

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 83200255.4

⑥① Int. Cl.³: **C 21 B 13/08**

⑱ Anmeldetag: 19.02.83

⑳ Priorität: 20.03.82 DE 3210232

⑦① Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG,**
Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.10.83
Patentblatt 83/40

⑦② Erfinder: **Meyer, Kurt, Prof. Dr., Peter-Böhler-Strasse 22,**
D-6000 Frankfurt am Main (DE)
Erfinder: **Reh, Lothar, Dr., Stettiner Strasse 3,**
D-6000 Frankfurt am Main (DE)
Erfinder: **Hirsch, Martin, Römerstrasse 7,**
D-6382 Friedrichsdorf (DE)
Erfinder: **Schnabel, Wolfram, Dr.,**
Thomas-Mann-Strasse 7, D-6270 Idstein (DE)
Erfinder: **Serbent, Harry, Dr., Gustav-Hoch-Strasse 5 d,**
D-6450 Hanau 1 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT SE**

⑦④ Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr., Reuterweg 14,**
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

⑤④ **Verfahren zur Direktreduktion von eisenoxidhaltigen Materialien zu Schwammeisen.**

⑤⑦ Feinkörniges eisenoxidhaltiges Material wird in einer Wirbelschicht vorreduziert und anschließend in einem Drehrohr-Ofen fertigreduziert. Zur Vermeidung von Agglomeraten und Ansatzbildung im Drehrohr-Ofen wird die Vorreduktion auf eine Metallisierung von 50 bis 80% durchgeführt.

EP 0 090 438 A1

0090438

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
6000 Frankfurt/Main

19. März 1982
SCHR/593/HFA

Prov. Nr. 8469 LC

Verfahren zur Direktreduktion von eisenoxidhaltigen
Materialien zu Schwammeisen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Direktreduktion von eisenoxidhaltigen Materialien zu Schwammeisen unter Vorreduktion in einer Wirbelschicht und Endreduktion unterhalb der Schmelztemperatur in einem Drehrohrofen.

Bei der Aufbereitung ärmerer Eisenerze fallen in zunehmendem Maße feinkörnige Konzentrate mit einem beträchtlichen Anteil unter 0,25 mm Korngröße an. Diese und feinkörnige Erze sind preisgünstiger als z. B. Pellets oder Stückerze.

Der Einsatz solcher feinkörnigen, eisenoxidhaltigen Materialien zur Direktreduktion in einem Drehrohrofen verursacht jedoch Schwierigkeiten, da feinkörnige Materialien - und insbesondere ihr hoher Anteil an Feinstkorn - bei der Reduktion zur Bildung von Agglomeraten und Ansätzen im Drehrohrofen führen.

Aus der DE-OS 20 20 306 ist es bekannt, feinkörnige Erze in einer Korngröße von etwa 0,25 bis 3 mm und schwefelbindende Materialien in einer Korngröße von etwa 0,2 bis 2 mm in den Drehrohrofen zu chargieren, den Drehrohrofen mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 2 bis 20 m/min anzutreiben und die Temperatur in der Reduktionszone zwischen 1000 und 1115 °C zu halten. Die untere Korngröße des Erzes ist also limitiert, und

außerdem muß der Drehrohrofen mit steigendem Anteil an kleiner Korngröße schneller rotiert werden.

Aus der DE-OS 15 33 869 ist es bekannt, die Direktreduktion mittels reduzierender Gase zwecks Verbesserung der Ausnutzung der reduzierenden Gase zweistufig durchzuführen. Dabei wird in der Vorreduktionsstufe und in der Endreduktionsstufe jeweils etwa die Hälfte des insgesamt am Erz gebundenen Sauerstoffes abgebaut, d.h. in der Vorreduktion erfolgt eine Metallisierung von etwa 25 - 35 %. Die Reduktion in der Vorreduktion kann im Gegenstrom in einem Schachtofen, Drehrohrofen oder in einer Wirbelschicht erfolgen. Die Endreduktion kann ebenfalls in den genannten Apparaten im Gegenstrom, Gleichstrom oder Querstrom erfolgen. Bei der Verwendung von Drehrohrofen und dem Einsatz von Feinerz treten die bereits geschilderten Nachteile ein. Auch bei einer Verwendung einer Wirbelschicht in der Vorreduktion werden die Nachteile in einem nachfolgenden Drehrohrofen nicht vermieden.

Es ist auch bekannt, eine Vorreduktion mit einer Metallisierung von 50 bis 80 % in einer Wirbelschicht durchzuführen und die Endreduktion als Schmelzreduktion in elektrischen Öfen durchzuführen (DE-OS 25 52 904, DE-OS 26 07 554, DE-AS 22 53 228). Für die Endreduktion wird eine große Menge teurer elektrischer Energie verbraucht. Eine weitergehende Metallisierung in der Wirbelschicht führt zu Schwierigkeiten in der Wirbelschicht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, im Drehrohrofen ein weitgehend metallisiertes Schwammeisen aus feinkörnigen Materialien zu erzeugen, ohne daß Ansatzbildungen oder Agglomerationen den Drehrohrofenbetrieb stören.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß feinkörnige eisenoxidhaltige Materialien in der Wirbelschicht auf 50 bis 80 % Metallisierung des Eiseninhaltes vorreduziert werden und das vorreduzierte feinkörnige Material in dem Dreh-

rohrofen fertigreduziert wird.

Als Metallisierung ist das Verhältnis von metallischem Eisen zum gesamten Eisengehalt in Prozent bezeichnet

$$\left(\frac{\text{Fe}_{\text{met.}}}{\text{Fe}_{\text{ges.}}} \times 100 \right).$$

Als Wirbelschicht können sowohl niedrig expandierte Wirbelschichten mit definierter Bettoberfläche verwendet werden als auch stärker expandierte Wirbelschichten, die oberhalb der Schwebegeschwindigkeit der einzelnen Teilchen betrieben werden, wie z. B. zirkulierende Wirbelschichten. Das vorreduzierte Material wird vorzugsweise heiß in den Drehrohrofen chargiert. Dadurch wird einerseits Heizenergie gespart und der Drehrohrofen - der ein schlechter Wärmeüberträger ist - von der Aufheizarbeit entlastet. Grundsätzlich kann das vorreduzierte Material auch kalt in den Drehrohrofen chargiert werden. Als Reduktionsmittel im Drehrohrofen können Kohlen, Gas, Öl oder Kombinationen dieser Reduktionsmittel verwendet werden. Der Drehrohrofen kann im Gegen- oder Gleichstrom betrieben werden und mit Mantelrohren, Mantelbrennern und/oder Düsensteinen ausgerüstet sein. Falls erforderlich, werden Entschwefelungsmittel zugesetzt. Ein eventueller Überschuß an festem Kohlenstoff im Austrag kann abgetrennt und in den Drehrohrofen zurückgeführt werden.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß sich das gemäß der Erfindung vorreduzierte Material problemlos im Drehrohrofen fertigreduzieren läßt, obwohl seine Korngröße in der Wirbelschicht nicht wesentlich vergrößert wurde. Besondere Maßnahmen, wie z. B. hohe Umfangsgeschwindigkeit des Drehrohrofens oder Limitierung der unteren Korngröße, sind nicht erforderlich.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die Vorreduktion in der Wirbelschicht auf 60 bis 70 % Metallisierung erfolgt. Diese Metallisierung führt zu besonders günstigen Bedingungen sowohl in der Wirbelschicht als auch im Drehrohr-

ofen.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die Endreduktion im Drehrohrofen mittels fester Kohlenstoffhaltiger Reduktionsmittel erfolgt. Die Verwendung von festen Reduktionsmitteln bewirkt eine Auflockerung der Beschickung im Drehrohrofen. Dadurch wird einerseits die Gefahr der Agglomerierung und Ansatzbildung nochmals verringert und andererseits die Reduktion günstig beeinflußt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß mindestens der überwiegende Teil des festen kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels für die Endreduktion bereits in die Wirbelschicht chargiert wird und mit dem vorreduzierten Material heiß in den Drehrohrofen chargiert wird. Dadurch wird einerseits die Kohle ebenfalls vorgeheizt in den Drehrohrofen chargiert und andererseits können auch schwierige, backende Kohlen verwendet werden, deren direkter Einsatz in den Drehrohrofen zu Betriebsstörungen führen würde.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die obere Korngröße des feinkörnigen eisenoxidhaltigen Materials bei etwa 2 mm liegt. Dadurch werden vorteilhafte Betriebsbedingungen für die Wirbelschicht erzielt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß dem Drehrohrofen ein festes feinkörniges Entschwefelungsmittel zugesetzt wird. Die Korngröße des Entschwefelungsmittels liegt unter 3 mm. Es werden übliche Entschwefelungsmittel wie z. B. Kalkstein oder Dolomit verwendet. Dadurch kann ein niedriger Schwefelgehalt im Eisenschwamm erzielt werden.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß das Ausstragsgut des Drehrohrofens nach Kühlung in Eisenschwamm, Brennstoffüberschuß und Entschwefelungsmittel getrennt wird. Auf diese Weise kann das den Schwefel enthaltende Entschwefe-

lungsmittel in einfacher Weise aus den Verfahren ausgeschleust werden und dabei auch der überschüssige Kohlenstoff abgetrennt werden.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

Es wurde ein hämatitisches Eisenerz mit 67 % Fe verwendet. Die Korngrößenverteilung war:

100 %	unter	1,5 mm
80 %	unter	0,5 mm,
35 %	unter	0,25 mm
10 %	unter	0,1 mm.

Beispiel 1

Das Eisenerz wurde zusammen mit einer Lignitkohle in einer Menge entsprechend 0,5 kg C_{fix}/kg Fe in einen elektrisch beheizten Drehrohrofen eingesetzt. Der Ofen wurde im Laufe von vier Stunden auf 980 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur gehalten. In Abständen von jeweils einer Stunde wurden dem Ofen mit einem N₂-gespülten Probelöffel Materialproben entnommen und festgestellt, daß, beginnend bei einem Reduktionsgrad (gerechnet als O₂-Abbau) von etwa 50 %, entsprechend einem Metallisierungsgrad von etwa 25 %, das Material zusammensinterte. Eine weitergehende Reduktion war daher nicht zu erreichen.

Beispiel 2

Die im Beispiel 1 verwendete Erz/Kohle-Mischung wurde in einer Wirbelschicht ebenfalls bei 980 °C bis zu einem Reduktionsgrad von 50 %, entsprechend einem Metallisierungsgrad von 25 %, reduziert. Das vorreduzierte Material wurde anschließend in einen elektrisch beheizten Drehrohrofen eingesetzt. Bei einer Temperatur von 980 °C war bereits nach kurzer Zeit bei nur geringfügig angestiegener Metallisierung eine Versinterung des

Ofeninhaltes festzustellen.

Beispiel 3

Die in Beispiel 1 verwendete Erz/Kohlemischung wurde, wie in Beispiel 2 beschrieben, behandelt, jedoch jetzt bis zu einem Reduktionsgrad von 75 %, entsprechend einem Metallisierungsgrad von 63 %, reduziert und, wie in Beispiel 2 beschrieben, in den Drehrohrofen eingesetzt. Dabei konnte die Metallisierung bis auf 92 % erhöht werden, ohne daß eine Versinterung des Ofeninhaltes eintrat.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß feinkörnige Materialien problemlos und in wirtschaftlicher Weise zu Schwamm-eisen reduziert werden können, wobei in beiden Stufen, und insbesondere in der Endreduktionsstufe, nur billige Primärenergie benötigt wird. Außerdem wird gleichzeitig der Drehrohrofen von Aufheizarbeit entlastet.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Direktreduktion von eisenoxidhaltigen Materialien zu Schwammeisen unter Vorreduktion in einer Wirbelschicht und Endreduktion unterhalb der Schmelztemperatur in einem Drehrohrofen, dadurch gekennzeichnet, daß feinkörnige eisenoxidhaltige Materialien in der Wirbelschicht auf 50 bis 80 % Metallisierung des Eiseninhaltes vorreduziert werden und das vorreduzierte feinkörnige Material in dem Drehrohrofen fertigreduziert wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorreduktion in der Wirbelschicht auf 60 bis 70 % Metallisierung erfolgt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Endreduktion im Drehrohrofen mittels fester kohlenstoffhaltiger Reduktionsmittel erfolgt.
- 4) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens der überwiegende Teil des festen kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels für die Endreduktion bereits in die Wirbelschicht chargiert wird und mit dem vorreduzierten Material heiß in den Drehrohrofen chargiert wird.
- 5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die obere Korngröße des feinkörnigen eisenoxidhaltigen Materials bei etwa 2 mm liegt.

- 6) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Drehrohrofen ein festes feinkörniges Entschwefelungsmittel zugesetzt wird.

- 7) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Austragsgut des Drehrohrofens nach Kühlung in Eisenschwamm, Brennstoffüberschuß und Entschwefelungsmittel getrennt wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 95, 11. August 1979, Seite 33C55 & JP - A - 54 72707 (ISHIKAWAJIMA HARIMA JUKOGYO K.K.) 11.06.1979 * Zusammenfassung *	1,3-5	C 21 B 13/08
Y	--- US-A-2 663 632 (A. GJESSING OPPEGAARD) * Ansprüche 1-5; Seite 3, Zeilen 59-62 *	1,2	
A	--- DE-A-2 239 605 (NIPPON KOKAN) * Beispiel 2; Figur 5; Ansprüche 3,15,21,22 *	1-3,6	
A	--- DE-B-1 270 581 (HYDROCARBON RESEARCH) * Ansprüche 1,2,5 *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
A	--- GB-A- 979 053 (YAWATA IRON AND STEEL) * Ansprüche 1-4,6 *	1,2,5	C 21 B
A	--- DE-A-2 428 715 (POLYSIUS) * Ansprüche 1-9; Figur 1; Beispiel 4 *	1,2,5	
A	--- FR-A-2 086 342 (METALLGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1-9 *	3,5-7	
	--- --/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-06-1983	Prüfer ELSEN D.B.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	FR-A-1 128 520 (H. FREEMAN) * Figur 1; Ansprüche 1-11 * -----	3,5-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-06-1983	Prüfer ELSEN D. B. A.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			