24 und zum anderen Teil über eine den Kühler umgehende Leitung 12a mit einem Ventil 25 geführt, wobei eine Reduktionsgastemperatur von etwa 800°C eingestellt wird.

50 Der CO₂-Reformer 22 wird durch Verbrennen von Erdgas, welches über eine Leitung 26 zugeführt wird, mit einem sauerstoffhaltigen Gas, wie Luft, welches Gas über eine Leitung 27 zugeführt wird, beheizt. Ein Teil des verbrauchten aufgeheizten Reduktionsgases kann über eine Leitung 28 abgezweigt und ebenfalls mit einem sauerstoffhaltigen Gas, wie Luft, zur Beheizung des CO₂-Reformers 22 verbrannt werden. Die hierbei entstehenden Verbrennungsabgase werden über eine Leitung 29 aus dem CO₂-Reformer 22 abgezogen.

55 Durch den hohen Druck im Reduktionsgaskreislauf, beispielsweise etwa 7 bis 8 bar absolut vor dem CO₂-Reformer 22 und etwa 6 bis 7 bar vor dem Einleiten in den untersten Wirbelschicht-

reaktor 1, können sämtliche Einbauten (Leitungen, Wirbelschichtreaktoren) entsprechend klein dimensioniert werden. Weiters wird eine Kohlenstoffbildung und Ablagerung in allen Bauteilen weitgehend vermieden. Schließlich kann zur Förderung des reduzierten Materials zur Brikettierung 10 vorteilhaft ein Riser 8 eingesetzt werden, wie oben bereits näher erläutert.

5 Gemäß der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform wird das verbrauchte Reduktionsgas nach dem Erhitzen in der Aufheizeinrichtung 18 direkt dem CO₂-Reformer 22 zugeführt, wodurch sich eine Vereinfachung der Anlage ergibt, jedoch nicht die Breite der Möglichkeiten gegeben ist, die Zusammensetzung des den CO₂-Reformer verlassenden Reduktionsgases zu beeinflussen wie gemäß der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform.

10 Im nachstehenden Beispiel sind chemische Zusammensetzungen der Gase, Temperaturen und Drücke gemäß dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel näher erläutert (Druckangaben in bar absolut).

A) Erzfluß

15 Erzeintritt in den Wirbelschichtreaktor 4 über die Erzzuleitung 5:

Temperatur: ca. 50°C, Erzgewicht bezogen auf das Produkt ca. 1,44.

Zusammensetzung: Hämatit (Fe₂O₃) mit einem Reineisenanteil von ca. 67 % Korngröße bis max. 12,5 mm.

Erzaustritt aus dem Wirbelschichtreaktor 1 über die Austragsleitung 7:

20 Temperatur: ca. 800°C, reduziertes Erz

Zusammensetzung: Gesamt-Eisenanteil ca. 93 % (Fe), Metallisierung 92 %
C = 1,5 - 2,5 %

Korngröße: bis max. 6,3 mm

Das reduzierte Erz wird über den Riser 8 zur Brikettierung 10 befördert.

25

B) Gasfluß

Gaseintritt in den Wirbelschichtreaktor 1 über die Leitung 13:

Druck: ca. 7 bar Überdruck

Temperatur: ca. 800°C

30

Reduktionsgaszusammensetzung: CO: 21,7 %
CO₂: 3,2 %
H₂: 57,2 %
H₂O: 5,6 %
CH₄: 6,2 %
N₂: 6,1 %

35

Gasaustritt des verbrauchten Reduktionsgases aus dem Wirbelschichtreaktor 4 über die Gasableitung 14:

Druck: ca. 5 bar Überdruck

Temperatur: ca. 550°C

40

Gaszusammensetzung: CO: 15,4 %
CO₂: 8,8 %
H₂: 46,5 %
CH₄: 4,4 %
H₂O: 18,3 %
N₂: 6,5 %

45

Staubgehalt im Gas: ca. 27 kg/t Produkt mit 9,5 g/m³n.

Abscheidung des Staubes durch Reduktionsgaswäscher 15 (auch als Kühler/Reiniger bezeichnet):

Verbrauchtes Reduktionsgas nach Wäscher 15:

50

Druck: ca. 4 bar Überdruck

Temperatur: ca. 40°C

Staubanteil: 27,3 g/t Produkt mit ca. 10 mg/ m³n.

Verbrauchtes Reduktionsgas nach dem Verdichter 16 (Kompressor):

Druckerhöhung auf ca. 8 bar Überdruck

55

Temperatur: ca. 100°C

Verbrauchtes Reduktionsgas nach der Aufheizeinrichtung 18:

Druck: ca. 7,8 bar Überdruck

Temperatur: ca. 350°C

Input in den CO-Shiftreaktor 19:

5 Druck: ca. 7,8 bar Überdruck

Temperatur: ca. 350°C

Gaszusammensetzung:

CO: 14,0 %

CO₂: 8,0 %

H₂: 42,4 %

10 H₂O: 26,6 %

CH₄: 4,0 %

N₂: 5,2 %

Verbrauchtes Reduktionsgas nach dem CO-Shiftreaktor 19:

Druck: ca. 7,5 bar Überdruck

15 Temperatur: ca. 450°C

Eintritt des verbrauchten Reduktionsgases in den CO₂-Reformer 22 (nach Zumischung von CH₄):

Druck: ca. 7,5 bar Überdruck

Temperatur: ca. 450°C

20 Gaszusammensetzung:

CO: 4,4 %

CO₂: 13,6 %

H₂: 43,9 %

H₂O: 14,9 %

CH₄: 17,5 %

25 N₂: 5,8 %

Reduktionsgasaustritt aus CO₂-Reformer 22 über die Leitung 12:

Druck: ca. 7 bar Überdruck

Temperatur: ca. 930°C

Gaszusammensetzung:

CO: 22,6 %

CO₂: 3,3 %

H₂: 59,5 %

H₂O: 6 %

CH₄: 2,4 %

30 N₂: 6,1 %

35

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Direktreduktion eisenoxidhaltigen Materials mittels eines CO- und H₂-haltigen Reduktionsgases in mindestens einer Wirbelschicht-Reduktionszone, wobei aus der mindestens einen Wirbelschicht-Reduktionszone austretendes CO₂-haltiges verbrauchtes Reduktionsgas rezirkuliert wird und frisches Reduktionsgas durch CO₂-Reformieren des verbrauchten Reduktionsgases und eines methanhaltigen Gases, insbesondere Erdgas, hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die CO₂-Reformierung und die Direktreduktion bei hohem Druck, vorzugsweise bei einem Druck von mindestens 4 bar Überdruck (5 bar absolut), insbesondere bei einem Druck von etwa 7 bar Überdruck, durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verbrauchte Reduktionsgas zumindest teilweise vor dem Reformieren einer CO-Shift-Reaktion unterzogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem verbrauchten Reduktionsgas vor und/oder bei der CO-Shift-Reaktion Dampf zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verbrauchte Reduktionsgas vor dem Reformieren verdichtet wird, vorzugsweise auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

- daß das verbrauchte Reduktionsgas vor der CO-Shift-Reaktion verdichtet wird, vorzugsweise auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das verbrauchte Reduktionsgas vor dem Reformieren und vor der gegebenenfalls vorgesehenen CO-Shift-Reaktion erhitzt wird.
7. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, mit mindestens einem eine Wirbelschicht-Reduktionszone aufnehmenden Wirbelschichtreaktor (1 bis 4), einer Zuleitung (12, 13) für ein CO- und H₂-hältiges Reduktionsgas zum Wirbelschichtreaktor (1 bis 4) und einer Gasableitung (14, 16, 16a, 16b) für verbrauchtes Reduktionsgas, die vom Wirbelschichtreaktor (1 bis 4) zu einem CO₂-Reformer (22) zur Herstellung des CO- und H₂-hältigen Reduktionsgases aus einem methanhältigen Gas, insbesondere Erdgas, und dem verbrauchten Reduktionsgas führt, wobei der CO₂-Reformer (22) mit dem Wirbelschichtreaktor (1 bis 4) über die Zuleitung (12, 13) leitungsmäßig verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verdichtungsvorrichtung (17) zum Verdichten des dem Wirbelschichtreaktor (1 bis 4) zugeführten Gases auf einen hohen Druck, vorzugsweise auf einen Druck von mindestens 5 bar Überdruck, insbesondere auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck, leitungsmäßig vor dem CO₂-Reformer (22) vorgesehen ist.
8. Anlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem CO₂-Reformer (22) für verbrauchtes Reduktionsgas ein CO-Shiftreaktor (19) vorgesehen ist.
9. Anlage nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zuleitung (20) für Wasserdampf in den CO-Shiftreaktor (19) oder in die verbrauchtes Reduktionsgas führende und in den CO-Shiftreaktor (19) mündende Gasleitung (16a) mündet.
10. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtungsvorrichtung (17) zum Verdichten des verbrauchten Reduktionsgases vor dem CO-Shiftreaktor (19) vorgesehen ist.
11. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens drei, bevorzugt vier, in Serie hintereinandergeschaltete Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) vorgesehen sind.
12. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der CO-Shiftreaktor (19) mittels einer Bypassleitung (21) für das verbrauchte Reduktionsgas umgehbar ist.
13. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine ein CH₄-hältiges Gas, insbesondere Erdgas, zuführende Leitung (23) in die verbrauchtes Reduktionsgas dem CO₂-Reformer (22) zuführende Gasleitung (16b) mündet.
14. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 13, gekennzeichnet durch eine Aufheizeinrichtung (19) für das gereinigte und verdichtete verbrauchte Reduktionsgas.

HIEZU 2 BLATT ZEICHNUNGEN

40

45

50

55

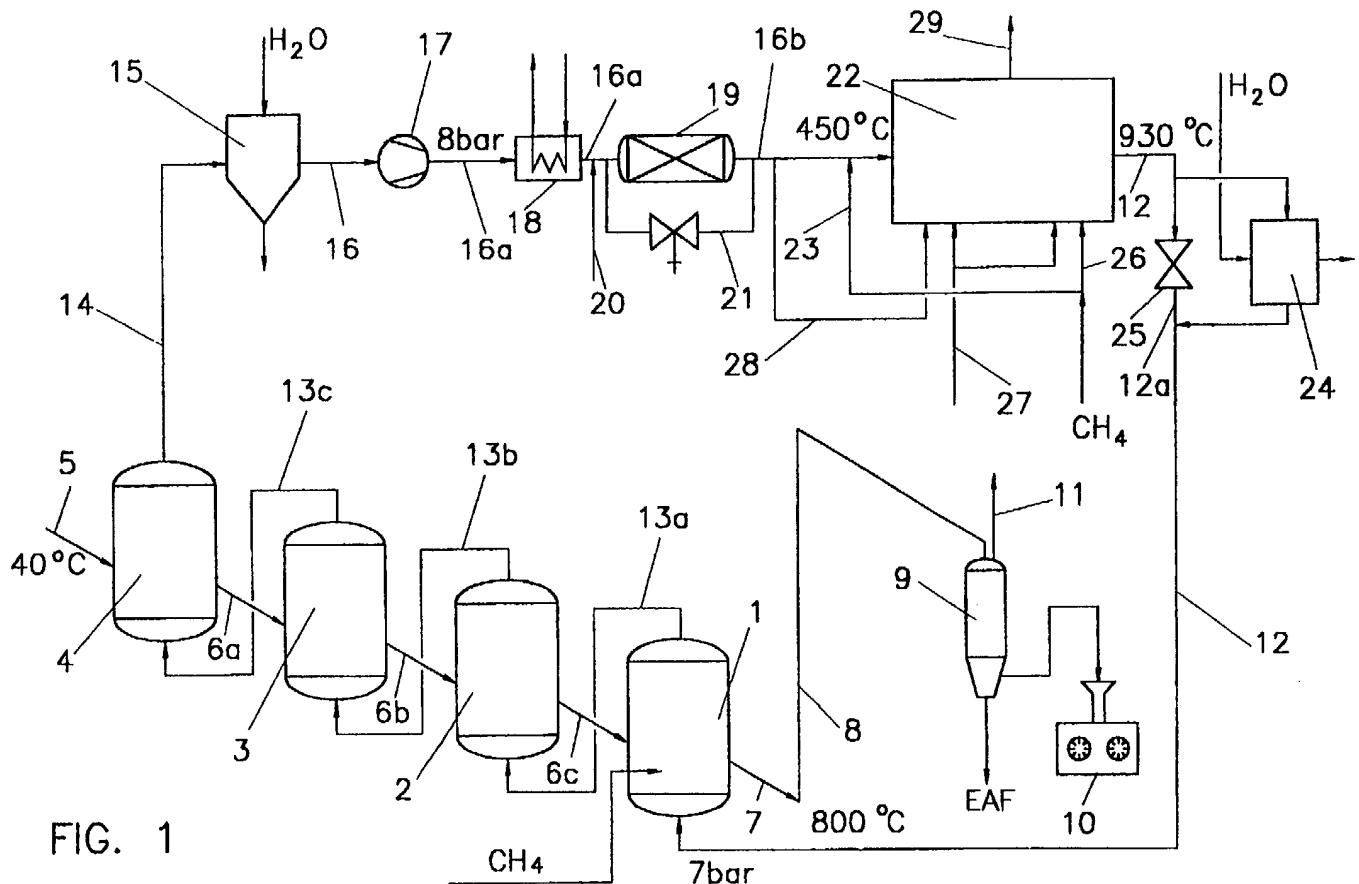


FIG. 1

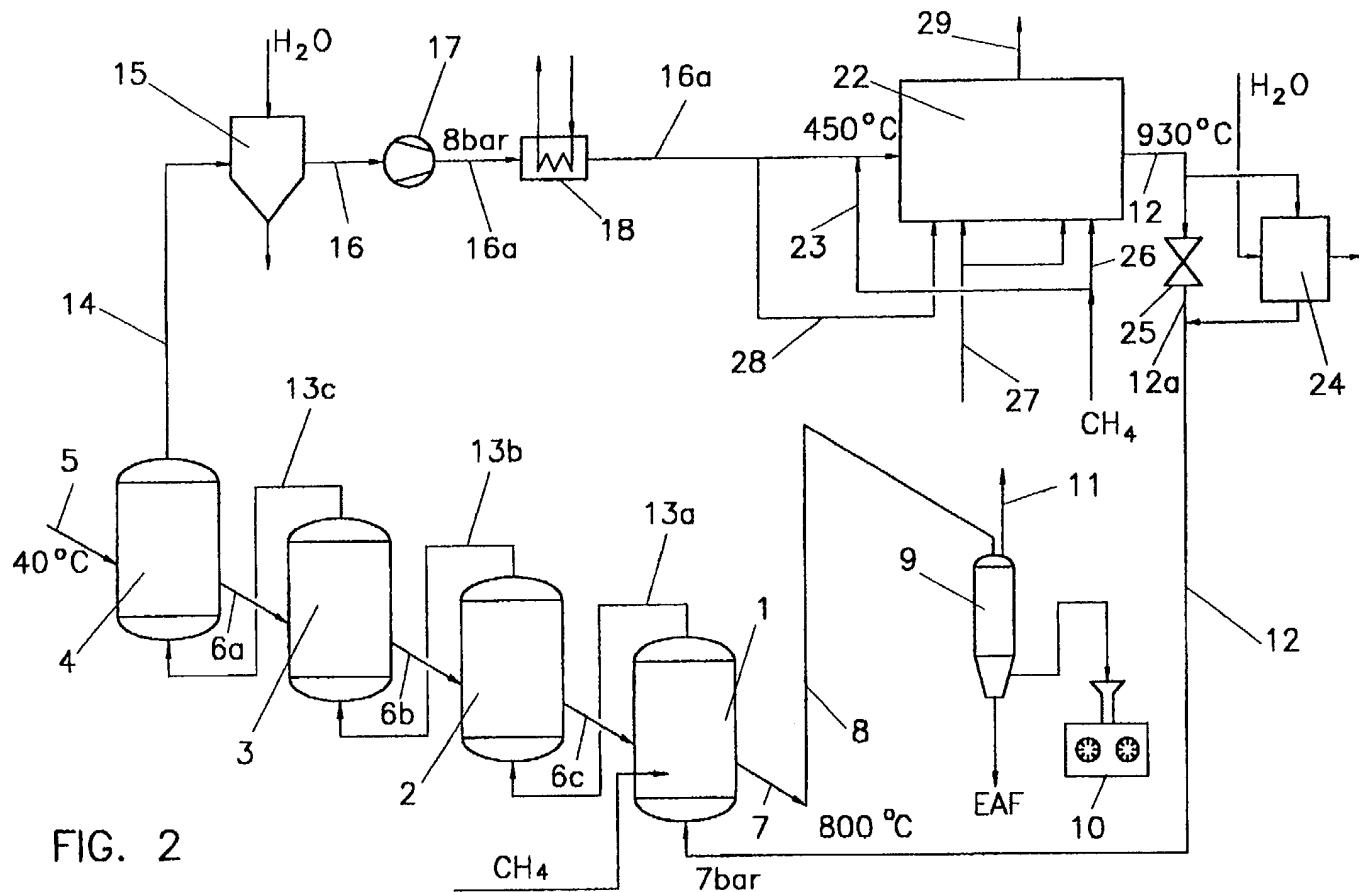


FIG. 2