

(19)



(11)

EP 2 415 880 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.02.2012 Patentblatt 2012/06

(51) Int Cl.:
C21B 7/06 ^(2006.01) **F27D 1/16** ^(2006.01)
C21B 5/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11151418.8**

(22) Anmeldetag: **19.01.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **03.08.2010 DE 102010038831**

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

(72) Erfinder:
• **Amirzadeh-Asl, Djamschid
47445, Moers (DE)**
• **Fünders, Dieter
47198, Duisburg (DE)**

(74) Vertreter: **Nobbe, Matthias et al
Demski, Frank & Nobbe
Reichspräsidentenstrasse 21-25
45470 Mülheim (DE)**

(54) **Koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff und dessen Verwendung zur Reparatur der Auskleidung von metallurgischen Gefäßen**

(57) Die Erfindung betrifft einen koks- und titanhaltigen Zuschlagsstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Reparatur der Auskleidung von metallurgischen Gefäßen sowie ein Verfahren zur

Beschleunigung der Bildung von hochfeuerfesten Titanverbindungen durch Direktreduktion bei metallurgischen Prozessen.

EP 2 415 880 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen koks- und titanhaltigen Zuschlagsstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Reparatur der Auskleidung von metallurgischen Gefäßen sowie ein Verfahren zur Beschleunigung der Bildung von hochfeuerfesten Titanverbindungen durch Direktreduktion bei metallurgischen Prozessen unter dessen Verwendung.

[0002] Die Verwendung titanhaltiger Zuschlagstoffe zur Reparatur der Auskleidung von metallurgischen Gefäßen wie z.B. Hochöfen ist seit langem bekannt.

[0003] In den meisten Bereichen ist das Ziel, titanhaltige Zuschlagstoffe unter Bildung von titanhaltigen, hochfeuerfesten/verschleißfesten Verbindungen wie z.B. TiC, TiN, TiCN usw. umzusetzen, welche dann in weiteren Schritten teilweise sich in den durch Verschleißprozesse gefährdeten Bereichen der jeweiligen feuerfesten Auskleidung niederschlagen und selbige schützen und/oder reparieren sollen.

[0004] Es gehört zum Stand der Technik, titanhaltige Materialien in Mischungen mit kohlenstoffhaltigen Materialien in metallurgischen Gefäßen einzusetzen.

[0005] Es ist ferner Stand der Technik, durch die Blasformen der Hochöfen Kohle (pulverized coal injection - im Folgenden PCI genannt) Öl/Erdgas und/oder Teer, Pech, als Energieträger und Reduktionsmittel für den Verhüttungsprozess einzublasen. Außerdem wird Koks als Brennstoff und als Reduktionsmittel bei der Eisenproduktion z. B. in Hochöfen eingesetzt. Die Herstellung von Koks erfolgt durch Pyrolyse der Fettkohle. Bei der Verhüttung wird Koks mit einer Körnung zwischen 20 bis 150 mm verarbeitet.

[0006] Für die Herstellung der PCI-Kohle werden dabei in der Regel kohlehaltige Rohstoffe eingesetzt, welche in einem speziellen Mahlprozess feinkörnig gemahlen werden, als auch in einem meist parallel geschalteten Trocknungsprozess bei niedrigen Temperaturen getrocknet werden.

[0007] So werden den kohlehaltigen Rohstoffen in einigen Fällen feinkörnige Titanträger zugemischt und anschließend in den Hochofen eingeblasen, um dann in dem Reaktionsraum des Hochofens Titancarbid bzw. Titancarbonitride zu bilden. Im Bereich der Hochofentechnologie kommt es dabei darauf an, möglichst schnell im Bereich des Gasraumes um die Blasformen herum und in den jeweiligen Flüssigphasen wie Roheisen und Schlacke die gewünschten verschleißfesten Titancarbid zu erzeugen und diese verschleißfesten Titancarbid dann im zweiten Schritt auf den jeweils zu reparierenden/zu schützenden feuerfesten Ausmauerungen mit möglichst hoher Ausbeute abzulagern.

[0008] Ein Nachteil der bisher eingesetzten kohlenhaltigen Materialien ist, dass diese kohlenhaltigen Materialien in der Regel komplizierte Gemische von Kohlenwasserstoffen diverser Art und weitere zahlreiche Verunreinigungen durch Aschebildner enthalten. Dadurch wird einerseits die gewünschte Bildung von verschleißfesten

Titanverbindungen reduziert, andererseits kommt es zu unerwünschten Behinderungen der gewünschten Reaktionskinetik, welche die Bildung von verschleißfesten Titanverbindungen behindert, bzw. deutlich reduziert. Dadurch wird die Menge von verschleißfesten Titanverbindungen (z.B. TiCN) reduziert, und die Folge ist, dass der Hauptteil des eingesetzten Titans dem System durch die Verschlackung ungenutzt entzogen wird.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist, die Ausbeute an gebildeten hochfeuerfesten Titanverbindungen im Verhältnis zu den eingesetzten titanhaltigen Materialien zur Anwendung im metallurgischen Gefäß zu steigern.

[0010] In diesem Zusammenhang haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung herausgefunden, dass die Reaktionskinetik vor den Blasformen bzw. im Bereich jeweiligen Flüssigphasen wie Roheisen und Schlacke durch einen sehr bedeutsamen Effekt beschleunigt werden kann.

[0011] Gemäß den Untersuchungen der Erfinder treffen beim Einblasen von PCI-Gemischen zusammen mit Titanverbindungen mit hoher Geschwindigkeit die jeweiligen Teilchen statistisch nur selten aufeinander. Wenn die Teilchen dann irgendwann aufeinandertreffen, werden die Titanverbindungen von den vergasten bzw. freigesetzten Kohlenwasserstoffen der Injektionskohle wieder zurückgestoßen, so dass zu diesem Zeitpunkt trotz eines Teilchenkontaktes keine Titancarbid gebildet werden. Erst bei einem weiteren Aufeinandertreffen im zweiten, dritten usw. Anlauf, wenn die flüchtigen Kohlenwasserstoffe ihren abweisenden Einfluss nicht mehr ausüben können, da der Großteil von ihnen vergast ist, ist die Reaktion von "quasi reinem" Kohlenstoff und den jeweiligen Titanverbindungen zu Titankarbid möglich.

[0012] Die Aufgabe kann mit der Bereitstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Mischung/Zuschlagstoff aus kokshaltigen Materialien und titanhaltigen Verbindungen gelöst werden.

[0013] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es so möglich, insbesondere die Menge der pro Zeiteinheit gebildeten hochfeuerfesten Titanverbindungen zu erhöhen und gleichzeitig das metallurgische Ausbringen der dem System zugeführten Titanverbindungen zu verbessern.

[0014] Die Erfindung betrifft somit auch eine erfindungsgemäße Mischung aus kokshaltigem Material oder Mischungen mehrerer unterschiedlicher kokshaltiger Materialien und titanhaltigen Verbindungen für die Einbringung in ein metallurgisches Gefäß.

[0015] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass durch Einblasen einer solchen Mischung aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Materialien/Verbindungen die Umsetzung der Reaktionspartner zur Bildung von hochfeuerfesten Titancarbonitriden deutlich verbessert wird und die Ausbeute von Titancarbonitriden dadurch stark erhöht wird.

[0016] Unter kokshaltigem Material wird erfindungsgemäß auch ein kohlenstoffhaltiges Material wie Kohle, oder Mischungen mehrerer unterschiedlicher kokshalti-

ger Materialien, verstanden, das nur einen geringen Anteil von weniger als 25 Gew.-% bevorzugt weniger als 10 Gew.-% an bei den erhöhten Temperaturen flüchtigen Substanzen wie Kohlenwasserstoffe, Gase etc. enthält. Um dies zu erreichen, kann das kohlenstoffhaltige Material einer thermischen Vorbehandlung unterzogen werden, bei der die flüchtigen Substanzen ausgetrieben werden und so bei der Verwendung den innigen Kontakt zwischen kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen im metallurgischen Gefäß nicht mehr beeinträchtigen. Bei einer solchen thermischen Vorbehandlung wird in der Regel in der ersten Phase das Material getrocknet, falls ein Wassergehalt vorhanden ist. Der erfindungsgemäße Zuschlagsstoff kann bis zu 60 Gew.-% Wasser, bevorzugt bis zu 35 Gew.-% Wasser enthalten. In der Regel und je nach Anwendung ist bei solchen Wassergehalten dann eine Teil- bzw. Trocknung als thermische Vorbehandlung notwendig.

[0017] Die erfindungsgemäße Mischung aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen kann somit Teilchen des kokshaltigen Materials und der titanhaltigen Verbindungen nebeneinander als Pulvermischung enthalten, deren Korngröße auf den angestrebten Verwendungszweck abgestimmt ist. So werden für die Einblasung einer Pulvermischung Korngrößen von weniger als 200µm, bevorzugt weniger als 100µm eingesetzt, während bei einer Einbringung in das metallurgische Gefäß auf anderem Wege auch größere Korngrößen von bis zu 200mm zulässig sind.

[0018] Wenn beispielsweise Koks in der Mischung eingesetzt werden soll, kann die Korngröße aus den Hochofenkoksarten HK 1 (> 80 mm), HK 2 (> 60 mm), HK 3 (> 40 mm) sowie HK 4 (> 20 bzw. 25 mm) ausgewählt werden, wobei die kleineren Größen bevorzugt sind. Daher kann auch ein gröberer Koks weiter gebrochen oder gemahlen werden, bis sich eine vorteilhafte Körnung von unter 10mm ergibt. Auch die Verwendung von Koksgrus mit einer Körnung von bis zu 10 mm bietet sich vorteilhaft an.

[0019] Anstelle oder zusammen mit Kohle kann erfindungsgemäß ein kohlenstoffhaltiges Material verwendet werden, das keine oder nur geringe Mengen von weniger als 25 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-% bezogen auf das kohlenstoffhaltige Material, an bei den am Reaktionsort im metallurgischen Gefäß gegebenen Temperaturen flüchtigen, insbesondere organischen Substanzen wie Kohlenwasserstoffen enthält. Beispielfähig ist hier Petrolkoks, Koksgruß, Aktivkohle oder verbrauchte Aktivkohle sowie Magerkohle und Anthrazit vorzugsweise mit einem geringen flüchtigen Anteil von weniger als 10 Gew.-% genannt.

[0020] Es ist ebenso möglich, der Kohle bei der Verkokung die titanhaltigen Verbindungen in der gewünschten Menge zuzugeben, so dass die Koksbildung in Gegenwart der titanhaltigen Materialien abläuft und ein stückiges Material gebildet wird, das Koks und titanhaltige Materialien "nebeneinander" enthält. Dieses stückige Material kann dann durch Sieben, Mahlen etc. auf die

gewünschte Körnung gebracht werden. So ist es auch möglich, dieses stückige Material, das Koks und titanhaltige Materialien "nebeneinander" enthält, dem Hochofen von oben über die Befüllung zuzuführen. Das stückige Material lässt sich aber auch vorteilhaft zu einer Korngröße vermahlen, die für die Einblasung geeignet ist.

[0021] Somit können die Teilchen der erfindungsgemäßen Mischung aus kokshaltigem Material und Titanverbindungen (koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff) eine Körnung von 0 bis 200, bevorzugt bis 150 mm haben. Die erfindungsgemäße Mischung aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen weist vorteilhaft eine Feinheit von 90%, bevorzugt 100 %, kleiner als 100 mm, bevorzugt kleiner als 10 mm, besonders bevorzugt kleiner 1 mm und ganz besonders bevorzugt von kleiner als 0,5 mm auf. In einer anderen vorteilhaften Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Mischung charakterisiert durch einen solchen feinteiligen koks- und titanhaltigen Zuschlagstoff, dessen Teilchen zu 90 % einen Durchmesser von höchstens 100 Mikrometer aufweisen.

[0022] Gegenstand der Erfindung ist auch ein koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff, dessen Teilchen zu mindestens 95 % einen Durchmesser von höchstens 150 µm und einen Wassergehalt von 0,1 bis 60 % aufweisen, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Mischung gemäß oben beschriebenen Verfahrensweisen, somit auch ein Verfahren zur Herstellung der Mischung durch Vermischen des kohlenstoffhaltigen feinteiligen Kokes mit den feinteiligen Titanverbindungen. Gegenstand der Erfindung ist auch ein koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff mit einer Körnung von 10 bis 150 mm und einem Wassergehalt von 0,1 bis 15 Gew%.

[0023] Dieser koks- und titanhaltige Zuschlagstoff kann auch dadurch vorteilhaft hergestellt werden, das kokshaltige Material mit den titanhaltigen Verbindungen zu vermengen und je nach Anwendungsgebiet gemeinsam zu vermahlen und so die gewünschte Körnung und innige Vermischung der bevorzugt feinteiligen Komponenten zu erzielen.

[0024] Wie oben beschrieben, kann das zur Herstellung des Kokes als Koksbildner eingesetzte Material wie Fettkohle, z.B. Steinkohle, Braunkohle, Pech, Teer und ähnliche kohlenstoffhaltigen Materialien gemeinsam mit dem titanhaltigen Zuschlagsstoff durch Wärmeeinwirkung unter Sauerstoffabschluss in einer Verkokungsstufe pyrolysiert werden und, falls gewünscht, das erhaltene stückige Pyrolysat aus kokshaltigem Material und titanhaltigem Material je nach Anwendungsgebiet auf die gewünschte Korngröße gebrochen bzw. vermahlen werden.

[0025] Auf diese Weise ist durch eine thermische Vorbehandlung wie eine Verkokung zuverlässig gewährleistet, dass während der Verkokung die flüchtigen Bestandteile, die einen innigen Kontakt zwischen kokshaltigem Material und titanhaltigem Material im Hochofen beeinträchtigen, ausgetrieben werden. Bei dieser Verfahrensweise können die eingesetzten titanhaltigen Zu-

schlagsstoffe mit dem kokshaltigem Material schon teilweise oder vollständig zu $TiOC$, TiC , $TiCN$ und ähnlichen hochfeuerfesten Verbindungen reagieren. So kann das Gemisch, bzw. die teilweise stofflich miteinander verbundenen Materialien (kokshaltiges Material und titanhaltiges Material), das auch als erfindungsgemäßer koks- und titanhaltigen Zuschlagsstoff verstanden wird, am Reaktionsort im Hochofen oder dem metallurgischen Gefäß unmittelbar und ohne störende "Verdampfungsreaktionen" der flüchtigen Bestandteile zu den Titancarbonitriden reagieren.

[0026] Die erfindungsgemäße Mischung aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen enthält 10 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 45 bis 80 Gew.-% kokshaltiges Material, insbesondere Koks, berechnet aus dem Gesamtkohlenstoffgehalt und bezogen auf bei vorzugsweise $105^{\circ}C$ getrocknetes Material.

[0027] Die erfindungsgemäße Mischung aus titanhaltigen Verbindungen und kohlenstoffhaltigem Material enthält bevorzugt 10 bis 65 Gew.-% an titanhaltigem Material/Verbindungen und eine Menge von 35 bis 90 Gew.-% an kokshaltigem Material, bevorzugt eine Menge von 20 bis 55 Gew.-%, an titanhaltigem Material/Verbindungen und eine Menge von 45 bis 80 Gew.-% an kokshaltigem Material. Alle Angaben der Beschreibung in Gew.-% zu Feststoffgehalten beziehen sich auf ein bei $105^{\circ}C$ getrocknetes Material.

[0028] Die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Zuschlagstoffes verwendeten titanhaltigen Materialien enthalten in der Regel 5 bis 60, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% Ti , zumeist als TiO_2 oder mit anderen Metallen als Titanate. Als synthetische titandioxidhaltige Materialien können solche aus der Produktion von Titandioxid, nach dem Sulfat- oder Chloridverfahren, als Zwischen- oder Kuppelprodukte oder Reststoffe aus der laufenden TiO_2 -Produktion verwendet werden. Es ist ebenfalls möglich, dass als synthetische titanhaltigen Materialien Rückstände oder Abfälle aus Chemischen Industrie oder Papierindustrie bzw. aus Titangewinnung verwendet werden. Die typischen TiO_2 -Rückstände sind TiO_2 -Rückstände aus der TiO_2 -Produktion nach dem Sulfatverfahren. Ebenfalls können vorteilhaft im Rahmen der Erfindung verbrauchte titanhaltige Katalysatoren z.B. DENOX-Katalysatoren oder Claus-Katalysatoren Verwendung finden. Ferner können dazu Materialien wie natürliche Titanträger wie z. B. Ilmenit, Ilmenitsand, Rutil-sand und/oder titanhaltige Schlacken (z. B. Sorelschlacke), die dazu in der Lage sind, unter den Bedingungen am Reaktionsort im Hochofen feuerfeste Titancarbonitride zu bilden, verwendet werden. Die oben genannten synthetischen und natürlichen titanhaltigen Träger können einzeln oder in Mischungen zur Herstellung von kokshaltigen Titanverbindungen verwendet werden.

[0029] Die erfindungsgemäße Mischung aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen kann neben Kohlenstoff und TiO_2 (berechnet aus Gesamt-Titan)

noch andere Bestandteile aus Metalloxiden und/oder Metallhydroxiden wie z.B. Al_2O_3 , Eisenoxide, CaO , MgO , SiO_2 , ZrO_2 , $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ oder Mischoxide davon sowie Gemische von mehreren Komponenten davon sowie weiterhin Bestandteile wie Schlackebildner in einer Menge von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-% der Gesamtmenge enthalten.

[0030] Je nach Anwendung kann die erfindungsgemäße Mischung aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen auch im Bereich des Gestells unmittelbar an schadhafte Stellen eingeblasen werden. In diesem Falle können die feinteiligen kokshaltigen Titanverbindungen bevorzugt einen Wassergehalt von 0,1 bis 15 Gew.-% aufweisen.

[0031] Alternativ kann die Zugabe der erfindungsgemäßen Mischung/Zuschlagstoff aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen im Laufe der Aufbereitung der feinteiligen Injektionskohle für die Einblasung in den Hochofen erfolgen. Dabei kann die erfindungsgemäße Mischung aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen bereits den kohlenstoffhaltigen Rohstoffen zugegeben werden. Die Zugabemenge an erfindungsgemäßer Mischung aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen kann bei 0,5 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise bei 1 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bei 2 bis 40 Gew.-% des eingeblasenen Materials liegen.

[0032] Alternativ kann die erfindungsgemäße Mischung aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen einem kohlenstoffhaltigem Material wie Öl, Schweröl, Teer, Pech und oder Erdgas hinzugeführt werden und anschließend über die Blasformen in das metallurgische Gefäß eingeblasen werden.

[0033] In entsprechender Weise kann eine gemeinsame Einblasung der erfindungsgemäßen Mischung aus kokshaltigem Material und titanhaltigen Verbindungen mit Einblasstoffen wie Kunststoffen, in einer Menge bis zu 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an eingeblasenem Stoff über die Blasformen in das metallurgische Gefäß erfolgen.

[0034] Der koks- und titanhaltige Zuschlagstoff zeichnet sich dadurch aus, dass die zeitraubenden und kostspieligen erst im Hochofen ablaufenden Verkokungsprozesse eingespart werden können und die Einsatzstoffe frei von flüchtigen Bestandteilen und sonstigen Verunreinigungen eingesetzt werden können. Die Verwendung des Zuschlagstoffes ist somit "energieneutral", da dem Hochofen keine Energie zur Verdampfung flüchtiger Bestandteile und zur Verkokung der Kohle entzogen werden sowie kein dem Hochofen zur Eisenerzeugung zugeführter Koks dafür verwendet wird.

[0035] Wenn man die feinkörnigen Koksteilchen (ohne flüchtige Inhaltsstoffe) mit den hochreaktiven Titanteilchen zusammenbringt, erfolgt die Bildung von Titankarbonitriden deutlich schneller als bei der Einblasung von üblicherweise verwendeten pulverisierten Kohleteilchen. Durch die Einbringung des koks- und titanhaltigen Zuschlagstoffes in einen Ofen erfolgt aufgrund der örtlichen

Nähe der beiden Reaktionspartner in situ die Bildung von hochverschleißfesten Titanverbindungen, ohne dass die Reaktion im Wesentlichen durch flüchtige Bestandteile behindert wird. Hierdurch werden pro Zeiteinheit deutlich mehr hochfeuerfeste Titanverbindungen gebildet, welche sich dann anschließend an den zu schützenden feuerfesten Ausmauerungen ablagert.

[0036] Beim Einbringen von kokshaltigem Titanträger für die Bildung und Ablagerung von verschleißfesten Titanverbindungen wird somit eine Direktreduktion ausgelöst. Durch diesen Effekt der Direktreduktion werden geringere Mengen an Einsatzmengen an titanhaltigen Einsatzstoffen benötigt als bei Verwendung der titanhaltigen Träger gemäß dem Stand der Technik. Somit wird der Einsatz teuren titanhaltigen Träger reduziert und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses erhöht. Die geringeren Einsatzmengen und der höhere Umsetzungsgrad zu Ti(C, N)-Verbindungen führt dann zu verbesserter Schlackenqualität durch niedrigere TiO₂-Gehalte und somit zur erleichterten Verwertung des Hüttensandes.

Patentansprüche

1. Koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff zur Eingabe in metallurgische Gefäße zur Erhöhung der Haltbarkeit und Reparatur der feuerfesten Ausmauerung.
2. Koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff gemäß Anspruch 1, mit 10 bis 98, bevorzugt 25 bis 95, besonders bevorzugt 35 bis 85, ganz besonders bevorzugt 45 bis 80 Gew.-% kohlenstoffhaltigem Koks,
3. Koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff gemäß Anspruch 1, mit 10 bis 98, bevorzugt 25 bis 95, besonders bevorzugt 35 bis 85, ganz besonders bevorzugt 45 bis 80 Gew.-% kohlenstoffhaltiges Material, das keine oder nur geringe Mengen von weniger als 25 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-% bezogen auf das kohlenstoffhaltige Material, an bei den am Reaktionsort gegebenen Temperaturen flüchtigen, insbesondere organischen Substanzen enthält.
4. Koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, mit 10 bis 65, bevorzugt von 20 bis 55 Gew.-%, an titanhaltigem Material.
5. Koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Gehalt an weiteren Metalloxiden und/oder Metallhydroxiden ausgewählt vorzugsweise aus Al₂O₃, Eisenoxiden, CaO, MgO, SiO₂, ZrO₂, Mischoxiden sowie Gemischen davon in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%,
6. Koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Wasser-

gehalt von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%.

7. Koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer Teilchengröße von 90%, bevorzugt 100 %, kleiner als 100 mm, bevorzugt kleiner als 10 mm, besonders bevorzugt kleiner 1 mm und ganz besonders bevorzugt von kleiner als 0,5 mm.
8. Koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer Teilchengröße von 90%, bevorzugt 100 %, von weniger als 200µm, bevorzugt weniger als 100µm.
9. Verfahren zur Beschleunigung der Bildung von hochfeuerfesten Titankarbid, **dadurch gekennzeichnet, dass** man einen bevorzugt feinkörnigen koks- und titanhaltiger Zuschlagsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bevorzugt durch Einblasen, in ein metallurgisches Gefäß einbringt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den koks- und titanhaltigen Zuschlagsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 der PCI-Kohle für die Einblasung in den Hochofen hinzufügt und dann dieses Gemisch über die Blasformen einbläst.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zugabe an koks- und titanhaltigem Zuschlagsstoff zu der PCI-Kohle bei 0,5 bis 80, vorzugsweise bei 1 bis 50 und ganz besonders bei 2 bis 40 Gew.-% der Gesamtmenge an eingeblasener Mischung liegt.
12. Verwendung eines koks- und titanhaltigen Zuschlagsstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Einbringung, zur vorzugsweise direkten Einblasung in einen metallurgisches Gefäß, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zuschlagstoff insbesondere einen Wassergehalt von 0,1 bis 15 Gew.-% haben.
13. Verfahren zur Herstellung eines koks- und titanhaltigen Zuschlagsstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** titanhaltige Verbindungen mit einem Koksbildner vermischt werden und die so erhaltene Mischung einer thermischen Behandlung, insbesondere einer Pyrolyse bevorzugt in einem Koksofen oder Wirbelschichtofen, unterworfen wird.
14. Verfahren zur Herstellung eines koks- und titanhaltigen Zuschlagsstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** titanhaltige Verbindungen mit Koks und /oder Petrolkoks gemischt werden.

15. Verfahren zu Herstellung eines koks- und titanhaltigen Zuschlagsstoffes gemäß Anspruch 14 **dadurch gekennzeichnet, dass** die erhaltene Mischung getrocknet wird, und, falls erforderlich, die getrocknete Mischung anschließend in einer Mühle gemahlen wird. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 11 15 1418

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 198 30 102 C1 (METALLGESELLSCHAFT AG [DE]) 29. Juli 1999 (1999-07-29) * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 15 * * Beispiel 4 *	1-15	INV. C21B7/06 F27D1/16 C21B5/00
X	WO 2008/015259 A1 (SACHTLEBEN CHEMIE GMBH [DE]; AMIRZADEH-ASL DJAMSHID [DE]) 7. Februar 2008 (2008-02-07) * Ansprüche 1-7,10 *	1,9,12, 13	
X	DE 10 2008 056809 A1 (KRONOS INTERNAT INC [DE]) 27. Mai 2010 (2010-05-27) * Zusammenfassung * * Absatz [0015] - Absatz [0019] *	1,9,12, 13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C21B F27D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 15. November 2011	Prüfer Gimeno-Fabra, Lluís
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 15 1418

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-11-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
DE 19830102	C1	29-07-1999	AU	4780199	A	24-01-2000
			CA	2341162	A1	13-01-2000
			DE	19830102	C1	29-07-1999
			EP	1102867	A1	30-05-2001
			US	6454831	B1	24-09-2002
			WO	0001853	A1	13-01-2000

WO 2008015259	A1	07-02-2008	AU	2007280418	A1	07-02-2008
			CA	2659526	A1	07-02-2008
			CN	101600668	A	09-12-2009
			EP	2049451	A1	22-04-2009
			JP	2009545672	A	24-12-2009
			KR	20090045306	A	07-05-2009
			RU	2009106950	A	10-09-2010
			US	2009270243	A1	29-10-2009
			WO	2008015259	A1	07-02-2008

DE 102008056809	A1	27-05-2010	DE	102008056809	A1	27-05-2010
			FR	2938256	A1	14-05-2010
			NL	2003597	A	12-05-2010

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82