

(11) **EP 1 944 382 A2**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:16.07.2008 Patentblatt 2008/29

(21) Anmeldenummer: **07121145.2**

(22) Anmeldetag: **05.11.2004**

(51) Int Cl.: C21C 7/00 (2006.01) C21B 5/00 (2006.01)

C21B 5/02 (2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: 06.11.2003 DE 10351686

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ: 04797628.7 / 1 682 685

(71) Anmelder: Sachtleben Chemie GmbH 47198 Duisburg (DE)

(72) Erfinder:

 Amirzadeh-Asl, Djamschid, Dr. 47445 Moers (DE) Fünders, Dieter Dr.
47198 Duisburg (DE)

(74) Vertreter: Uppena, Franz c/o Chemetall GmbH Patente, Marken & Lizenzen Trakehner Strasse 3 60487 Frankfurt/Main (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 20-11-2007 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) Verfahren zum Einbringen von anorganischen Festkörpern in heiße, flüssige Schmelzen

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zum Einbringen von anorganischen Festkörpern in heiße, flüssige Schmelzen, wobei einem Kohlenwasserstoff enthaltenden Kunststoff anorganische Festkörper zugegeben

werden und das erhaltene Gemisch in die heißen, flüssigen Schmelzen gegeben wird.

EP 1 944 382 A2

5

10

15

20

25

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen von anorganischen Festkörpern in heiße, flüssige Schmelzen.

1

[0002] Als heiße, flüssige Schmelzen werden hier metallurgische Schmelzen und/oder Schlacken angesehen, welche sich z.B. in einem Ofen befinden.

[0003] In der Metallurgie müssen in den diversen Verarbeitungsstufen oftmals Zuschlagstoffe zu den heißen, flüssigen Metallen bzw. Schlacken gegeben werden. Dieses betrifft sowohl die Eisen- und Stahlindustrie, als auch die Nichteisen-Metallurgie. Zuschlagstoffe werden z.B. in folgenden metallurgischen Prozessen eingesetzt:

- Primärmetallurgie: Produkte zur Verflüssigung der Schlackenbildner während der Einschmelzphase und Zuschlagstoffe für die Hochofenindustrie zwecks Verlängerung der Haltbarkeit der feuerfesten Auskleidung des Hochofengestells
- Sekundärmetallurgie: Zuschlagstoffe zu den TOP-Schlacken von Schmelzen, um die metallurgische Eigenschaften der Schmelzen auf die gewünschten Werte einzustellen. Dabei können Zuschlagstoffe eingesetzt werden, die auf chemischem Wege die Eigenschaften sowohl der flüssigen Metalle und flüssigen Schlacken direkt beeinflussen, als auch Zuschlagstoffe, die auf physikalischem Wege die Konsistenz der jeweiligen Reaktionspartner beeinflussen. In der Regel wird bei der physikalischen Beeinflussung eine Schmelzpunkterniedrigung der Schlacken verfolgt, um die metallurgische Reaktionskinetik der Systeme dahingehend zu beeinflussen, die Reaktion überhaupt erst zu ermöglichen und obendrein noch zu beschleunigen.
- Tertiärmetallurgie: In dieser Endphase der metallurgischen Produktionsstufen wird versucht, an der zuletzt möglichen Stelle unmittelbar vor dem Gießprozeß durch Zugabe von metallurgisch wirksamen Substanzen sowohl auf chemischem Wege die Eigenschaften der Endprodukte einzustellen, als auch auf physikalischem Wege durch Zugabe von exogenen Keimen das Erstarrungsgefüge der jeweiligen zu vergießenden Metalle physikalisch zu beeinflus-

[0004] Um die in Zuschlagstoffe in den jeweiligen Verarbeitungsstufen in die heißen, flüssigen Schmelzen (Metalle, bzw. Schlacken) einbringen zu können, bedient man sich u.a. der folgenden bekannten Technologien:

Zugabe der normalen, grobkörnigen Zuschlagstoffe aus diversen, meist vollautomatischen Wiege- und Bunkersystemen, über einfache Transportrutschen und Trichtersysteme.

- Zugabe von Zuschlagstoffen in sackartigen Verpakkungsformen, z.B. Säcke oder Big Bags, entweder per Hand oder mittels Krananlagen.
- Zugabe der Zuschlagstoffe mittels Fülldrähten. Dabei enthalten die Hohlräume der Fülldrähte (oftmals bestehend aus einem metallischen Legierungsmittel) den/die jeweiligen Zuschlagstoff(e).
 - Zugabe der Zuschlagstoffe mittels Injektionsanlagen. Diese bestehen in der Regel aus einem Wiegeund Bunkersystem mit einem nachgeschalteten Gasüberdruckeinblassystem. Gasüberdrucksysteme sind maschinentechnisch den jeweiligen Anforderungen der Einsatzziele (z.B. Hoch- oder Niederdruckanlage) angepasst. Als Fördergase können je nach Bedarf Pressluft, Stickstoff oder sonstige Gase zum Einsatz gelangen. Sollen Zuschlagstoffe ohne direkten Flüssigkeitskontakt in den Ofen (z.B. Hochofen) eingeblasen werden, so kann über eine fest montierte Einblaslanze der feste Zuschlagstoff gegen den Ofendruck in den Ofenraum eingegeben werden. Sollen zum Zwecke des Schlackeschäumens feste Zuschlagstoffe in die Grenzschicht zwischen flüssigem Eisen und flüssiger Schlacke in den Ofen (z.B. Elektroofen) einblasen werden, so ist der Einblasdruck den physikalischen Verhältnissen des metallurgischen Systems anzupassen. Auch muss in diesem Fall die Injektionslanze beweglich bleiben, um sich den jeweiligen Phasen des Schrott- Einschmelzprozesses flexibel anpassen zu können.

[0005] Allen Systemen ist gemeinsam, dass die physikalische Konsistenz der Zuschlagstoffe einen maßgeblichen Einfluß auf die Zugabetechnologie ausübt. Grobkörnige Produkte fallen aufgrund ihres Eigengewichtes problemlos durch die aufsteigenden Prozessgase in den Schmelzbereich. Produkte mittlerer Körnung werden durch die Auftriebskräfte der Prozessgase bzw. der Absaugkräfte der Filteranlagen hingegen abgesaugt, bevor sie ihre gewünschte Wirkung in den flüssigen Medien entwickeln können. Aus diesem Grunde werden sie vorher in Säcke oder Big-Bags verpackt und dann als Ganzes dem System zugefügt. Feinkörnige Zuschlagstoffe können auch durch eine vorherige Verpackung in Big-Bags oder Säcken nicht davor geschützt werden, nach dem Abbrennen der Säcke doch noch durch die Thermik bzw. Absaugkräfte den flüssigen Medien entzogen zu werden und in ungewollter Weise in den Filteranlagen angehäuft zu werden.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein neues Verfahren aufzuzeigen, mit dem insbesondere feinteilige, anorganische Zuschlagstoffe in metallurgische Schmelzsysteme eingebracht werden können.

[0007] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zum Einbringen von anorganischen Festkörpern (= Zuschlagstoffe) in heiße, flüssige Schmelzen, wobei einem Kohlenwasserstoff enthaltenden Kunststoff anorganische Festkörper zugegeben werden und das erhaltene Gemisch in die heißen, flüssigen Schmelzen gegeben

[0008] Bevorzugt werden die anorganischen Festkörper in feinkörniger Form zugegeben. Besonders bevorzugt haben 90 % der anorganischen Festkörperteilchen Korngrößen von 0,01 μm bis 5 mm, ganz besonders bevorzugt von 0,1 µm bis 2 mm.

[0009] Bevorzugt liegt der Anteil der anorganischen Festkörper im Kunststoff bei 0,5 bis 90 Gew.-% besonders bevorzugt bei 2 bis 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 5 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gemisch.

[0010] Bevorzugt werden als anorganische Festkörper (= Zuschlagstoff) Titan enthaltende Stoffe und/oder Eisenoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Silikate oder Schlackebildner enthaltende Stoffe einzeln oder als Mischung eingesetzt. Insbesondere die Eisenoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Silikate oder Schlackebildner enthaltende Stoffe können industrielle Rückstände sein. Ganz besonders bevorzugt enthält der Zuschlagstoff synthetisches Titandioxid.

[0011] Bevorzugt enthält der Kunststoff neben Kohlenwasserstoffen auch noch das Element Stickstoff. Aus wirtschaftlichen Gründen wird als Kunststoff bevorzugt Altkunststoff eingesetzt.

[0012] Das Gemisch aus Kunststoff und Zuschlagstoff kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden:

- Der Kunststoff wird in fester Form (bevorzugt als Granulat, Matrizenagglomerat oder Topfagglomerat) mit den anorganischen Festkörpern gemischt. Bevorzugt werden die anorganischen Festkörper dem Kunststoff bei der Herstellung des Kunststoffgranulates zugegeben. In der erhaltenen Mischung haftet der Zuschlagstoff auf der Kunststoffoberfläche. Dieses Gemisch wird in die heißen, flüssigen Stoffe (metallurgische Schmelzen und Schlacken) gegeben.
- Der Kunststoff wird in flüssiger (geschmolzener) Form mit den anorganischen Festkörpern gemischt. Bevorzugt wird das Gemisch aus aufgeschmolzenem Kunststoff und anorganischen Festkörpern (= Zuschlagstoff) abgekühlt, wobei sich das Gemisch verfestigt. Danach kann das Kunststoff-Zuschlagstoff-Gemisch aufgemahlen oder geschreddert wer-

[0013] Wenn das Kunststoff-Zuschlagstoff-Gemisch in entsprechender Form (z.B. als Pulver oder Granulat) vorliegt, kann das Einbringen des Gemisches in die heißen, flüssigen Schmelzen bevorzugt durch Einblasen erfolgen. Das Kunststoff-Zuschlag-Gemisch kann auch in stückiger Form eingesetzt werden. Dazu können aus dem Gemisch mittels Pressen Formkörper der jeweils gewünschten Formgröße hergestellt werden.

[0014] Von Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass sich der Zuschlagstoff durch das Einbringen im Gemisch mit dem Kunststoff sehr gut dosieren und in verteilter Form in die heißen, flüssigen Schmelzen einbringen lässt. Dies gilt insbesondere für staubförmige Zuschlagstoffe. So können staubförmige, industrielle Reststoffe, die Eisenoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Silikate oder Schlackebildner enthalten, einer industriellen Verwertung zugeführt werden. Dabei werden diese Reststoffe bevorzugt mit synthetischem Titandioxid und dann wie beschrieben mit dem

[0015] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass der Kunststoff nicht nur als Transportmedium für den Zuschlagstoff dient, sondern auch als Reduktionsmittel und/oder Energieträger (ersetzt z.T. Schweröl oder Kohle) wirken kann. Für den Fall, dass der Zuschlagstoff Titan, insbesondere synthetische Titanverbindungen, enthält, trägt der Kunststoff in der heißen, flüssigen Schmelze zur erwünschten Bildung von Titancarbiden und, falls das Element Stickstoff zugegen ist, Titannitriden und Titancarbonitriden bei. Diese Verbindungen verbessern z.B. in Ofensystemen die Feuerfesteigenschaften der Ofenwand.

Patentansprüche

25

30

35

40

45

Kunststoff gemischt.

- 1. Verfahren zum Einbringen von anorganischen Festkörpern in heiße, flüssige Schmelzen (metallurgische Schmelzen und/oder Schlacken), dadurch gekennzeichnet, dass ein Kunststoff, der anorganische Festkörper (= Zuschlagstoffe) und Kohlenwasserstoff enthält, in die heißen, flüssigen Schmelzen (metallurgische Schmelzen und/oder Schlacken) gegeben wird, wobei als anorganische Festkörper (= Zuschlagstoffe) Titan enthaltende Stoffe und/oder Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid oder Silikate enthaltende Stoffe einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff Titandioxid, bevorzugt synthetisches Titandioxid enthält.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 90 % des anorganischen Festkörpers Teilchen mit Korngrößen von 0,01 μm bis 5 mm, bevorzugt von 0,1 μ m bis 2 mm aufweisen.
- 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff das Element Stickstoff enthält.
- 55 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbringen des Kunststoffs, der anorganische Festkörper (= Zuschlagstoffe) und Kohlenwasserstoff

3

50

15

20

40

enthält, in die heißen, flüssigen Schmelzen (metallurgische Schmelzen und/oder Schlacken) durch Einblasen erfolgt.

- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff, der anorganische Festkörper (= Zuschlagstoffe) und Kohlenwasserstoff enthält, in die heißen, flüssigen Schmelzen (metallurgische Schmelzen und/oder Schlacken) in Form von Granulat oder Pulver eingebracht wird.
- 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff, der anorganische Festkörper (= Zuschlagstoffe) und Kohlenwasserstoff enthält, in die heißen, flüssigen Schmelzen (metallurgische Schmelzen und/oder Schlacken) in stückiger Form (z.B. als Formkörper) eingebracht wird.
- 8. Verwendung des Verfahrens gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Verbesserung der Feuerfesteigenschaften der Ofenwand in metallurgischen Ofensystemen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kunststoff, der anorganische Festkörper (= Zuschlagstoffe) und Kohlenwasserstoff enthält, in die heißen, flüssigen Schmelzen (metallurgische Schmelzen und/oder Schlacken) gegeben wird, wobei als anorganische Festkörper (= Zuschlagstoffe) Titan enthaltende Stoffe eingesetzt werden
- Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff Titandioxid, bevorzugt synthetisches Titandioxid, einzeln oder als Mischung enthält.
- Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff enthaltende Kunststoff das Element Stickstoff enthält.
- 11. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass 90 % des anorganischen Festkörpers Teilchen mit Korngrößen von 0,01 μm bis 5 mm, bevorzugt von 0,1 μm bis 2 mm aufweisen.
- **12.** Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Zuschlagstoffe im Kunststoff bei 0,5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt bei 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 bis 50 Gew.-% liegt.
- 13. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbringen des Kunststoffs, der anorganische Festkörper (= Zuschlagstoffe) und Kohlenwasserstoff enthält, in die heißen, flüssigen Schmelzen (me-

tallurgische Schmelzen und/oder Schlacken) durch Einblasen erfolgt.

- 14. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff, der anorganische Festkörper (= Zuschlagstoffe) und Kohlenwasserstoff enthält, in die heißen, flüssigen Schmelzen (metallurgische Schmelzen und/oder Schlacken) in Form von Granulat oder Pulver eingebracht wird.
- 15. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff, der anorganische Festkörper (= Zuschlagstoffe) und Kohlenwasserstoff enthält, in die heißen, flüssigen Schmelzen (metallurgische Schmelzen und/oder Schlacken) in stückiger Form (z.B. als Formkörper) eingebracht wird.

1