

(19)



(11)

EP 2 878 685 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.06.2015 Patentblatt 2015/23

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

(21) Anmeldenummer: **13195334.1**

(22) Anmeldetag: **02.12.2013**

(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

- **Kollmann, Thomas**
1190 Wien (AT)
- **Zach, Oliver**
8642 St. Lorenzen (AT)
- **Kirschen, Marcus**
8732 Seckau (AT)

(71) Anmelder: **Refractory Intellectual Property GmbH
 & Co. KG**
 1100 Wien (AT)

(74) Vertreter: **Berkenbrink, Kai-Oliver**
Patentanwälte Becker & Müller
Turmstrasse 22
40878 Ratingen (DE)

(72) Erfinder:
 • **Cepak, Alexander**
 1150 Wien (AT)

Bemerkungen:
 Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2)
 EPÜ.

(54) **Mischung, Verwendung dieser Mischung sowie Verfahren zur Konditionierung einer bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze in einem metallurgischen Gefäß befindlichen Schlacke**

(57) Die Erfindung betrifft eine Magnesium, Kohlenstoff und Aluminium umfassende Mischung zur Einbringung in die bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze befindlichen Schlacke, die Verwendung einer solchen Mischung sowie ein Verfahren zur Kondi-

tionierung einer bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze in einem metallurgischen Gefäß, beispielsweise in einem Konverter, in einem Elektrolichtbogenofen oder in einer Pfanne, befindlichen Schlacke.

EP 2 878 685 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Magnesium, Kohlenstoff und Aluminium umfassende Mischung zur Einbringung in die bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze befindlichen Schlacke, die Verwendung einer solchen Mischung sowie ein Verfahren zur Konditionierung einer bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze in einem metallurgischen Gefäß, beispielsweise in einem Konverter, in einem Elektrolichtbogenofen oder in einer Pflanne, befindlichen Schlacke.

[0002] Bei der Stahl- und Eisenmetallurgie wird die Roheisenschmelze vor dem Vergießen von unerwünschten Bestandteilen getrennt.

[0003] Soweit ein Konverter verwendet wird, wird hierzu bei dem heutzutage am weitesten verbreiteten LD-Verfahren Sauerstoff mittels einer Lanze auf die in einem mit einem basischen feuerfesten Material zugestellten Konverter befindliche Roheisenschmelze aufgeblasen. Der Vorgang dieses Aufblasens von Sauerstoff auf die Roheisenschmelze wird auch als Frischen bezeichnet. Beim Frischen werden Eisenbegleiter, insbesondere Eisenbegleiter in Form von Kohlenstoff, Mangan, Silicium und Phosphor durch den eingeblasenen Sauerstoff oxidiert und bilden zusammen mit zugesetztem gebranntem Kalk eine auf der Metallschmelze aufschwimmende Schlackenschicht.

[0004] Im Elektrolichtbogenofen wird die Rohstahlschmelze durch das Einschmelzen von Schrott, Roheisen, Flüssig-eisen und/oder Eisenschwamm und anderer Rohstoffe erzeugt.

[0005] Nachdem die im primärmetallurgischen Aggregat gefrischte Metallschmelze die gewünschten Eigenschaften aufweist, wird diese zur sekundärmetallurgischen Behandlung durch den Abstichkanal in die Pflanne abgestochen.

[0006] Die Schlacke muss hinsichtlich chemischer und physikalischer Eigenschaften gezielt beeinflusst beziehungsweise konditioniert werden.

[0007] Zur Konditionierung der Schlacke ist es bekannt, die Schlacke mit sogenannten Schlackenconditionierern zu versehen, um die Eigenschaften der Schlacke verändern zu können.

[0008] So muss die Basizität, also das Massen- oder Molverhältnis der basischen Komponenten zu den anderen Komponenten der Schlacke (das beispielsweise nach der folgenden Formel berechnet werden kann: $[x\text{CaO}+\text{MgO}] / [x\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{weitere Komponenten}]$), der zunächst sauren beziehungsweise nicht-basischen Schlacke erhöht werden, um den korrosiven Angriff der Schlacke auf die basische Zustellung des metallurgischen Gefäßes, in dem sich die Metallschmelze befindet, zu reduzieren und dadurch den Verschleiß der Zustellung zu vermindern und deren Lebensdauer zu erhöhen. Hierzu weisen Schlackenconditionierer eine die Basizität der Schlacke erhöhende Komponente auf, insbesondere Kalk, dolomitischen Kalk oder Dolomit.

[0009] Zusätzlich ist es sinnvoll, den Gehalt an MgO in der Schlacke durch Zugabe eines Schlackenconditionierers so einzustellen, dass dieser im Bereich der Sättigung an MgO in der Schlacke liegt und dadurch ein korrosiver Angriff der Schlacke auf die Zustellung vermindert wird.

[0010] Ferner kann es gewünscht sein, die Viskosität der Schlacke durch den Schlackenconditionierer einzustellen. So ist es häufig gewünscht, dass die Viskosität der Schlacke während des Frischens möglichst gering ist, um die durch den aufgebrachten Sauerstoff oxidierten Eisenbegleiter gut in die Schlacke einbinden zu können. Ferner kann es während des Abstichs oder nach dem Abstich gewünscht sein, dass die Schlacke eine hohe Viskosität aufweist, um die nach dem Abstich im Konverter verbliebene Schlacke besser auf die feuerfeste Zustellung des Konverters auftragen zu können. Durch diese aufgetragene Schlackenschicht kann ein korrosiver Angriff einer Metallschmelze auf die Zustellung des Konverters reduziert werden. Der Vorgang des Auftragens der Schlacke auf den Konverter wird auch als "Pflege" des Konverters bezeichnet. Bei den bekannten Methoden zur Pflege des Konverters handelt es sich zum einen um das sogenannte "Slag-Washing", bei dem die Schlacke durch Schwenken des Konverters auf die Abstich- und Chargierseite verteilt wird. Ein weitere Pflegemethode ist das sogenannte "Slag-Splashing", bei dem die Schlacke mit Hilfe eines Stickstoff-Gasstroms einer Lanze mechanisch verspritzt wird. Schließlich wird beim sogenannten "Slag-Foaming" Schlacke durch Zugabe eines Kohlenstoffträgers chemisch aufgeschäumt. Die beim Slag-Foaming aufgeschäumte Schlacke wird auch als "Schaumslag" bezeichnet.

[0011] Neben der Pflege des Konverters durch die Schaumslag, hat diese weitere vorteilhafte Wirkungen. So weist die Schaumslag isolierende Eigenschaften auf, so dass die Wärmeverluste aus der Schmelze vermindert und Energie gespart werden kann. Ferner können Komponenten des metallurgischen Gefäßes, in dem sich die Eisenschmelze befindet, durch die Schaumslag vor Wärmestrahlung geschützt werden.

[0012] Um im Elektrolichtbogenofen eine Schaumslag zu erzeugen, wird zusätzlich in die Schlacke eingeblasener Kohlenstoff mittels Sauerstoff zu Kohlenmonoxid verbrannt und das zum Schäumen notwendige Kohlenmonoxidgas derart bereitgestellt. Im Fall des Einschmelzprozesses im Elektrolichtbogenofen ist ein Aufschäumen der Schlackenschicht von Bedeutung, da diese durch Volumenvergrößerung die Lichtbogen abschirmt, Strahlungsverluste auf die Ofenwand vermindert, die Energieübertragung auf die Schmelze verbessert und dadurch ebenfalls Energie gespart wird.

[0013] Vor diesem Hintergrund liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Schlackenconditionierer zur Verfügung zu stellen, durch den die Basizität und der MgO-Gehalt der Schlacke schnell erhöht werden können, um den Angriff der Schlacke auf die feuerfeste Zustellung des metallurgischen Gefäßes, in dem sich die Metallschmelze mit der darauf

befindlichen Schlacke befindet, reduzieren zu können.

[0014] Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen Schlackenconditionierer zur Verfügung zu stellen, durch den die Viskosität der Schlacke gezielt eingestellt werden kann.

[0015] Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen Schlackenconditionierer zur Verfügung zu stellen, durch den ein Aufschäumen der Schlacke erreicht werden kann.

[0016] Schließlich liegt eine weitere Aufgabe der Erfindung darin, einen Schlackenconditionierer zur Verfügung zu stellen, durch den eine Erhöhung der Eisenausbringung des primärmetallurgischen Prozesses erreicht werden kann.

[0017] Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß zur Verfügung gestellt eine Mischung beziehungsweise ein Schlackenconditionierer zur Einbringung in die bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze befindliche Schlacke, wobei die Mischung Magnesium, Kohlenstoff und Aluminium in folgenden Massenanteilen umfasst:

MgO: 45-90 Masse-%;
 C: 5-40 Masse-%; und
 Al₂O₃: 1-20 Masse-%.

[0018] Die erfindungsgemäße Mischung beziehungsweise der erfindungsgemäße Schlackenconditionierer eignet sich zum Einbringen in Schlacken auf Metallschmelzen in einem beliebigen metallurgischen Gefäß, insbesondere jedoch für Schlacken in Konvertern, Elektrolichtbogenöfen und Pfannen.

[0019] Sämtliche der hierin gemachten Angaben in % sind Angaben in Masse-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Mischung.

[0020] Die Anteile an Magnesium und Aluminium in der erfindungsgemäßen Mischung sind als Anteile an deren Oxiden MgO und Al₂O₃ in der Mischung angegeben, wie in der Feuerfesttechnologie üblich. Allerdings können Magnesium und insbesondere Aluminium auch, wie hierin ausgeführt, in anderer Form als in Oxidform in der erfindungsgemäßen Mischung vorliegen, beispielsweise in metallischer Form oder, in Hinblick auf Aluminium, in Form von Carbid.

[0021] Durch den Anteil an MgO in der erfindungsgemäßen Mischung wird die MgO-Sättigung der Schlacke schneller erreicht, so dass der korrosive Angriff der Schlacke auf die feuerfeste Zustellung des die Metallschmelze haltenden metallurgischen Gefäßes reduziert wird. Ferner erhöht sich die Viskosität der Schlacke mit steigendem MgO-Gehalt.

[0022] Magnesium liegt in der erfindungsgemäßen Mischung bevorzugt als Oxid, also in Form von MgO vor. Bevorzugt liegen die Anteile an Magnesium in der erfindungsgemäßen Mischung ausschließlich in Form von MgO vor, besonders bevorzugt in Form von Sinter- oder Schmelzmagnesia.

[0023] MgO kann in der erfindungsgemäßen Mischung in Anteilen von wenigstens 45 Masse-% vorliegen, also beispielsweise auch in Anteilen von wenigstens 48, 50, 52, 54, 56, 57, 58, 59, 60 oder 61 Masse-%. Ferner kann MgO in der Mischung in Anteilen von höchstens 90 Masse-% vorliegen, also beispielsweise auch in Anteilen von höchstens 88, 86, 84, 82, 80, 78, 76, 74, 72, 70, 69, 68, 67, 66, 65, 64 oder 63 Masse-%.

[0024] Der Anteil an Kohlenstoff der erfindungsgemäßen Mischung reagiert bei Eingabe der Mischung in die Schlacke mit in der Schlacke befindlichem Sauerstoff zu Kohlenstoffoxiden, insbesondere zu Kohlenmonoxid CO und Kohlendioxid CO₂. Bei Einbringen der Mischung in die Schlacke oxidiert der Kohlenstoff der Mischung umgehend und heftig mit Sauerstoffanteilen der Schlacke, so dass diese bei Einbringen der Mischung spontan aufschäumt. Die Schlacke steigt hierdurch, wie beim Slag-Foaming, in die Höhe und bedeckt die feuerfeste Zustellung des metallurgischen Gefäßes. Im Elektrolichtbogenofen wird durch das erhöhte Volumen der aufgeschäumten Schlacke die Strahlung der Lichtbögen teilweise oder vollständig gegenüber der Ofenwand abgeschirmt. Durch den erhöhten Gehalt an MgO erhält die Schlacke gleichzeitig die notwendige Viskosität um auch während und nach dem Aufschäumen an der Wand haften zu bleiben.

[0025] Soweit die Mischung in unmittelbarem Kontakt mit der Metallschmelze tritt, beispielsweise weil es durch einen Spüler zu einer Öffnung der Schlackenschicht kommt, kann der Kohlenstoff der Mischung direkt mit Sauerstoff der Metallschmelze reagieren und der Metallschmelze Sauerstoff entziehen. Dieser der Metallschmelze entzogene Sauerstoff muss später nicht mehr in zusätzlichen Schritten durch Desoxidationsmittel, beispielsweise Aluminium, aus der Metallschmelze entfernt werden.

[0026] Zumindest ein Teil des Sauerstoffs, mit dem der aus der erfindungsgemäßen Mischung in die Schlacke eingebrachte Kohlenstoff reagiert, stammt aus Eisenoxiden in der Schlacke, die durch den Kohlenstoff zu metallischem Eisen reduziert werden. Eisenoxide stellen im Gegensatz zu metallischem Eisen jedoch Flussmittel dar, die die Viskosität der Schlacke reduzieren. Indem der Anteil an Eisenoxiden in der Schlacke durch die Zugabe der Mischung reduziert wird, kann somit die Viskosität der Schlacke erhöht werden. Ferner wird das Ausbringen an gewonnenem Eisen im Gesamtprozess erhöht.

[0027] Durch den Anteil an Kohlenstoff in der Mischung kann somit zum einen ein Aufschäumen der Schlacke erreicht werden. Zum weiteren kann die Viskosität der Schlacke erhöht werden. Durch den Anteil an Kohlenstoff in der Mischung kann somit der Umfang des Aufschäumens der Schlacke sowie deren Viskosität gezielt eingestellt werden.

[0028] In der Mischung kann der Kohlenstoff im Wesentlichen in reiner Form vorliegen, beispielsweise in Form von

Graphit oder Koks, aber beispielsweise auch vergemeinschaftet mit weiteren Bestandteilen, beispielsweise mit Aluminiumanteilen oder Magnesiumanteilen der Mischung. Insbesondere kann vorgesehen sein, dass die erfindungsgemäßen Anteile an Kohlenstoff in der Mischung teilweise, weitgehend oder auch vollständig in Form von Aluminiumcarbid (Al_4C_3) vorliegt.

5 **[0029]** Kohlenstoff liegt in der erfindungsgemäßen Mischung in Anteilen von wenigstens 5 Masse-% vor, also beispielsweise auch in Anteilen von wenigstens 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 oder 23 Masse-%. Ferner liegt Kohlenstoff in der erfindungsgemäßen Mischung in Anteilen von höchstens 40 Masse-% vor, also beispielsweise auch in Anteilen von höchstens 38, 36, 34, 32, 31, 30, 29, 28, 27, 26 oder 25 Masse-%.

10 **[0030]** Aluminium kann, berechnet als Al_2O_3 , in einem Anteil von wenigstens 1 Masse-% in der Mischung vorliegen, also beispielsweise auch in einem Anteil von wenigstens 2, 3, 4 oder 5 Masse-%. Ferner kann Aluminium, berechnet als Al_2O_3 , in Anteilen von höchstens 20 Masse-% in der Mischung vorliegen, also beispielsweise auch in Anteilen von höchstens 18, 16, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8 oder 7 Masse-%.

15 **[0031]** Der Anteil an Aluminium in der erfindungsgemäßen Mischung ist hierin, wie zuvor ausgeführt, als Al_2O_3 berechnet, wobei die erfindungsgemäßen Anteile an Aluminium in der Mischung jedoch bevorzugt nicht in Oxidform als Al_2O_3 , sondern bevorzugt teilweise, weitgehend oder auch vollständig in metallischer Form und/oder in Form von Carbid, also als Al_4C_3 vorliegen.

[0032] Soweit Aluminium als Carbid in der Mischung vorliegt, bildet dieses Aluminiumcarbid gleichzeitig einen Träger sowohl des Anteils an Aluminium als auch des Kohlenstoffs in der Mischung.

20 **[0033]** Soweit Kohlenstoff und Aluminium in der Mischung in Form von Aluminiumcarbid vorliegen, ist die Aluminiumcarbid-Komponente insoweit besonders vorteilhaft, als dass sowohl das Aluminium als auch der Kohlenstoff des Aluminiumcarbids mit Sauerstoffanteilen der Schlacke reagieren können und hierdurch oxidische Bestandteile der Schlacke, insbesondere Eisenoxide, reduziert werden können. Bei entsprechenden Reaktionen oxidiert der Aluminiumanteil des Aluminiumcarbids zu Al_2O_3 und der Kohlenstoffanteil des Aluminiumcarbids zu CO_2 .

25 **[0034]** Soweit Schlackenconditionierer gemäß dem Stand der Technik Magnesiumanteile umfassen, weisen sie diese regelmäßig in Form von Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$), Dolomit oder teilweise auch in Form von Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) auf. Insoweit wird gemäß dem Stand der Technik als vorteilhaft angesehen, dass bei Kontakt dieser Komponenten der betreffenden Schlackenconditionierer mit der Schlacke das Magnesiumcarbonat in Magnesiumoxid und Kohlendioxid, der Dolomit in Magnesium- und Calciumoxid sowie Kohlendioxid beziehungsweise das Magnesiumhydroxid in Magnesiumoxid und Wasserdampf aufgespalten wird. Dabei bewirken das Kohlendioxid und der Wasserdampf ein Aufschäumen der Schlacke.

30 **[0035]** Erfindungsgemäß wurde jedoch festgestellt, dass in Form von Magnesiumcarbonat, Dolomit oder Magnesiumhydroxid vorliegendes Magnesium nur zu einer verzögerten Erhöhung der Basizität und des MgO-Gehaltes der Schlacke führen. Ferner wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass die Basizität und der MgO-Gehalt der Schlacke wesentlich schneller und effektiver dadurch erhöht werden können, dass Magnesium in Form von Magnesiumoxid in die Schlacke eingegeben wird. Insofern ist die erfindungsgemäße Mischung in Abwendung vom Stand der Technik derart konfektioniert, dass die Magnesium umfassende Komponente, insbesondere in Form von MgO, allein zur Erhöhung der Basizität und des MgO-Gehaltes in der Mischung vorgesehen ist, während das Aufschäumen der Schlacke durch andere Komponenten der Mischung verursacht wird, insbesondere durch die Kohlenstoff und Aluminium umfassenden Komponenten. Indem durch den erfindungsgemäßen Schlackenconditionierer ferner keine weiteren Carbonate in den primärmetallurgischen Prozess eingebracht werden müssen, ist die Ressourceneffizienz höher, das heißt der spezifische Verbrauch und das in die Schlacke einzutragende und zu transportierende Gesamtgewicht an Schlackenconditionierer geringer als im Stand der Technik. Darüber hinaus können die Emissionen an Kohlendioxid durch den erfindungsgemäßen Schlackenconditionierer reduziert werden, soweit carbonathaltige Schlackenbildner durch den erfindungsgemäßen Schlackenbildner ersetzt werden.

45 **[0036]** Erfindungsgemäß kann insoweit vorgesehen sein, dass die Mischung einen Anteil an Magnesiumcarbonat unter 10 Masse-% aufweist, also beispielsweise auch einen Anteil unter 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 oder 0,5 Masse-%.

[0037] Ferner kann vorgesehen sein, dass die Mischung einen Anteil an $Mg(OH)_2$ unter 10 Masse-% aufweist, also beispielsweise auch einen Anteil unter 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 oder 0,5 Masse-%.

50 **[0038]** Ferner kann vorgesehen sein, dass die Mischung einen Anteil an Dolomit, insbesondere an Roh-Dolomit, unter 10 Masse-% aufweist, also beispielsweise auch einen Anteil unter 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 oder 0,5 Masse-%.

[0039] Ferner kann vorgesehen sein, dass die Mischung einen Anteil an Kalziumcarbonat beziehungsweise an Kalkstein unter 10 Masse-% aufweist, also beispielsweise auch einen Anteil unter 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 oder 0,5 Masse-%.

[0040] Bevorzugt ist vorgesehen, dass die Mischung in einer verhältnismäßig geringen Korngröße vorliegt, beispielsweise zu wenigstens 70 Masse-%, 80 Masse-% oder zu wenigstens 90 Masse-% oder auch zu 100 Masse-% in einer Korngröße unter 0,5 mm.

55 **[0041]** Beispielsweise kann vorgesehen sein, dass die Korngröße der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischung unterhalb der nachfolgend angegebenen Korngrößen in den jeweils angegebenen Massenanteilen vorliegt, wobei die erfindungsgemäße Mischung beispielsweise auch nur eine der nachfolgenden Bedingungen hinsichtlich ihrer

Korngröße erfüllen kann:

- < 1 mm: 100 Masse-%;
- < 500/ μ m: 100 Masse-%;
- < 315 μ m: wenigstens 90 oder 95 Masse-% und höchstens 100 Masse-%;
- < 200 μ m: wenigstens 85 oder 90 Masse-% und höchstens 95 oder 100 Masse-%;
- < 100 μ m: wenigstens 65 oder 70 Masse-% und höchstens 75 oder 80 Masse-%;
- < 63 μ m: wenigstens 45 oder 50 Masse-% und höchstens 65 oder 70 Masse-%.

[0042] Indem die erfindungsgemäße Mischung diese sehr geringe, mittlere Korngröße aufweist, kann eine besonders gute und gleichmäßige Verteilung und insbesondere auch eine schnelle Auflösung der Mischung in einer Schlacke bewirkt werden.

[0043] Um trotz dieser geringen Korngröße der Mischung ein gutes Handling der erfindungsgemäßen Mischung erreichen zu können, kann vorgesehen sein, die Mischung in kompakterer oder gepresster Form, beispielsweise in Form von Pellets zur Verfügung zu stellen. Um die Mischung in Form von Pellets zur Verfügung zu stellen, kann vorgesehen sein, dass eine erfindungsgemäße Mischung, die insbesondere die zuvor beschriebene Korngrößenverteilung aufweisen kann, ohne Zugaben von Additiven zu Pellets verpresst wird. Beispielsweise können diese Pellets eine mandelförmige, stäbchenförmige oder kugelige Form aufweisen, beispielsweise mit einer maximalen Länge von beispielsweise 50 mm, 40 mm oder 30 mm. Die Pellets können ferner beispielsweise einen Mindestdurchmesser von 5, 10, 15, 20 oder 25 mm aufweisen. Pellets mit einer entsprechenden Größe sind gut handhabbar, jedoch gleichzeitig noch so klein, dass sie nach Eingabe in eine Schlacke dort schnell zerfallen und die Vorteile der erfindungsgemäßen, geringen Korngrößenverteilung dort schnell zum Tragen kommen können.

[0044] Es kann vorgesehen sein, dass die erfindungsgemäße Mischung einen Anteil an Calciumoxid (CaO) aufweist, da durch diesen die Basizität der Schlacke weiter erhöht werden kann und der Angriff der Schlacke auf die feuerfeste Zustellung des metallurgischen Gefäßes gesenkt werden kann. Das CaO der Mischung hat insbesondere dann eine vorteilhafte, die Basizität reduzierende Wirkung, wenn das Verhältnis von CaO zu SiO₂ in der Mischung ein bestimmtes Maß nicht überschreitet.

[0045] Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, dass die Basizität der Schlacke insbesondere dann durch das CaO erhöht werden kann, wenn das Verhältnis von Massenanteilen von CaO zu SiO₂ in der Mischung nicht unter 0,7 liegt. Es kann daher vorgesehen sein, dass das Verhältnis der Massenanteile von CaO zu SiO₂ in der erfindungsgemäßen Mischung nicht unter 0,7 liegt.

[0046] SiO₂ kann im Wesentlichen über Verunreinigungen der Rohstoffe der erfindungsgemäßen Mischung in diese gelangt sein.

[0047] Es kann vorgesehen sein, dass die Mischung Calciumoxid und Siliciumdioxid in folgenden Massenanteilen umfasst:

- CaO: 0 bis 10 Masse-%,
- SiO₂: 0 bis 7 Masse-%.

[0048] CaO kann ferner beispielsweise in Anteilen von wenigstens 0,1 oder 0,2 oder 0,5 oder 1 oder 1,5 oder 2 Masse-% in der Mischung vorliegen und beispielsweise in Anteilen von höchstens 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 oder 2,5 Masse-%.

[0049] SiO₂ kann beispielsweise in Anteilen von wenigstens 0,1 oder 0,2 oder 0,5 oder 1 oder 1,5 oder 2 Masse-% in der Mischung vorliegen und beispielsweise in Anteilen von höchstens 7, 6, 5, 4, 3 oder 2,5 Masse-%.

[0050] Wie zuvor ausgeführt, kann vorgesehen sein, die Mischung in Form von Pellets zur Verfügung zu stellen, wobei die Mischung ohne die Zugabe von Additiven zu Pellets verpresst wird. Soweit jedoch Additive zur Verpressung der Mischung zu Pellets verwendet werden, kann vorgesehen sein, CaO als ein solches Pressadditiv zu verwenden. In diesem Fall kann die Mischung, in Abwendung von dem zuvor offenbarten Erfindungsgedanken, wonach die Mischung Anteile an CaO von höchstens 10 Masse-% CaO aufweist, Anteile an CaO von bis zu 40 Masse-% aufweisen. Bevorzugt weist die Mischung jedoch kein Additiv zum Verpressen auf, so dass der Anteil an CaO in der Mischung, wie oben ausgeführt, nicht über 10 Masse-% liegt.

[0051] Es kann vorgesehen sein, dass die Mischung Eisenoxide in folgenden Massenanteilen umfasst:

- Eisenoxid: 0 bis 7 Masse-%.

[0052] Eisenoxid steht dabei für die Summe sämtlicher Eisenoxide in der Mischung, also insbesondere FeO und Fe₂O₃, aber beispielsweise auch Fe₃O₄ und Fe₂O.

[0053] Eisenoxide können in der Mischung beispielsweise auch in Anteilen von wenigstens 0,1 Masse-%, 0,2 Masse-

%, 0,4 Masse-%, 0,6 Masse-% oder 0,8 Masse-% vorliegen und beispielsweise höchstens in Anteilen von 7 Masse-%, 6 Masse-%, 5 Masse-%, 4 Masse-%, 3 Masse-%, 2,8 Masse-%, 2,6 Masse-%, 2,4 Masse-%, 2,2 Masse-% oder 2 Masse-%.

[0054] Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, dass die hierin beschriebenen, vorteilhaften Wirkungen der erfindungsgemäßen Mischung als Schlackenconditionierer durch die Anwesenheit von weiteren Komponenten in der Mischung nachteilig beeinflusst werden können.

[0055] Es kann daher vorgesehen sein, dass die Mischung neben den vorgenannten Komponenten, also MgO, C, Al, Al₄C₃, CaO, SiO₂, Eisenoxiden und gegebenenfalls Al₂O₃ nur geringe Anteile an weiteren Komponenten umfasst, zum Beispiel in Anteilen unter 5 Masse-%, 4 Masse-%, 3 Masse-%, 2,5 Masse-%, 2 Masse-%, 1,5 Masse-% oder auch unter 1 Masse-%.

[0056] Beispielsweise kann vorgesehen sein, dass die Mischung Anteile an den folgenden Komponenten unterhalb der nachfolgend angegebenen Massenanteile umfasst:

Cr ₂ O ₃ :	< 0,2 Masse-%;
P ₂ O ₅ :	< 0,2 Masse-%;
TiO ₂ :	< 0,2 Masse-%;
K ₂ O + Na ₂ O:	< 0,5 Masse-%;
ZrO ₂ :	< 0,2 Masse-%.

[0057] Überraschenderweise hat sich erfindungsgemäß herausgestellt, dass Magnesia-Kohlenstoff-Erzeugnisse, die in der Stahlindustrie benutzt worden sind, insbesondere als Verschleißfutter von Sauerstoffblaskonvertern, in Elektrolichtbogenöfen oder in Pfannen, sich teilweise als Rohstoff für die erfindungsgemäße Mischung eignen. Insofern können entsprechend recycelte Magnesia-Kohlenstoff-Erzeugnisse teilweise, weitgehend oder ausschließlich als Rohstoff für die erfindungsgemäße Mischung verwendet werden. Gegenstand der Erfindung ist insoweit auch die Verwendung von recycelten Magnesia-Kohlenstoff-Erzeugnissen als Rohstoff für die erfindungsgemäße Mischung beziehungsweise die Verwendung solcher recycelter Magnesia-Kohlenstoff-Erzeugnisse als erfindungsgemäßer Schlackenconditionierer.

[0058] Beispielsweise kann vorgesehen sein, als Rohstoffe für die erfindungsgemäße Mischung neben recycelten Magnesia-Kohlenstoff-Erzeugnissen wenigstens einen der folgenden weiteren Rohstoffe zu wählen: Magnesia (insbesondere Sintermagnesia), Kohlenstoff (insbesondere Graphit), Korund oder Aluminiumcarbid.

[0059] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Konditionierung einer bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze in einem metallurgischen Gefäß befindlichen Schlacke mit folgenden Schritten:

- Zur Verfügungstellung einer hierin beschriebenen, erfindungsgemäßen Mischung;
- Einbringen der Mischung in die auf der Metallschmelze in dem metallurgischen Gefäß befindliche Schlacke.

[0060] Die Mischung kann, wie hierin beschrieben, beispielsweise in kompakterer oder gepresster Form, beispielsweise in Form von Pellets zur Verfügung gestellt werden.

[0061] Die zur Verfügung gestellte Mischung wird auf die Schlacke gegeben und sinkt in diese ein, so dass sie dort ihre erfindungsgemäße Wirkung entfalten kann.

[0062] Die erfindungsgemäße Mischung eignet sich grundsätzlich als Schlackenconditionierer für Schlacken auf einer Metallschmelze in einem beliebigen metallurgischen Gefäß, beispielsweise für Metallschmelzen in Konvertern, Elektrolichtbogenöfen oder Pfannen. Besonders bevorzugt wird die erfindungsgemäße Mischung als Schlackenconditionierer für Schlacken auf solchen Metallschmelzen verwendet, die sich in einem metallurgischen Gefäß mit einer basischen Zustellung befinden, also insbesondere mit einer Zustellung auf Basis wenigstens eines der folgenden Werkstoffe: Magnesia, Magnesia-Kohlenstoff, Doloma oder Doloma-Kohlenstoff.

[0063] Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung einer hierin beschriebenen, erfindungsgemäßen Mischung zur Konditionierung einer bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze in einem metallurgischen Gefäß befindlichen Schlacke.

[0064] Die Verwendung kann dabei wie hierin offenbart erfolgen.

[0065] Sämtliche der hierin offenbarten Merkmale der Erfindung können, einzeln oder in Kombination, beliebig miteinander kombiniert sein.

[0066] Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0067] Zunächst wurde im Ausführungsbeispiel eine Mischung zur Verfügung gestellt, die Magnesium, Kohlenstoff und Aluminium sowie weitere Komponenten in den Massenanteilen gemäß Tabelle 1 umfasst.

EP 2 878 685 A1

Tabelle 1

Komponente	Massenanteile [%]
MgO	62,6
C	24,6
Al ₂ O ₃	6,4
CaO	2,4
SiO ₂	2,3
Fe ₂ O ₃	1,3
Cr ₂ O ₃	0,05
P ₂ O ₅	0,08
TiO ₂	0,08
K ₂ O	0,05
Na ₂ O	0,08
ZrO ₂	0,06

[0068] Der Kohlenstoff lag in der Mischung in Form von Graphit sowie Aluminiumcarbid vor.

[0069] Aluminium lag in der Mischung in Form von metallischem Aluminium sowie in Form von Aluminiumcarbid vor.

[0070] Als Rohstoffe wurden ausschließlich recycelte Magnesia-Kohlenstoff-Erzeugnisse verwendet.

[0071] Die Mischung wurde in Form von ohne zusätzliche Additive gepressten, mandelförmigen Pellets mit einer Dicke von etwa 15 mm und einer Länge von etwa 30 mm zur Verfügung gestellt.

[0072] Die Korngrößenverteilung der Mischung in den Pellets ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Korngröße	Massenanteile [%]
< 63 µm	55
< 100 µm	72
< 200 µm	92
< 250 µm	97
< 500 µm	100

[0073] Die Mischung wurde verwendet als Schlackenconditionierer für eine Schlacke auf einer in einem Sauerstoffkonverter befindlichen Metallschmelze. Dabei wurde die Mischung auf die auf der Schmelze befindliche Schlacke aufgegeben. Durch die Aufgabe der Mischung auf die Schlacke konnte deren Basizität erhöht werden. Ferner konnte durch die Anteile an Kohlenstoff, Aluminium und Aluminiumcarbid in der Mischung eine Schaumbildung der Schlacke erreicht werden. Schließlich konnte die Viskosität der Schlacke auf das gewünschte Maß eingestellt werden.

Patentansprüche

1. Mischung zur Einbringung in die bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze befindliche Schlacke, die Magnesium, Kohlenstoff und Aluminium in folgenden Massenanteilen umfasst:

MgO: 45 bis 90 Massen-%;

C: 5 bis 40 Massen-%;

Al₂O₃: 1 bis 20 Massen-%.

2. Mischung nach Anspruch 1 mit einem Anteil an MgCO₃ unter 10 Masse-%.

EP 2 878 685 A1

3. Mischung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, die in Form von Pellets vorliegt.
4. Mischung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, deren Körnung zu wenigstens 70 Masse-% in einer Korngröße unter 0,5 mm vorliegt.

5

5. Mischung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, die Kalziumoxid und Siliziumdioxid in folgenden Massenanteilen umfasst:

10

CaO: 0 bis 10 Massen-%;
SiO₂: 0 bis 7 Massen-%.

6. Mischung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, die Eisenoxid in folgenden Massenanteilen umfasst:

15

Eisenoxid: 0 bis 7 Massen-%.

7. Verfahren zur Konditionierung einer bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze in einem metallurgischen Gefäß befindlichen Schlacke mit folgenden Schritten:

20

7.1 Zur Verfügungstellung einer Mischung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche;
7.2 Einbringen der Mischung in die auf der Metallschmelze in dem metallurgischen Gefäß befindliche Schlacke.

25

8. Verwendung einer Mischung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Konditionierung einer bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze in einem metallurgischen Gefäß befindlichen Schlacke.

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

30

1. Verfahren zur Konditionierung einer bei der Eisen- und Stahlmetallurgie auf einer Metallschmelze in einem metallurgischen Gefäß befindlichen Schlacke mit folgenden Schritten:

35

1.1 Zur Verfügungstellung einer Mischung, die Magnesium, Kohlenstoff und Aluminium in folgenden Massenanteilen umfasst:

MgO: 45 bis 90 Massen-%;
C: 12 bis 40 Massen-%;
Al₂O₃: 1 bis 20 Massen-%;

40

1.2 Einbringen der Mischung in die auf der Metallschmelze in dem metallurgischen Gefäß befindliche Schlacke.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Mischung einen Anteil an MgCO₃ unter 10 Masse-% aufweist.

45

3. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Mischung in Form von Pellets vorliegt.

4. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer Mischung deren Körnung zu wenigstens 70 Masse-% in einer Korngröße unter 0,5 mm vorliegt.

50

5. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer Mischung die Kalziumoxid und Siliziumdioxid in folgenden Massenanteilen umfasst:

55

CaO: 0 bis 10 Massen-%;
SiO₂: 0 bis 7 Massen-%.

6. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer Mischung die Eisenoxid in folgenden Massenanteilen umfasst: Eisenoxid: 0 bis 7 Massen-%.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 13 19 5334

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X A	WO 99/05466 A1 (ITZ A GAZ INC [US]) 4. Februar 1999 (1999-02-04) * Zusammenfassung * * Seite 5, Zeile 27 - Seite 6, Zeile 2 * * Anspruch 14 *	1-6 7,8	INV. C21C7/00
X	EP 0 510 842 A2 (FOSECO INT [GB]) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) * Satz 1 - Satz 7 * * Seite 3, Zeile 19 - Zeile 21 * * Beispiel 1 *	1-8	
X	US 5 028 257 A (TOMKINS ANDREW J [GB] ET AL) 2. Juli 1991 (1991-07-02) * Spalte 2, Zeile 54 - Zeile 60 *	1,2,5-8	
A	SPIEKERMANN P: "LEGIERUNGEN - EIN BESONDERES PATENTRECHTLICHES PROBLEM? - LEGIERUNGSPRUEFUNG IM EUROPÄISCHEN PATENTAMT -", MITTEILUNGEN DER DEUTSCHEN PATENTANWÄLTE, HEYMANN, KÖLN, DE, 1. Januar 1993 (1993-01-01), Seiten 178-190, XP000961882, ISSN: 0026-6884 * das ganze Dokument *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 8. April 2014	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 : nichtschriftliche 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 13 19 5334

5

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.

08-04-2014

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9905466 A1	04-02-1999	AU 8483598 A	16-02-1999
		US 5946339 A	31-08-1999
		WO 9905466 A1	04-02-1999

EP 0510842 A2	28-10-1992	CA 2067067 A1	26-10-1992
		DE 69223843 D1	12-02-1998
		DE 69223843 T2	13-08-1998
		EP 0510842 A2	28-10-1992
		US 5240492 A	31-08-1993

US 5028257 A	02-07-1991	CA 2015611 A1	10-09-1991
		IN 179413 A1	04-10-1997
		JP H0615423 A	25-01-1994
		US 5028257 A	02-07-1991

EPO FORM P0461

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