



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**05.06.2024 Patentblatt 2024/23**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C21B 13/00 (2006.01) C21B 13/14 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **23163719.0**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C21B 13/0073; C21B 13/0033; C21B 13/14; C21B 2100/26; C21B 2100/64; C21B 2100/66**

(22) Anmeldetag: **23.03.2023**

(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 ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**KH MA MD TN**

(72) Erfinder:  
• **Hauzenberger, Franz**  
**4030 Linz (AT)**  
• **Millner, Robert**  
**3382 Loosdorf (AT)**  
• **Rein, Norbert**  
**1060 Wien (AT)**  
• **Wurm, Johann**  
**4283 Bad Zell (AT)**

(30) Priorität: **30.11.2022 EP 22210464**

(71) Anmelder: **Primetals Technologies Austria GmbH**  
**4031 Linz (AT)**

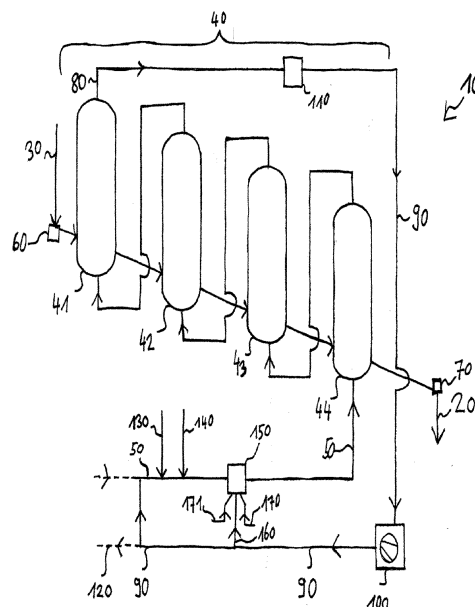
(74) Vertreter: **Metals@Linz**  
**Primetals Technologies Austria GmbH**  
**Intellectual Property Upstream IP UP**  
**Turmstraße 44**  
**4031 Linz (AT)**

(54) **WASSERSTOFFBASIERTE WIRBELSCHICHTREDUKTION**

(57) Verfahren zur Herstellung eines metallisierten Produktes (20) aus metalloxidhaltigem Material (30), umfassend Wirbelschichtreduktion des metalloxidhaltigen Materials (30), bei der zumindest ein erstes Reduktionsgas umfassend Wasserstoff und Stickstoff eingesetzt wird. Im ersten Reduktionsgas beträgt der Gehalt an Wasserstoff zumindest 70 Vol% und der Gehalt an Stickstoff liegt in einem Bereich von 5 Vol% bis 30 Vol%, bevorzugt 5 - 20 Vol %.

Vorrichtung (10) zur Herstellung eines metallisierten Produktes (20) aus metalloxidhaltigem Material (30) unter Einsatz eines ersten Reduktionsgases mit einem Gehalt an Wasserstoff von zumindest 70 Vol% und einem Gehalt an Stickstoff von 5 Vol% bis 30 Vol%, umfassend ein Wirbelschichtaggregat (40) mit zumindest zwei Wirbelschichtreaktoren (41,42,43,44), und eine Reduktionsgaszugabeleitung (50) zur Zugabe des ersten Reduktionsgases in das Wirbelschichtaggregat (40).

Fig. 1



## Beschreibung

Gebiet der Technik

**[0001]** Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines metallisierten Produktes aus metalloxidhaltigem Material umfassend Wirbelschichtreduktion des metalloxidhaltigen Materials, bei der zumindest ein erstes Reduktionsgas umfassend Wasserstoff und Stickstoff eingesetzt wird. Sie betrifft auch eine Vorrichtung zur Herstellung eines metallisierten Produktes aus metalloxidhaltigem Material unter Einsatz eines ersten Reduktionsgases mit einem Gehalt an Wasserstoff von zumindest 70 Vol% und einem Gehalt an Stickstoff von 5 Vol% bis 30 Vol%.

Stand der Technik

**[0002]** Es ist bekannt, metalloxidhaltiges, beispielsweise eisenoxidhaltiges, Material - wie beispielsweise Erze - mittels reduzierenden Gases zu reduzieren. So etwa mittels Direktreduktion mit Reduktionsgas in einem Reduktionsaggregat, das beispielsweise eine Kaskade von Wirbelschichtreaktoren zur Direktreduktion von feinteilchenförmigem Material umfasst. Zur Verminderung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes bei der Reduktion von metalloxidhaltigem Material ist es bekannt, Wasserstoff H<sub>2</sub> als reduzierendes Gas zu verwenden. Dabei kann Wasserstoff als einziges Reduktionsgas verwendet werden, oder in Kombination mit anderen Gasen, beispielsweise erdgasbasierten Reduktionsgasen. Je größer der Anteil von CO<sub>2</sub> neutralem Wasserstoff H<sub>2</sub> im Reduktionsgas ist, desto weniger CO<sub>2</sub> wird emittiert.

**[0003]** Reduktion eisenoxidhaltigen Materials mit Wasserstoff H<sub>2</sub> verläuft endotherm. Zur Aufrechterhaltung der zur ökonomisch sinnvollen Durchführung der Reduktionsreaktionen notwendigen kinetischen und thermodynamischen Bedingungen ist daher laufend Energiezufuhr in das Reduktionsaggregat notwendig. Energie kann über das Reduktionsgas zugeführt werden, und dabei beispielsweise über zugeführte Menge und Temperatur des Reduktionsgases gesteuert beziehungsweise geregelt werden. Wenn reduzierend wirkende Komponenten des Reduktionsgases - wie beispielsweise Wasserstoff H<sub>2</sub> - als Wärmeträger genutzt werden, um die zur Aufrechterhaltung einer gewünschten Temperatur für endotherme Reaktionsabläufe notwendige Energie in das Reduktionsaggregat einzubringen, müssen diese Komponenten in bezüglich der Reduktionsreaktionen deutlich überstöchiometrischen Mengen bereitgestellt werden. Überstöchiometrisch bereitgestellte reduzierende Komponenten des Reduktionsgases werden bei der Reduktion nicht verbraucht und können nach Verlassen des Reduktionsaggregats recycelt werden. Bereitstellung von reduzierenden Komponenten, speziell von Wasserstoff H<sub>2</sub>, ist jedoch in der Regel mit Aufwand bezüglich beispielsweise Kosten, Energie, notwendigen Apparaten verbunden. Um diesen Aufwand gering zu

halten, ist man bestrebt, auf Bereitstellung überstöchiometrischer Mengen reduzierender Komponenten möglichst zu verzichten.

**[0004]** Anwesenheit von Kohlenstoff in direktreduziertem Eisen direct reduced iron DRI ist erwünscht, da seine Anwesenheit beim Aufschmelzen des DRI zur Erniedrigung der Schmelztemperatur beiträgt, er reduzierend wirken kann, und er als Energielieferant dienen kann. Bei Reduktionsverfahren unter Nutzung kohlenstoff- und/oder kohlenwasserstoffhaltiger Reduktionsmittel im Reduktionsgas steht Kohlenstoff zur Verfügung. Anders als kohlenstoff- und/oder kohlenwasserstoffhaltige Reduktionsmittel im Reduktionsgas liefert das Reduktionsmittel Wasserstoff H<sub>2</sub> keinen Kohlenstoff, der im entstehenden metallisierten Reduktionsprodukt enthalten sein kann. Das bringt Nachteile bezüglich der Verarbeitbarkeit des mit diesem Reduktionsmittel direktreduzierten Eisens mit sich.

Zusammenfassung der Erfindung

Technische Aufgabe

**[0005]** Es sollen Verfahren und Vorrichtungen vorgestellt werden, die es erlauben, zumindest einige der voranstehend genannten Nachteile zu vermindern oder zu vermeiden.

Technische Lösung

**[0006]** Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines metallisierten Produktes aus metalloxidhaltigem Material,

umfassend Wirbelschichtreduktion des metalloxidhaltigen Materials, bei der zumindest ein erstes Reduktionsgas umfassend Wasserstoff und Stickstoff eingesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Reduktionsgas der Gehalt an Wasserstoff zumindest 70 Vol% beträgt und der Gehalt an Stickstoff in einem Bereich von 5 Vol% bis 30 Vol%, bevorzugt 5 - 20 Vol %, liegt.

**[0007]** Bei dem metalloxidhaltigen Material handelt es sich bevorzugt um eisenoxidhaltiges Material.

**[0008]** Das metalloxidhaltige Material wird durch das erste Reduktionsgas - und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Reduktionsgase, wie beispielsweise ein zweites Reduktionsgas - reduziert. Bei einer Wirbelschichtreduktion wird das metalloxidhaltige Material durch einen Strom von Reduktionsgas fluidisiert, also in einer Wirbelschicht gehalten. Es ist bekannt, dass dabei guter Wärmeaustausch zwischen Reduktionsgas und metalloxidhaltigem Material stattfindet, und eine große Oberfläche zum Ablauf von Reaktionen zwischen Reduktionsgas und metalloxidhaltigem Material zur Verfü-

gung steht. Es kann eine Wirbelschicht vorhanden sein, die gegebenenfalls mehrere Zonen hat, oder es können mehrere, parallel oder sequenziell geschaltete, Wirbelschichten vorhanden sein - beispielsweise in einer Kaskade von Wirbelschichtreaktoren.

**[0009]** Das metallisierte Produkt hat einen Metallisierungsgrad, der über dem Metallisierungsgrad des metalloxidhaltigen Materials liegt. Das metallisierte Produkt kann das Reduktionsprodukt der Wirbelschichtreduktion sein - wenn das Verfahren nur Wirbelschichtreduktion umfasst -, oder es kann durch eine im Verfahren zur Herstellung eines metallisierten Produktes gegebenenfalls zusätzlich erfolgende weitere Behandlung des Reduktionsproduktes der Wirbelschichtreduktion erhalten werden.

#### Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

**[0010]** Das erste Reduktionsgas umfasst beziehungsweise enthält zumindest Wasserstoff H<sub>2</sub> und Stickstoff N<sub>2</sub>; wenn das die einzigen Komponenten des ersten Reduktionsgases sind, besteht es aus Wasserstoff H<sub>2</sub> und Stickstoff N<sub>2</sub>. Der Gehalt an Wasserstoff H<sub>2</sub> beträgt zumindest 70 Vol%. Wasserstoff H<sub>2</sub> dient als reduzierend wirkende Komponente des ersten Reduktionsgases. Wasserstoff H<sub>2</sub> kann die einzige reduzierend wirkende Komponente des ersten Reduktionsgases sein, oder es können neben Wasserstoff H<sub>2</sub> auch noch andere reduzierend wirkende Komponenten im ersten Reduktionsgas vorhanden sein; beispielsweise geliefert aus Reformierung von Erdgas wie beispielsweise Dampfreformierung oder CO<sub>2</sub>-Reformierung.

**[0011]** Der Gehalt an Stickstoff N<sub>2</sub> beträgt zumindest 5 Vol%; und bis zu 30 Vol%, bevorzugt bis zu 20 Vol%. Eine Funktion des Stickstoffs ist, Wärme in die Wirbelschicht zu transportieren; von ihm in die Wirbelschicht transportierte Wärme muss nicht von reduzierend wirkenden Komponenten des ersten Reduktionsgases in die Wirbelschicht eingebracht werden. Je mehr Stickstoff vorhanden ist, desto weniger reduzierend wirkende Komponenten des ersten Reduktionsgases müssen zum Wärmetransport überstöchiometrisch bereitgestellt werden. Bei einem Stickstoffgehalt über 30 Vol% würde die Reduktionskraft des ersten Reduktionsgases durch den hohen Anteil an - bezüglich Reduktion des metalloxidhaltigen Materials inertem - Stickstoff jedoch zu sehr eingeschränkt sein.

**[0012]** Der Stickstoffgehalt im ersten Reduktionsgas soll zumindest 5 Vol% betragen, damit der Effekt als Wärmeträger beziehungsweise der Verminderung der Notwendigkeit, reduzierend wirkende Komponenten des ersten Reduktionsgases in überstöchiometrischen Mengen bereitzustellen, genügend ausgeprägt ist.

**[0013]** Neben Wasserstoff H<sub>2</sub> und Stickstoff N<sub>2</sub> können gegebenenfalls auch noch andere Komponenten im ersten Reduktionsgas vorhanden sein, beispielsweise Wasser H<sub>2</sub>O, Kohlenmonoxid CO, Kohlendioxid CO<sub>2</sub>, höhere Kohlenwasserstoffe.

**[0014]** Über den Gehalt an Stickstoff N<sub>2</sub> im ersten Reduktionsgas kann die Reduktionsgasqualität verändert werden. Bei Verwendung einer Kaskade mehrerer Wirbelschichten bei der Wirbelschichtreduktion kann über den Gehalt an Stickstoff die Reduktionsgasqualität und die Temperatur in verschiedenen Wirbelschichten und damit die Reduktionsrate verändert werden, und der Ort der Reduktion im die mehrere, die Wirbelschichten enthaltenden, Wirbelschichtreaktoren umfassenden Reduktionsaggregat verändert werden.

**[0015]** Die Reduktionsgasqualität wird beispielsweise ausgedrückt als GOD (Gas Oxidation Degree) welcher wie folgt definiert ist:

$(H_2O+CO_2)/(H_2O+CO_2+H_2+CO)$ , also als Verhältnis der entsprechenden Summen von Konzentrationen der einzelnen Komponenten in Vol% für die Komponenten Wasser H<sub>2</sub>O, Kohlendioxid CO<sub>2</sub>, Wasserstoff H<sub>2</sub>, Kohlenmonoxid CO. Zusätzlich ist die Summe der Konzentrationen von Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H<sub>2</sub> in Vol% ein Hinweis auf die Reduktionsgasqualität des Reduktionsgases, da diese Komponenten für die Reduktion benötigt werden.

**[0016]** Die Reduktionsrate beschreibt im Falle von Eisenoxid den Abbau des Sauerstoffs pro Zeiteinheit, beispielsweise in Kilogramm kg Sauerstoff pro Sekunde s. Falls der Massendurchsatz vom Eisen variierbar ist, kann man auch die spezifische Reduktionsrate heranziehen als kg Sauerstoff pro kg Eisen und pro s (kg O / (kg Fe \* s)).

**[0017]** Im Vergleich zu Wasserstoff H<sub>2</sub> zunehmender Anteil an Stickstoff N<sub>2</sub> im ersten Reduktionsgas ermöglicht aufgrund seines höheren Molekulargewichtes, höherer Dichte und höherer Viskosität auch einfacheres Düsendesign bei Verwendung von Gasverteiltböden mit Düsen zur Erzeugung einer Wirbelschicht.

**[0018]** Durch Einstellung des Anteils von Stickstoff N<sub>2</sub> im ersten Reduktionsgas können auch die Fluidisierungseigenschaften der Wirbelschicht - beispielsweise geringere Blasengröße und höhere Ausdehnung der Wirbelschicht bei im Vergleich zu Wasserstoff zunehmendem Anteil von Stickstoff N<sub>2</sub> aufgrund seiner im Vergleich zu Wasserstoff höheren Dichte und Viskosität - verändert werden.

**[0019]** Zur Erzeugung einer Wirbelschicht muss das erste Reduktionsgas unter Druck stehen und ist daher zu komprimieren; im Vergleich zu Wasserstoff H<sub>2</sub> zunehmender Anteil an Stickstoff N<sub>2</sub> im ersten Reduktionsgas kann bei der Verdichtung aufgrund seines höheren Molekulargewichtes Vorteile haben, beispielsweise bei Verwendung von Radialverdichtern zur Kompression.

**[0020]** Das metallisierte Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens - beispielsweise das Reduktionsprodukt der Wirbelschichtreduktion - weist eine Metallisierung von zumindest 80 %, bevorzugt mindestens 85 %, auf. Es kann in nachfolgenden Verarbeitungsschritten als Grundlage zur Herstellung von Stahl dienen.

**[0021]** Die Metallisierung - auch Metallisierungsgrad MG genannt -, die in % angegeben wird, ergibt sich aus dem Verhältnis von metallischem Eisen Fe met zu

insgesamt vorhandenem Eisen Fe tot in einer Probe nach

$$MG [\%] = Fe \text{ met} / Fe \text{ tot} * 100.$$

Fe met: metallisches Eisen in einer Probe (Massenprozent m%)

Fe tot: insgesamt in der Probe enthaltenes Eisen (Massenprozent m%)

**[0022]** Bei der Zubereitung von erstem Reduktionsgas wird ein Komponenten des ersten Reduktionsgases enthaltendes Gemisch von Gasen einer Aufheizung unterzogen. Die Aufheizung kann in mehreren Schritten erfolgen, wobei die in verschiedenen Schritten angewendete Art der Aufheizung voneinander differieren kann. Das aufgeheizte Gemisch kann der Wirbelschicht der Wirbelschichtreduktion zugeführt werden, wobei optional weitere Komponenten zugeführt werden können, um die für das erste Reduktionsgas gewünschte Zusammensetzung einzustellen. Ein in die Wirbelschicht eintretendes Gasgemisch hat eine bestimmte Temperatur, einen bestimmten Druck, und eine bestimmte Zusammensetzung, es wirkt in der Wirbelschicht reduzierend und ist das erste Reduktionsgas. Bevor diese Temperatur, Druck und Zusammensetzung vorliegen, wird das Gasgemisch im Rahmen dieser Anmeldung Reduktionsgasvorläufer des ersten Reduktionsgases genannt.

**[0023]** Wenn vor Eintritt in die Wirbelschicht Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases erfolgt, erfolgt sie bevorzugt zumindest teilweise mittels elektrischer Beheizung. Bei elektrischer Beheizung kann es sich beispielsweise um eine Widerstandsheizung handeln, oder um eine Beheizung durch ein mittels elektrischer Energie hergestelltes Plasma. Elektrische Beheizung hat im Vergleich zu einer Aufheizung mittels Reduktionsgasofen mit Brenner die Vorteile, dass keine Abgase entstehen und weniger Energieverlust auftritt. In einem Reduktionsgasofen mit Brenner erfolgt indirekter Wärmetausch von Rauchgas der mit dem Brenner durchgeführten Verbrennung mit dem Reduktionsgasvorläufer.

**[0024]** Optional können zusätzlich zur elektrischen Beheizung auch eine andere Art der Aufheizung oder mehrere andere Arten der Aufheizung eingesetzt werden; beispielsweise Aufheizung mit indirektem Wärmetauscher - bevorzugt aus Abwärme des Toppgases der Wirbelschichtreduktion -, Aufheizung mittels Reduktionsgasofen mit Brenner, Aufheizung durch partielle Oxidation mit Sauerstoff oder Kombinationen zweier oder mehrerer davon. Bei einem Reduktionsgasofen können ein Brenner oder mehrere Brenner verwendet werden.

**[0025]** Dabei kann im Rahmen der Wirbelschichtreduktion anfallendes Gas mit Brennwert energetisch genutzt werden, was die Energieeffizienz des Verfahrens verbessert.

**[0026]** Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases kann auch ohne elektrische Be-

heizung durch eine andere Art der Aufheizung erfolgen; beispielsweise Aufheizung mit indirektem Wärmetauscher aus Abwärme des Toppgases der Wirbelschichtreduktion, Aufheizung mittels Reduktionsgasofen mit Brenner, Aufheizung durch partielle Oxidation mit Sauerstoff oder Kombinationen zweier oder mehrerer davon.

**[0027]** Ein Gasstrom von Reduktionsgas wird in die Wirbelschicht(en) eingeleitet und durchströmt die Wirbelschicht(en), wobei es infolge Verrichtung von Reduktionsarbeit teilweise verbraucht wird. Verbrauchtes Reduktionsgas wird ausgeleitet; es wird auch Topgas genannt. Bei der Wirbelschichtreduktion verbrauchtes Reduktionsgas - also Topgas - ist verbraucht im Sinne einer Verminderung des Reduktionspotentials. Verbrauchtes Reduktionsgas hat ein geringeres Reduktionspotential als frisches Reduktionsgas, weil zumindest einige ursprünglich vorhandene reduzierende Komponenten verbraucht wurden, es kann jedoch immer noch ein Reduktionspotential haben, wenn es noch immer reduzierend wirkende Komponenten enthält. Im Topgas sind noch reduzierend wirkende Komponenten - beispielsweise bei Nutzung von erstem Reduktionsgas Wasserstoff H<sub>2</sub> - vorhanden, so dass Rezirkulierung von Topgas beziehungsweise Nutzung von Topgas zur Zubereitung von erstem Reduktionsgas sinnvoll ist. Bei der Rezirkulierung können Behandlungsschritte erfolgen, wie beispielsweise Entstaubung des Toppgases - nass oder trocken -, Komprimierung, Wärmetausch. Das Topgas enthält auch Stickstoff N<sub>2</sub>. Um eine infolge Rezirkulierung auftretende Anreicherung von Stickstoff im ersten Reduktionsgas zu vermeiden, wird eine Teilmenge des Toppgases aus dem Rezirkulierungskreislauf ausgeschleust. Da das Topgas auch reduzierende Komponenten enthält, besitzt es auch einen Brennwert.

**[0028]** Wenn Aufheizung mittels Reduktionsgasofen mit Brenner erfolgt, ist es bevorzugt, aus dem Rezirkulierungskreislauf ausgeschleustes Topgas als Brennstoff zu nutzen. Dabei kann der Brennwert des ausgeschleustes Toppgases im Verfahren energetisch genutzt werden, was die Energieeffizienz des Verfahrens verbessert. Brenner können aber auch mit anderen Brennstoffen betrieben werden, oder mit Gemischen aus anderen Brennstoffen und ausgeschleustem Topgas.

**[0029]** Wenn die Beheizung sowohl mittels elektrischer Beheizung als auch mittels Reduktionsgasofen mit Brenner erfolgt, kann die elektrische Beheizung beispielsweise vor Aufheizung mittels Reduktionsgasofen mit Brenner erfolgen und/oder danach. Bevorzugt ist es, elektrische Beheizung nach Aufheizung mittels Reduktionsgasofen mit Brenner durchzuführen. Das erlaubt für den Reduktionsgasofen die Verwendung weniger temperaturbeständiger Werkstoffe, und führt zu weniger Energieverlust im Abgas des Reduktionsgasofens.

**[0030]** Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases zumindest teilweise mittels Wärmeaustausch mit Topgas. Dabei kann der Wärmeinhalt des ausgeschleustes Topga-

ses im Verfahren energetisch genutzt werden, was die Energieeffizienz des Verfahrens verbessert. Neben der Aufheizung mittels Wärmeaustausch mit Topgas können auch andere Arten von Aufheizung eingesetzt werden, beispielsweise die voranstehend erwähnten Arten elektrische Beheizung sowie Aufheizung mittels Reduktionsgasofen mit Brenner, Aufheizung durch partielle Oxidation.

**[0031]** Aus der Gruppe bestehend aus den voranstehend genannten Arten der Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers und elektrischer Beheizung können zur Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers einzelne Gruppenmitglieder verwendet werden, oder Kombinationen zweier oder mehrerer Gruppenmitglieder. Wenn Kombinationen zweier oder mehrerer Gruppenmitglieder zum Einsatz kommen, können diese in beliebiger Abfolge angeordnet sein. Es ist bevorzugt, sie gemäß dem wirtschaftlich und technologisch sinnvollsten Temperaturbereich anzuordnen. Bevorzugt kann man mit Aufheizung mit indirektem Wärmetauscher aus Abwärme des Topgases der Wirbelschichtreduktion anfangen, gefolgt von elektrischer Beheizung, gefolgt von Aufheizung mittels Reduktionsgasofens mit Brenner, gefolgt von direkter Aufheizung des Brenngases mittels partieller Oxidation. Je nach dem Konzept der elektrischen Beheizung kann es sinnvoll sein, die Reihenfolge von elektrischer Beheizung und Reduktionsgasofen zu vertauschen.

**[0032]** Bevorzugt ist es, dass Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases mit indirektem Wärmeaustausch mit Topgas erfolgt, bevor elektrische Beheizung oder Aufheizung mittels Reduktionsgasofen mit Brenner durchgeführt wird.

**[0033]** Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das erste Reduktionsgas zumindest ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas. Bei der Zubereitung von erstem Reduktionsgas wird dann auch kohlenwasserstoffhaltiges Gas - beispielsweise Methan, Erdgas, höhere Kohlenwasserstoffe - mit Wasserstoff H<sub>2</sub> und Stickstoff N<sub>2</sub> vermischt. Es kann ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas verwendet werden oder mehrere kohlenwasserstoffhaltige Gase. Der Anteil von kohlenwasserstoffhaltigem Gas im ersten Reduktionsgas kann dabei bis zu 25 Vol%, bevorzugt bis zu 15 Vol%, betragen.

**[0034]** Bei der Zubereitung des ersten Reduktionsgases kann Zugabe von kohlenwasserstoffhaltigem Gas beispielsweise vor der Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases erfolgen. Sie kann auch nach Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases erfolgen.

**[0035]** Das kohlenwasserstoffhaltige Gas ermöglicht einerseits Einbringung von Kohlenstoff in das - durch die Wirbelschichtreduktion metallisierte - Reduktionsprodukt. Andererseits kann es dazu dienen, Wärme in die Wirbelschicht zu transportieren; somit kann es dazu beitragen, die für eine bestimmte durch von Wasserstoff verschiedenem Gas einzutragende Wärmemenge notwendige Menge Stickstoff zu vermindern. Damit erleichtert es die Einstellung eines bestimmten Gehaltes an Stick-

stoff, und hilft, einer Anreicherung von Stickstoff bei Re-zirkulierung entgegenzuwirken.

**[0036]** Die Wirbelschichtreduktion des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in zumindest einer Wirbelschicht durchgeführt, und liefert ein Reduktionsprodukt, das metallisiert ist. Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt Zugabe von kohlenwasserstoffhaltigem Gas in zumindest eine Wirbelschicht der Wirbelschichtreduktion, bevorzugt in die Wirbelschicht, aus der das Reduktionsprodukt der Wirbelschichtreduktion als metallisiertes Produkt entnommen wird. Bevorzugt erfolgt die Zugabe von kohlenwasserstoffhaltigem Gas in einer Stoffmenge, die bis zu 25 Mol%, bevorzugt zumindest bis zu 15 Mol% des ersten Reduktionsgases entspricht.

**[0037]** Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines metallisierten Produktes aus metalloxidhaltigem Material wird es in zumindest zwei Wirbelschichten durchgeführt. Diese werden im Verlauf des Verfahrens vom metalloxidhaltigen Material beziehungsweise gegebenenfalls dem Reduktionsprodukt nacheinander durchlaufen.

**[0038]** Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines metallisierten Produktes aus metalloxidhaltigem Material umfasst es auch Zugabe zumindest eines Behandlungsgases in eine Wirbelschicht. Dabei kann es sich um eine Wirbelschicht handeln, in der Wirbelschichtreduktion stattfindet, und/oder in eine Wirbelschicht, in der keine Wirbelschichtreduktion stattfindet - weil beispielsweise das gesamte in die Wirbelschicht eingegebene partikuläre Material bereits ausreduziert ist, also Reduktionsprodukt ist. Die Wirbelschicht, in die Behandlungsgas zugegeben wird, ist also eine Wirbelschicht aus fluidisierten Partikeln metalloxidhaltigen Materials und/oder aus fluidisierten Partikeln von Reduktionsprodukt. Das Behandlungsgas hat kein Oxidationsvermögen; es wirkt bezüglich metalloxidhaltigen Materials - bevorzugt eisenoxidhaltigen Materials - reduzierend und trägt zur Einstellung einer reduzierenden Atmosphäre in der Wirbelschicht bei. Wenn das in eine mit Behandlungsgas versorgte Wirbelschicht eingegebene partikuläre Material noch teilweise oxidiert ist, kann es durch das Behandlungsgas reduziert werden, dann findet in dieser Wirbelschicht Wirbelschichtreduktion statt, und das Behandlungsgas ist auch ein weiteres Reduktionsgas, beispielsweise ein zweites Reduktionsgas. Bevorzugt dient nur das Behandlungsgas zur Herstellung der Wirbelschicht durch Fluidisierung von Partikeln, es können aber auch andere Gase zur Fluidisierung beitragend eingesetzt werden.

**[0039]** Erstes Reduktionsgas ist im Rahmen dieser Anmeldung nicht als Behandlungsgas zu klassifizieren; erstes Reduktionsgas und Behandlungsgas sind verschiedene Gase.

**[0040]** Ein in eine Wirbelschicht eintretendes Behandlungsgas hat eine bestimmte Temperatur, einen bestimmten Druck, und eine bestimmte Zusammensetzung. Bevor diese Temperatur, Druck und Zusammen-

setzung vorliegen, handelt es sich bei einem Gas oder einem Gasgemisch, die eine Basis zur Herstellung des Behandlungsgases sind, um einen Vorläufer des Behandlungsgases.

**[0041]** In zumindest eine Wirbelschicht erfolgt Zugabe des ersten Reduktionsgases, und in zumindest eine Wirbelschicht erfolgt Zugabe von Behandlungsgas. Bevorzugt ist es, wenn in eine Wirbelschicht nur Zugabe eines Gases aus der Gruppe bestehend aus

- erstes Reduktionsgas,
- Behandlungsgas,

erfolgt. Dann wird also in keine Wirbelschicht sowohl erstes Reduktionsgas als auch Behandlungsgas zugegeben.

**[0042]** Bevorzugt ist zumindest eine Wirbelschicht, in die Zugabe von Behandlungsgas erfolgt, in Flussrichtung des metalloxidhaltigen Materials beim Durchlaufen der Wirbelschichten im Verlauf des Verfahrens gesehen nach der Wirbelschicht oder den Wirbelschichten angeordnet, in die Zugabe von erstem Reduktionsgas erfolgt.

**[0043]** Das Behandlungsgas umfasst zumindest ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas mit einem Anteil von zumindest 50 Vol%. Bei dem kohlenwasserstoffhaltigen Gas kann es sich beispielsweise um Methan CH<sub>4</sub> oder einen höheren Kohlenwasserstoff oder mehrere höhere Kohlenwasserstoffe, oder um Gemische davon handeln; es kann sich auch um Erdgas handeln. Bevorzugt wird das metallisierte Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer Wirbelschicht entnommen, in die Zugabe von Behandlungsgas erfolgt ist. So ein metallisiertes Produkt enthält Kohlenstoff, bevorzugt als Zementit Fe<sub>3</sub>C neben gelöstem Kohlenstoff. Das Behandlungsgas trägt zur Aufkohlung bei, die Wirbelschicht, in die es eingeleitet wird, wird im Rahmen dieser Anmeldung auch Aufkohlungs-Wirbelschicht genannt. Das aus der Aufkohlungs-Wirbelschicht austretende Topgas wird im Rahmen dieser Anmeldung Aufkohlungs-Topgas genannt.

**[0044]** Vorteilhafterweise wird aus zumindest einer Aufkohlungs-Wirbelschicht Aufkohlungs-Topgas entnommen und über einen Rezirkulierungskreislauf zumindest teilweise in diese Aufkohlungs-Wirbelschicht und/oder in eine andere Aufkohlungs-Wirbelschicht rezirkuliert, wobei Vereinigung mit frischem - also noch nicht in einer Aufkohlungs-Wirbelschicht genutztem - kohlenwasserstoffhaltigen Gas - wie beispielsweise Methan CH<sub>4</sub>, höhere Kohlenwasserstoffe, Erdgas - erfolgt. In dem Rezirkulierungskreislauf können auch Behandlungsschritte erfolgen, wie beispielsweise Entstaubung des Aufkohlungs-Topgases - nass oder trocken -, Komprimierung, Wärmetausch zur Erwärmung eines anderen Mediums - beispielsweise des Behandlungsgases, des ersten Reduktionsgases, Wasser oder Dampf zwecks Erzeugung von Dampf oder überhitztem Dampf -, Erhitzung des rezirkulierten Gasstroms.

**[0045]** Für die Erhitzung ist es bevorzugt, eine zwei-

stufige Erhitzung durchzuführen, wobei in einer ersten Stufe konvektiv bis zu einer Temperatur von maximal 450°C erhitzt wird, und in einer zweiten Stufe auf eine Temperatur über 700°C erhitzt wird mittels Widerstandsheizung oder Plasmabrennern oder Selbstverbrennung nach Sauerstoffeindüsung. Auf diese Weise wird das bezüglich Kohlenstoffabscheidung aus kohlenstoffreichen Gasen und Metal Dusting kritische Temperaturfenster 450 - 700 °C schneller durchlaufen, als wenn für die Erhitzung über 450°C konvektiv geheizt werden würde. Zur Vermeidung von Kohlenstoffabscheidung und Metal Dusting kann auch Wasser H<sub>2</sub>O in den Gaskreislauf eingegeben werden. Das kann vor oder nach der Erhitzung, oder zwischen den beiden Stufen erfolgen; bevorzugt erfolgt es vor der Erhitzung.

**[0046]** Nach einer Variante wird ein Teilstrom des Aufkohlungs-Topgases - gegebenenfalls nach einem oder mehreren Behandlungsschritten - zur Zubereitung des ersten Reduktionsgases genutzt.

**[0047]** Nach einer Variante wird eine Teilmenge des Aufkohlungs-Topgases - gegebenenfalls nach einem oder mehreren Behandlungsschritten - als Brennstoff zur Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases mittels Reduktionsgasofen mit Brenner genutzt. Dabei kann der Brennwert des Aufkohlungs-Topgases im Verfahren energetisch genutzt werden, was die Energieeffizienz des Verfahrens verbessert.

**[0048]** Das metallisierte Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zur weiteren Verarbeitung, beispielsweise zur Herstellung von Stahl auf Basis des metallisierten Produktes, beispielsweise einem EAF oder einem Schmelzaggregat zugegeben werden. Dazu wird es entweder in feiner Form direkt oder über eine dazwischen geschaltete Kompaktierung zugeführt.

**[0049]** Nach einer Variante ist der Kompaktierungsschritt vollständig von der Umgebung und Luftzufuhr abgekapselt. Nach einer anderen Variante hat der Kompaktierungsschritt einen Gaskreislauf, der nur aus inerten Gasbestandteilen wie beispielsweise Stickstoff N<sub>2</sub> besteht.

**[0050]** Nach einer Ausführungsform wird eine Sauerstoffeindüsung in den in Gasflussrichtung gesehen letzten Wirbelschichtreaktor und/oder in das dem in den in Gasflussrichtung gesehen letzten Wirbelschichtreaktor zugeführte Reduktionsgas vorgenommen, um Magnetitbildung in diesem Wirbelschichtreaktor zu vermindern oder zu vermeiden. Alternativ kann auch eine Wasserreindüsung vorgenommen werden.

**[0051]** Nach einer Ausführungsform wird die Reduktionsgasqualität des ersten Reduktionsgases und/oder des Behandlungsgases durch Zugabe von Wasser oder Wasserdampf in einen Reduktionsgasvorläufer des ersten Reduktionsgases und/oder einen Vorläufer des Behandlungsgases eingestellt. Bevorzugt ist es, Wasserdampf in erhitzten Reduktionsgasvorläufer zugegeben.

**[0052]** Wasserdampf für die Zugabe kann beispielsweise durch indirekten Wärmetausch mit einem in dem Verfahren vorhandenen heißen Gasstrom erzeugt wer-

den. Dabei kann es sich beispielsweise um Aufkohlungs-Toppgas handeln.

**[0053]** Wärmeinhalt von Aufkohlungs-Toppgas kann im Verfahren auch für andere Zwecke genutzt werden, beispielsweise zur Erhitzung eines Vorläufers des Behandlungsgases.

**[0054]** Das Toppgas der Wirbelschichtreduktion und/oder das Aufkohlungs-Toppgas wird entstaubt. Bevorzugt erfolgt das mittels Trockenentstaubung. Es kann aber auch mittels Nassentstaubung erfolgen.

**[0055]** Nach einer Ausführungsform werden für das erste Reduktionsgas und/oder das Behandlungsgas die Gaszusammensetzung und/oder der Druck entsprechend einer Sollwertvorgabe für zumindest ein Mitglied der Gruppe bestehend aus

- Differenzdruck über einen Düsenboden einer Wirbelschicht,
- Differenzdruck über eine Wirbelschicht,
- Eindringtiefe der Strahlen von Reduktionsgas in eine Wirbelschicht,
- Gasblasengröße in der Wirbelschicht,

eingestellt.

**[0056]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Vorrichtung zur Herstellung eines metallisierten Produktes aus metalloxidhaltigem Material unter Einsatz eines ersten Reduktionsgases mit einem Gehalt an Wasserstoff von zumindest 70 Vol% und einem Gehalt an Stickstoff von 5 Vol% bis 30 Vol%,

umfassend  
ein Wirbelschichtaggregat mit zumindest zwei Wirbelschichtreaktoren,  
eine Reduktionsgaszugabeleitung zur Zugabe des ersten Reduktionsgases in das Wirbelschichtaggregat.

**[0057]** Die Vorrichtung umfasst auch eine Materialzufuhrvorrichtung zur Zufuhr von metalloxidhaltigem Material in das Wirbelschichtaggregat, sowie eine Materialentnahmevorrichtung zur Entnahme von metallisiertem Produkt aus dem Wirbelschichtaggregat. Die Vorrichtung umfasst auch eine Toppgasausleitung zur Ausleitung von Toppgas aus dem Wirbelschichtaggregat. Gegebenenfalls ist auch eine Toppgasrezirkulierungsleitung vorhanden, diese dient zur Zuführung von Toppgas zur Reduktionsgaszugabeleitung und weist gegebenenfalls Behandlungsvorrichtungen wie beispielsweise Kompressoren, Entstaubungsvorrichtungen - beispielsweise für Trockenentstaubung oder Nassentstaubung -, Wärmetauscher auf. Die Toppgasrezirkulierungsleitung weist einen Ausschleusezweig auf, durch den bei Bedarf eine Teilmenge des Toppgases aus dem Rezirkulierungskreislauf ausgeschleust werden kann.

**[0058]** Die Reduktionsgaszugabeleitung dient zur Führung von Reduktionsgasvorläufern des ersten Reduktionsgases beziehungsweise zur Führung des ersten

Reduktionsgases, und mündet in das Wirbelschichtaggregat. In die Reduktionsgaszugabeleitung können Zugabeleitungen zur Zugabe von Wasserstoff münden, und/oder Zugabeleitungen zur Zugabe von Stickstoff münden; es können auch Zugabeleitungen zur Zugabe anderer Komponenten des ersten Reduktionsgases in die Reduktionsgaszugabeleitung münden, wie beispielsweise Toppgasrezirkulierungsleitung, Aufkohlungsstopgasleitung.

**[0059]** Die zumindest zwei Wirbelschichtreaktoren sind bezüglich des Flusses des metalloxidhaltigen Materials in Serie geschaltet. Nach einer Ausführungsform sind sie bezüglich Gasfluss ebenfalls in Serie geschaltet, wobei der Gasfluss des ersten Reduktionsgases in dem Materialfluss entgegengesetzter Richtung erfolgt.

**[0060]** So eine Vorrichtung eignet sich zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

**[0061]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform weist die Reduktionsgaszugabeleitung eine Beheizungs-Vorrichtung auf. Diese dient zur Beheizung eines in der

**[0062]** Reduktionsgaszugabeleitung strömenden Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases. Die Beheizungs-Vorrichtung umfasst beispielsweise eine Vorrichtung zur elektrischen Beheizung und/oder eine Vorrichtung zur Aufheizung. Vorrichtungen zur Aufheizung führen ohne elektrische Beheizung Energie zu; es sich beispielsweise um ein Mitglied aus der Gruppe:

- Reduktionsgasofen mit Brenner,
- Wärmetauscher;
- Vorrichtung zur Zufuhr von Oxidationsmittel in die Reduktionsgaszugabeleitung. Zufuhr von Oxidationsmittel - beispielsweise Sauerstoff oder sauerstoffhaltiges Gas wie Luft - in die Reduktionsgaszugabeleitung ermöglicht Energiezufuhr durch partielle Oxidation.

**[0063]** Bevorzugt ist die Beheizungs-Vorrichtung eine Vorrichtung zur elektrischen Beheizung. Bei elektrischer Beheizung kann es sich beispielsweise um eine Widerstandsheizung handeln, oder um eine Beheizung durch ein mittels elektrischer Energie hergestelltes Plasma. Besonders bevorzugt ist die Beheizungs-Vorrichtung eine Vorrichtung zur elektrischen Beheizung mittels Plasmas.

**[0064]** Nach einer vorteilhaften Ausführungsform weist die Beheizungs-Vorrichtung zusätzlich zu einer Vorrichtung zur elektrischen Beheizung auch eine oder mehrere Vorrichtungen zur Aufheizung auf.

**[0065]** Vorzugsweise ist ein Reduktionsgasofen mit Brenner vor - die Reduktionsgaszugabeleitung in Richtung Wirbelschichtaggregat entlang gesehen - einer Vorrichtung zur elektrischen Beheizung angeordnet.

**[0066]** Vorzugsweise ist ein Wärmetauscher vor - die Reduktionsgaszugabeleitung in Richtung Wirbelschichtaggregat entlang gesehen - einer Vorrichtung zur elektrischen Beheizung und/oder vor einer andersartigen

Vorrichtung zur Aufheizung angeordnet.

**[0067]** Wenn ein Reduktionsgasofen mit Brenner vorhanden ist, ist es bevorzugt, wenn der Ausschleusezweig in eine Brennstoffzufuhrleitung für den Reduktionsgasofen mündet.

**[0068]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Kohlenwasserstoffzugabeleitung vorhanden; diese mündet in die Reduktionsgaszugabeleitung. Sie dient zur Zugabe von kohlenwasserstoffhaltigem Gas in die Reduktionsgaszugabeleitung, um einen kohlenwasserstoffhaltigen Reduktionsgasvorläufer des ersten Reduktionsgases zuzubereiten. Vorzugsweise mündet sie in Richtung Wirbelschichtaggregat gesehen vor der Beheizungs-Vorrichtung in die Reduktionsgaszugabeleitung.

**[0069]** Es können auch mehrere Kohlenwasserstoffzugabeleitungen vorhanden sein.

**[0070]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Kohlenwasserstoffzusp eisleitung vorhanden; diese mündet in einen Wirbelschichtreaktor des Wirbelschichtaggregats. Sie dient zur Zusp eisung von kohlenwasserstoffhaltigem Gas in den Wirbelschichtreaktor. Vorzugsweise mündet sie in den Wirbelschichtreaktor zur Wirbelschichtreduktion, aus dem das Reduktionsprodukt der Wirbelschichtreduktion als metallisiertes Produkt entnommen wird.

**[0071]** Es können auch mehrere Kohlenwasserstoffzusp eisleitungen vorhanden sein.

**[0072]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Behandlungsgaszugabeleitung vorhanden; diese mündet in einen Wirbelschichtreaktor des Wirbelschichtaggregats. Sie dient zur Zugabe von Behandlungsgas in den Wirbelschichtreaktor.

**[0073]** Es können auch mehrere Behandlungsgaszugabeleitungen vorhanden sein.

**[0074]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist zumindest eine Aufkohlungstoppgasleitung vorhanden; eine solche geht von einem Wirbelschichtreaktor mit Behandlungsgaszugabeleitung aus. Sie mündet bevorzugt in die Behandlungsgaszugabeleitung.

**[0075]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform mündet die Aufkohlungstoppgasleitung auch in die Reduktionsgaszugabeleitung.

**[0076]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform mündet die Aufkohlungstoppgasleitung auch in eine Brennstoffzufuhrleitung eines Reduktionsgasofens mit Brenner.

**[0077]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Anlage auch eine Vorrichtung zur Einstellung des Drucks und/oder der Gaszusammensetzung entsprechend einer Sollwertvorgabe für zumindest ein Mitglied der Gruppe bestehend aus

- Differenzdruck über einen Düsenboden einer Wirbelschicht,
- Differenzdruck über eine Wirbelschicht,
- Eindringtiefe der Strahlen von Reduktionsgas in eine Wirbelschicht,
- Gasblasengröße in der Wirbelschicht,

für das erste Reduktionsgas und/oder das Behandlungsgas.

**[0078]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Signalverarbeitungseinrichtung mit einem maschinenlesbaren Programmcode, dadurch gekennzeichnet, dass er Steuer und/oder Regelbefehle zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens aufweist. Bei einem weiteren Gegenstand handelt es sich um eine Signalverarbeitungseinrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8. Die Signalverarbeitungseinrichtung ist Teil einer Steuerung und/oder Regelung einer Vorrichtung zur Herstellung eines metallisierten Produktes aus metalloxidhaltigem Material.

**[0079]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein maschinenlesbarer Programmcode für eine Signalverarbeitungseinrichtung - die Teil einer Steuerung und/oder Regelung einer Vorrichtung zur Herstellung eines metallisierten Produktes aus metalloxidhaltigem Material ist -, dadurch gekennzeichnet, dass der Programmcode Steuer und/oder Regelbefehle aufweist, welche die Signalverarbeitungseinrichtung zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens veranlassen. Bei einem weiteren Gegenstand handelt es sich um ein Computerprogrammprodukt umfassend Befehle für eine Signalverarbeitungseinrichtung - die Teil einer Steuerung und/oder Regelung einer Vorrichtung zur Herstellung eines metallisierten Produktes aus metalloxidhaltigem Material ist -, die bei der Ausführung des Programms für die Signalverarbeitungsvorrichtung diese veranlassen, das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durchzuführen.

**[0080]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Speichermedium mit einem darauf gespeicherten erfindungsgemäßen maschinenlesbaren Programmcode. Bei einem weiteren Gegenstand handelt es sich um ein Speichermedium mit einem darauf gespeicherten Computerprogramm zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

**[0081]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Steuerung und/oder Regelung einer Vorrichtung zur Herstellung eines metallisierten Produktes aus metalloxidhaltigem Material mit einem Computer enthaltend ein Computerprogrammprodukt, umfassend Befehle die bei Ausführung des Computerprogramms durch den Computer diesen veranlassen, - die Schritte eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auszuführen.

**[0082]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Computerprogrammprodukt, umfassend Befehle die bei Ausführung des Computerprogramms durch einen Computer diesen veranlassen, die Schritte eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auszuführen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein computerlesbarer Datenträger, auf dem ein solches Computerprogrammprodukt gespeichert ist.

## Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0083]** Die oben beschriebenen Eigenschaften, Merkmale und Vorteile dieser Erfindung sowie die Art und Weise, wie diese erreicht werden, werden klarer und deutlicher verständlich im Zusammenhang mit der folgenden Beschreibung von Ausführungsformen, die im Zusammenhang mit den schematischen und beispielhaften Zeichnungen näher erläutert werden. Dabei zeigen:

Fig 1 bis 6 Ausführungsformen einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, in der Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt werden.

Fig 7 ein Beispiel für die Herkunft des Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases.

## Beschreibung der Ausführungsformen

### Beispiele

**[0084]** Figur 1 zeigt eine Vorrichtung 10 zur Herstellung eines metallisierten Produktes 20 aus metalloxidhaltigem Material 30 unter Einsatz eines ersten Reduktionsgases. Sie umfasst ein Wirbelschichtaggregat 40 mit vier Wirbelschichtreaktoren 41,42,43,44 und eine Reduktionsgaszugabeleitung 50 zur Zugabe des ersten Reduktionsgases in das Wirbelschichtaggregat 40.

**[0085]** Die vier Wirbelschichtreaktoren 41,42,43,44 sind bezüglich des Flusses des metalloxidhaltigen Materials 30 als Kaskade von Wirbelschichtreaktoren in Serie geschaltet. Auch bezüglich Gasfluss sind sie in Serie geschaltet, wobei der Gasfluss des ersten Reduktionsgases in dem Materialfluss entgegengesetzter Richtung erfolgt.

**[0086]** Die Vorrichtung 10 umfasst auch eine Materialzufuhrvorrichtung 60 zur Zufuhr von metalloxidhaltigem Material 30 in das Wirbelschichtaggregat 40, sowie eine Materialentnahmevorrichtung 70 zur Entnahme von metallisiertem Produkt 20 aus dem Wirbelschichtaggregat 40. Die Vorrichtung umfasst auch eine Topgasausleitung 80 zur Ausleitung von Topgas aus dem Wirbelschichtaggregat 40. Ebenfalls dargestellt ist eine optional vorhandene Topgasrezirkulierungsleitung 90 zur Zuführung von Topgas zur Reduktionsgaszugabeleitung 50. In der dargestellten Variante weist diese Behandlungsvorrichtungen wie Kompressor 100 und Entstaubungsvorrichtung 110 - beispielsweise für Nassentstaubung - auf. Die Topgasrezirkulierungsleitung 90 weist einen Ausschleusezweig 120 auf, durch den bei Bedarf eine Teilmenge des Topgases aus dem Rezirkulierungskreislauf ausgeschleust werden kann.

**[0087]** Die Reduktionsgaszugabeleitung 50 mündet in das Wirbelschichtaggregat 40. In die Reduktionsgaszugabeleitung 50 mündet eine Zugabeleitung 130 zur Zugabe von Wasserstoff und eine Zugabeleitung 140 zur Zugabe von Stickstoff. Auch ein Ast der Topgasrezirkulierungsleitung 90 mündet in die Reduktionsgaszugabeleitung, dadurch kann Topgas in den Reduktionsgas-

kreislauf rezirkuliert werden.

**[0088]** Mit der Vorrichtung 10 wird ein Verfahren zur Herstellung eines metallisierten Produktes 20 aus metalloxidhaltigem Material 30 durchgeführt. Dazu erfolgt unter Einsatz des ersten Reduktionsgases Wirbelschichtreduktion des metalloxidhaltigen Materials 30 in den Wirbelschichtreaktoren 41,42,43,44. Das erste Reduktionsgas umfasst Wasserstoff und Stickstoff, wobei der Gehalt an Wasserstoff zumindest 70 Vol% beträgt und der Gehalt an Stickstoff in einem Bereich von 5 Vol% bis 30 Vol% liegt.

**[0089]** Dargestellt ist eine bei der Zubereitung von erstem Reduktionsgas optional erfolgende Aufheizung eines Komponenten des ersten Reduktionsgases enthaltenden Gemisches von Gasen in der optional vorhandenen Beheizungs-Vorrichtung.

**[0090]** In der dargestellten Variante handelt es sich bei der Beheizungs-Vorrichtung um einen Reduktionsgasofen mit Brenner 150, der über den in eine Brennstoffzufuhrleitung für den Reduktionsgasofen mündenden Ausschleusezweig 160 von der Topgasrezirkulierungsleitung 90 mit Topgas als Brennstoff versorgt werden kann. Auch andere Brennstoffe können genutzt werden, diese werden durch entsprechende Zugabeleitungen zugeführt; beispielhaft ist nur eine solche Zugabeleitung 170 gezeigt. Über eine optional vorhandene Oxidationsmitteleitung 171 kann Zufuhr von Oxidationsmittel - beispielsweise Sauerstoff oder sauerstoffhaltiges Gas wie Luft - erfolgen.

**[0091]** Statt dem Reduktionsgasofen 150 mit Brenner könnte es sich bei der Beheizungs-Vorrichtung auch um eine Vorrichtung zur elektrischen Beheizung handeln, was nicht extra dargestellt ist; diese könnte ohne Zufuhr von Oxidationsmittel oder Brennstoff arbeiten.

**[0092]** Figur 2 zeigt weitgehend analog zu Figur 1, wie vor Eintritt in die Wirbelschicht Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases teilweise mittels elektrischer Beheizung in einer Vorrichtung zur elektrischen Beheizung 180 erfolgt. Die elektrische Beheizung erfolgt in der dargestellten Variante in Gasflussrichtung nach dem Reduktionsgasofen 150 der Beheizungs-Vorrichtung.

**[0093]** Figur 3 zeigt weitgehend analog zu Figur 2, wie Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases zumindest teilweise mittels Wärmeaustausch mit Topgas erfolgt. Dabei erfolgt Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases mit indirektem Wärmeaustausch mit Topgas, bevor elektrische Beheizung oder Aufheizung mittels Reduktionsgasofen 150 mit Brenner durchgeführt wird. Ein Wärmetauscher 190a ist vor - die Reduktionsgaszugabeleitung 50 in Richtung Wirbelschichtaggregat entlang gesehen - der Vorrichtung zur elektrischen Beheizung 180 und Reduktionsgasofen 150 mit Brenner installiert.

**[0094]** In dargestellten Beispiel überträgt er über den Wärmetauscher 190b Wärme aus dem Topgas auf den Reduktionsgasvorläufer des ersten Reduktionsgases.

**[0095]** Figur 4 zeigt in zu Figur 3 weitgehend analoger

Darstellung zwei Varianten, wie kohlenwasserstoffhaltiges Gas in die Wirbelschichtreduktion eingebracht werden kann. Beide Varianten können einzeln oder gemeinsam realisiert werden. Nach einer Variante mündet eine Kohlenwasserstoffzugabeleitung 200 - beispielsweise zur Zugabe von Erdgas - in die Reduktionsgaszugabeleitung 50, im dargestellten Beispiel vor Aufheizungsschritten.

**[0096]** Nach einer anderen Variante mündet eine Kohlenwasserstoffzuspeisung 210 - beispielsweise zur Zuspeisung von Erdgas - in einen Wirbelschichtreaktor des Wirbelschichtaggregats; dargestellt ist Mündung in den Wirbelschichtreaktor 44 zur Wirbelschichtreduktion, aus dem das Reduktionsprodukt der Wirbelschichtreduktion als metallisiertes Produkt 20 entnommen wird.

**[0097]** Figur 5 zeigt eine Variante einer Vorrichtung 220 zur Herstellung eines metallisierten Produktes 20 aus metalloxidhaltigem Material 30 unter Einsatz eines ersten Reduktionsgases. Sie umfasst ein Wirbelschichtaggregat 230 mit vier Wirbelschichtreaktoren 231,232,233,240 und eine Reduktionsgaszugabeleitung 250 zur Zugabe des ersten Reduktionsgases in den Wirbelschichtreaktor 233 des Wirbelschichtaggregats 230.

**[0098]** Die vier Wirbelschichtreaktoren 231,232,233,240 sind bezüglich des Flusses des metalloxidhaltigen Materials 30 als Kaskade von Wirbelschichtreaktoren in Serie geschaltet. Auch bezüglich Gasfluss sind sie in Serie geschaltet, wobei der Gasfluss des ersten Reduktionsgases von Wirbelschichtreaktor 233 zu Wirbelschichtreaktor 231 in dem Materialfluss entgegengesetzter Richtung erfolgt. Der Materialfluss erfolgt von Wirbelschichtreaktor 231 in Richtung Wirbelschichtreaktor 240.

**[0099]** Mit der Vorrichtung 220 wird ein Verfahren zur Herstellung eines metallisierten Produktes 20 aus metalloxidhaltigem Material 30 durchgeführt. Dazu erfolgt unter Einsatz des ersten Reduktionsgases Wirbelschichtreduktion des metalloxidhaltigen Materials 30 in den Wirbelschichtreaktoren 231,232,233.

**[0100]** Eine Behandlungsgaszugabeleitung 260 mündet in den Wirbelschichtreaktor 240 des Wirbelschichtaggregats 230. Sie dient zur Zugabe von Behandlungsgas in den Wirbelschichtreaktor 240. In der dargestellten Variante enthält der Wirbelschichtreaktor 240 eine Wirbelschicht aus fluidisierten Partikeln von Reduktionsprodukt der Wirbelschichtreduktion, die mittels ersten Reduktionsgases in den Wirbelschichtreaktoren 231,232,233 stattgefunden hat. Das Behandlungsgas umfasst zumindest ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas mit einem Anteil von zumindest 50 Vol%.

**[0101]** In der dargestellten Variante wird das metallisierte Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens aus der Wirbelschicht des Wirbelschichtreaktors 240 entnommen. Diese Wirbelschicht ist eine Aufkohlungs-Wirbelschicht.

**[0102]** In der dargestellten Variante geht von dem Wirbelschichtreaktor 240 eine Aufkohlungsstopgasleitung 270 aus, die in die Behandlungsgaszugabeleitung 260

mündet. Über sie wird aus der Aufkohlungs-Wirbelschicht im Wirbelschichtreaktor 240 Aufkohlungs-Topgas entnommen und über einen Rezirkulierungskreislauf zumindest teilweise über ihr Teilstück Rezirkulierungsgaseinleitung 280 in diese Aufkohlungs-Wirbelschicht rezirkuliert, wobei Vereinigung mit frischem kohlenwasserstoffhaltigen Gas - im dargestellten Fall Erdgas -, welches über die Erdgaszuleitung 290 bereitgestellt wird, erfolgt.

**[0103]** In dem Rezirkulierungskreislauf dargestellt sind auch die optional vorhandenen Behandlungsschritte Entstaubung des Aufkohlungs-Topgases im Entstauber 300 und Komprimierung im Kompressor 310, Erhitzung des rezirkulierten Gasstroms im Gaserhitzer 320. Bei dem Entstauber 300 kann es sich um eine Vorrichtung zur Nassentstaubung handeln oder um eine Vorrichtung zur Trockenentstaubung. Wenn es sich um eine Vorrichtung zur Trockenentstaubung handelt, kann optional vor ihr ein Wärmetauscher vorhanden sein zwecks Kühlung des Aufkohlungs-Topgases vor der Trockenentstaubung.

**[0104]** In der dargestellten Ausführungsform mündet ein Ast der Aufkohlungsstopgasleitung 270 auch in die Reduktionsgaszugabeleitung 250, was Nutzung eines Teilstroms des Aufkohlungs-Topgases zur Zubereitung des ersten Reduktionsgases ermöglicht.

**[0105]** Figur 6 zeigt weitgehend analog zu den Figuren 1 und 5, wie Aufkohlungs-Topgas zusätzlich zur in Figur 5 dargestellten Nutzung auch als Brennstoff für einen Reduktionsgasofen 330 mit Brenner genutzt werden kann. Dazu mündet ein Ast der Aufkohlungsstopgasleitung 270 - dargestellt ist Abzweigung dieses Astes von ihrem Teilstück Rezirkulierungsleitung 280 - in eine Brennstoffzufuhrleitung für den Reduktionsgasofen 330 mit Brenner.

**[0106]** Ebenfalls in Figur 6 dargestellt sind optional vorhandene Wasserzugabeleitungen 340,341,342 zur Zugabe von Wasser und/oder Wasserdampf in Reduktionsgasvorläufer des ersten Reduktionsgases oder in Vorläufer des Behandlungsgases.

**[0107]** Figur 7 zeigt ein Beispiel für die Herkunft eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases anhand eines Ausschnitts aus Figuren 1 bis 4. Über eine Vorläuferzuleitung 350 wird ein Reduktionsgasvorläufer bereitgestellt und über die Topgasrezirkulierungsleitung 90 mit Gas aus dem Rezirkulierungskreislauf vermischt. Im Zuge der Zubereitung des ersten Reduktionsgases werden nachfolgend auch Wasserstoff und Stickstoff über die Zugabeleitungen 130 und 140 zugegeben. In einem Dampfreformer 360 wird aus Erdgas 370 mit Dampf 380 ein Gasgemisch hergestellt, dessen Gehalt an Kohlendioxid CO<sub>2</sub> in einer CO<sub>2</sub>-Abscheideeinrichtung 390 vermindert wird. Das dabei erhaltene Gasgemisch wird als Reduktionsgasvorläufer des ersten Reduktionsgases über die Vorläuferzuleitung 350 bereitgestellt.

**[0108]** Grundsätzlich kann ein analog über eine Vorläuferzuleitung 350 gelieferter Reduktionsgasvorläufer des ersten Reduktionsgases aber auch aus anderen

Quellen stammen

**[0109]** Obwohl die Erfindung im Detail durch die bevorzugten Ausführungsbeispiele näher illustriert und beschrieben wurde, so ist die Erfindung nicht durch die offenbarten Beispiele eingeschränkt und andere Variationen können vom Fachmann hieraus abgeleitet werden, ohne den Schutzzumfang der Erfindung zu verlassen.

Liste der Bezugszeichen

**[0110]**

10 Vorrichtung zur Herstellung eines metallisierten Produktes  
 20 Metallisiertes Produkt  
 30 Metalloxidhaltiges Material  
 40 Wirbelschichtaggregat  
 41 Wirbelschichtreaktor  
 42 Wirbelschichtreaktor  
 43 Wirbelschichtreaktor  
 44 Wirbelschichtreaktor  
 50 Reduktionsgaszugabeleitung  
 60 Materialzufuhrvorrichtung  
 70 Materialentnahmevorrichtung  
 80 Topgasausleitung  
 90 Topgasrezirkulierungsleitung  
 100 Kompressor  
 110 Entstaubungsvorrichtung  
 120 Ausschleusezweig  
 130 Zugabeleitung zur Zugabe von Wasserstoff  
 140 Zugabeleitung zur Zugabe von Stickstoff  
 150 Reduktionsgasofen mit Brenner  
 160 Ausschleusezweig  
 170 Zugabeleitung  
 171 Oxidationsmittelleitung  
 180 Vorrichtung zur elektrischen Beheizung  
 190a Wärmetauscher  
 190b Wärmetauscher  
 200 Kohlenwasserstoffzugabeleitung  
 210 Kohlenwasserstoffzuspeisleitung  
 220 Vorrichtung zur Herstellung eines metallisierten Produktes  
 230 Wirbelschichtaggregat  
 231 Wirbelschichtreaktor  
 232 Wirbelschichtreaktor  
 233 Wirbelschichtreaktor  
 240 Wirbelschichtreaktor  
 250 Reduktionsgaszugabeleitung  
 260 Behandlungsgaszugabeleitung  
 270 Aufkohlungstopgasleitung  
 280 Rezirkulierungsgaseinleitung  
 290 Erdgaszuleitung  
 300 Entstauber  
 310 Kompressor  
 320 Gaserhitzer  
 330 Reduktionsgasofen mit Brenner  
 340 Wasserzugabeleitung  
 341 Wasserzugabeleitung

342 Wasserzugabeleitung  
 350 Vorläuferzuleitung  
 360 Dampfreformer  
 370 Erdgas  
 5 380 Dampf  
 390 CO<sub>2</sub>-Abscheideeinrichtung

### Patentansprüche

10

1. Verfahren zur Herstellung eines metallisierten Produktes (20) aus metalloxidhaltigem Material (30),

15

umfassend Wirbelschichtreduktion des metalloxidhaltigen Materials (30), bei der zumindest ein erstes Reduktionsgas umfassend Wasserstoff und Stickstoff eingesetzt wird,

20

**dadurch gekennzeichnet, dass** im ersten Reduktionsgas der Gehalt an Wasserstoff zumindest 70 Vol% beträgt und der Gehalt an Stickstoff in einem Bereich von 5 Vol% bis 30 Vol%, bevorzugt 5 - 20 Vol%, liegt.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Reduktionsgas in eine Wirbelschicht eintritt und vor Eintritt in die Wirbelschicht Aufheizung eines Reduktionsgasvorläufers des ersten Reduktionsgases erfolgt, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufheizung zumindest teilweise mittels elektrischer Beheizung erfolgt.

30

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich zur elektrischen Beheizung auch eine andere Art oder mehrere andere Arten der Aufheizung eingesetzt werden, bevorzugt zumindest ein Mitglied aus der Gruppe bestehend aus den Mitgliedern:

35

- Aufheizung mit indirektem Wärmetauscher (190a, 190b),
- Aufheizung mittels Reduktionsgasofen (150) mit Brenner,
- Aufheizung durch partielle Oxidation mit Sauerstoff.

40

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei bei der Wirbelschichtreduktion verbrauchtes Reduktionsgas als Topgas ausgeleitet wird, und zumindest teilweise in einem Rezirkulierungskreislauf rezirkuliert wird, wobei eine Teilmenge des rezirkulierten Topgases aus dem Rezirkulierungskreislauf ausgeschleust wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** aus dem Rezirkulierungskreislauf ausgeschleustes Topgas als Brennstoff für den Brenner genutzt wird.

50

55

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **da-**

- durch gekennzeichnet, dass** das erste Reduktionsgas zumindest ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas umfasst.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Wirbelschichtreduktion in einer Wirbelschicht oder mehreren Wirbelschichten durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** Zugabe von kohlenwasserstoffhaltigem Gas in zumindest eine Wirbelschicht der Wirbelschichtreduktion erfolgt, bevorzugt in die Wirbelschicht, aus der das Reduktionsprodukt der Wirbelschichtreduktion als metallisiertes Produkt (20) entnommen wird. 5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in zumindest zwei Wirbelschichten durchgeführt wird. 10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es auch Zugabe zumindest eines Behandlungsgases in zumindest eine Wirbelschicht umfasst. 15
9. Vorrichtung (10) zur Herstellung eines metallisierten Produktes (20) aus metalloxidhaltigem Material (30) unter Einsatz eines ersten Reduktionsgases mit einem Gehalt an Wasserstoff von zumindest 70 Vol% und einem Gehalt an Stickstoff von 5 Vol% bis 30 Vol%, 20  
30  
umfassend  
ein Wirbelschichtaggregat (40) mit zumindest zwei Wirbelschichtreaktoren (41,42,43,44),  
eine Reduktionsgaszugabeleitung (50) zur Zugabe des ersten Reduktionsgases in das Wirbelschichtaggregat (40). 35
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reduktionsgaszugabeleitung (50) eine Beheizungs-Vorrichtung aufweist. 40
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beheizungs-Vorrichtung zusätzlich zu einer Vorrichtung zur elektrischen Beheizung (180) auch eine oder mehrere Vorrichtungen zur Aufheizung aufweist. 45
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Kohlenwasserstoffzugabeleitung (200) vorhanden ist, die in die Reduktionsgaszugabeleitung (50) mündet. 50
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Kohlenwasserstoffzuspeisleitung (210) vorhanden ist, die in einen Wirbelschichtreaktor (44) des Wirbelschichtaggregats (40) mündet. 55
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Behandlungsgaszugabeleitung (260) vorhanden ist, die in einen Wirbelschichtreaktor (240) des Wirbelschichtaggregats (230) mündet.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest eine Aufkühlungstopgasleitung (270) vorhanden ist, die von einem Wirbelschichtreaktor (240) mit Behandlungsgaszugabeleitung (260) ausgeht; bevorzugt mündet sie in die Behandlungsgaszugabeleitung (260).

Fig. 1

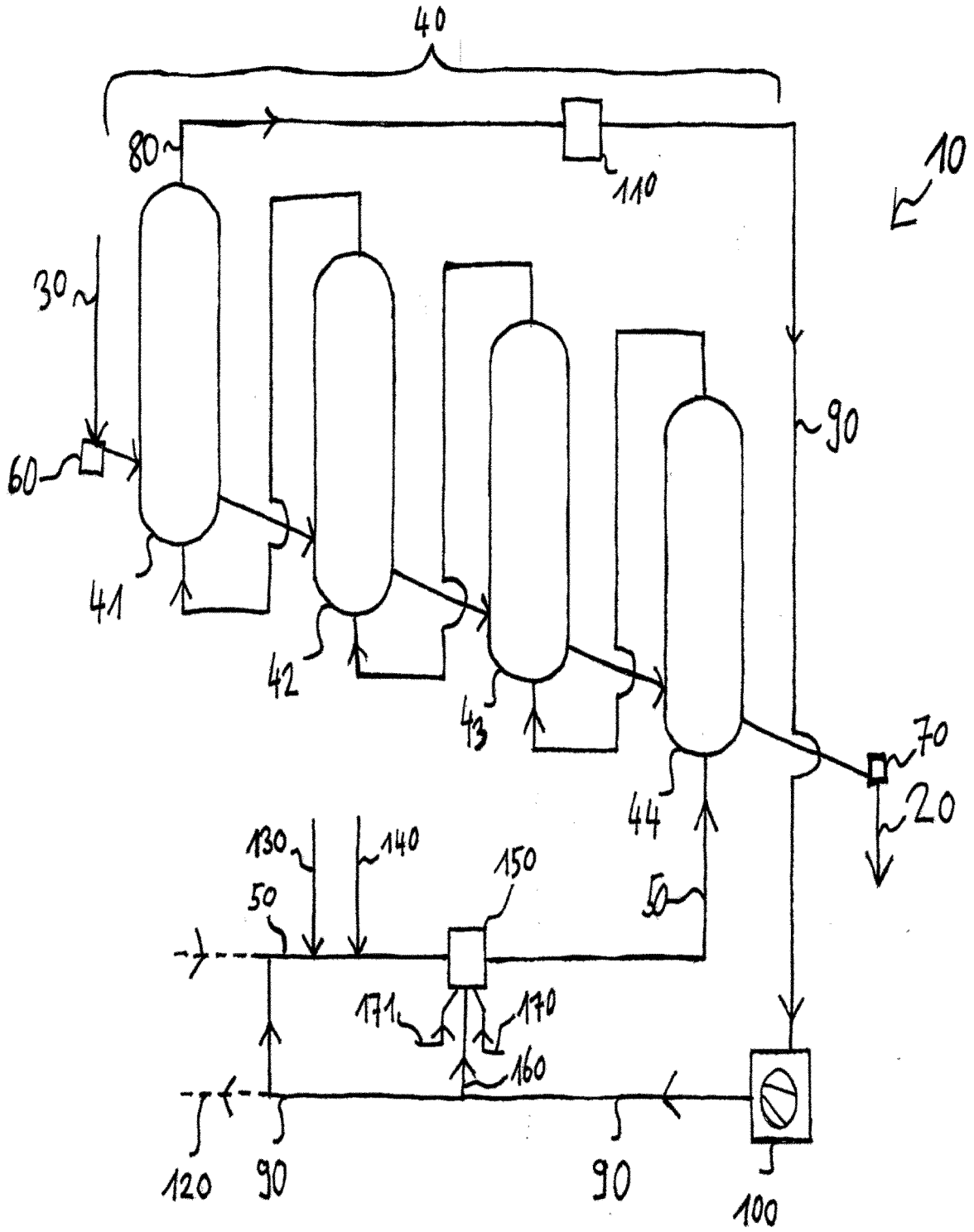


Fig. 2

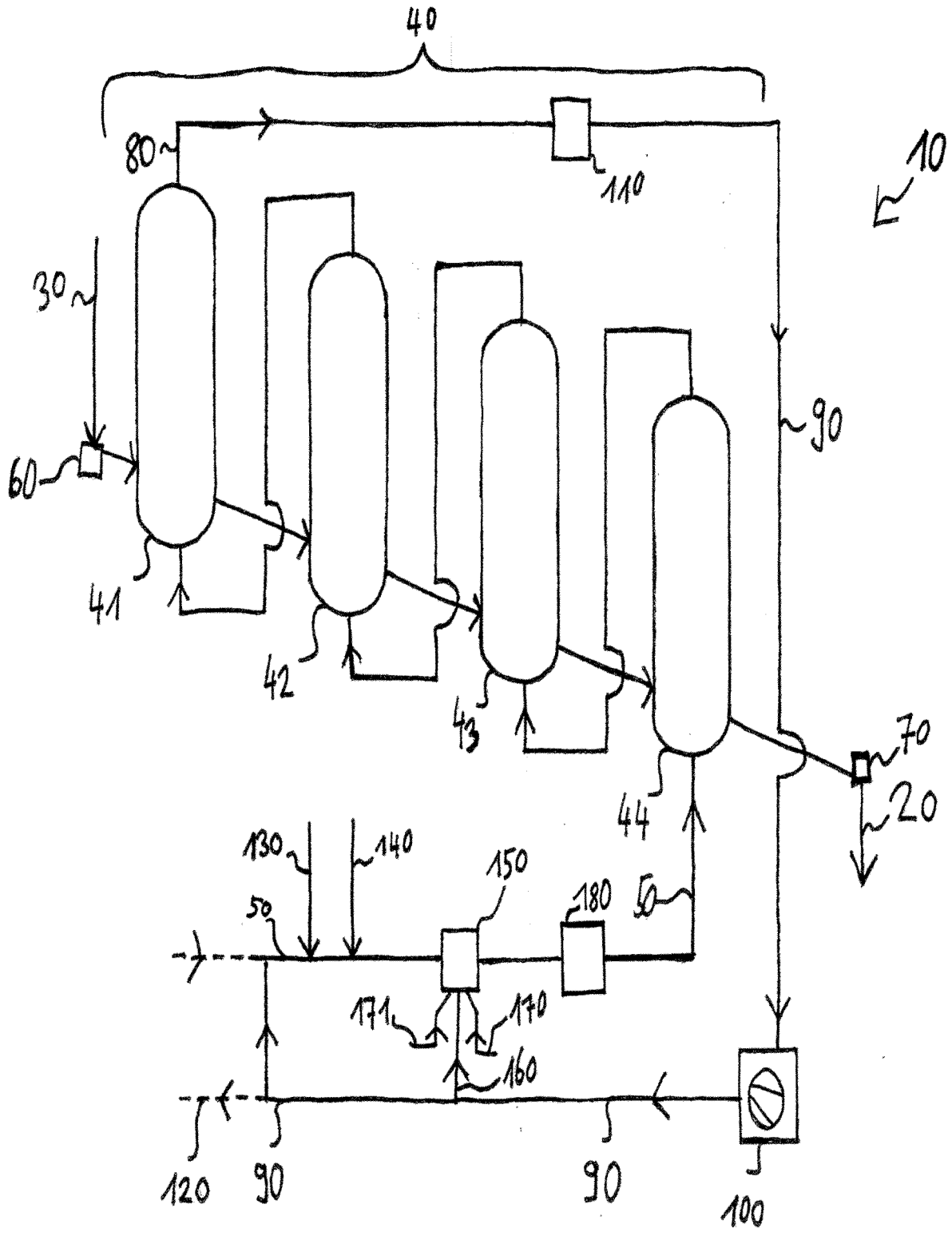


Fig. 3

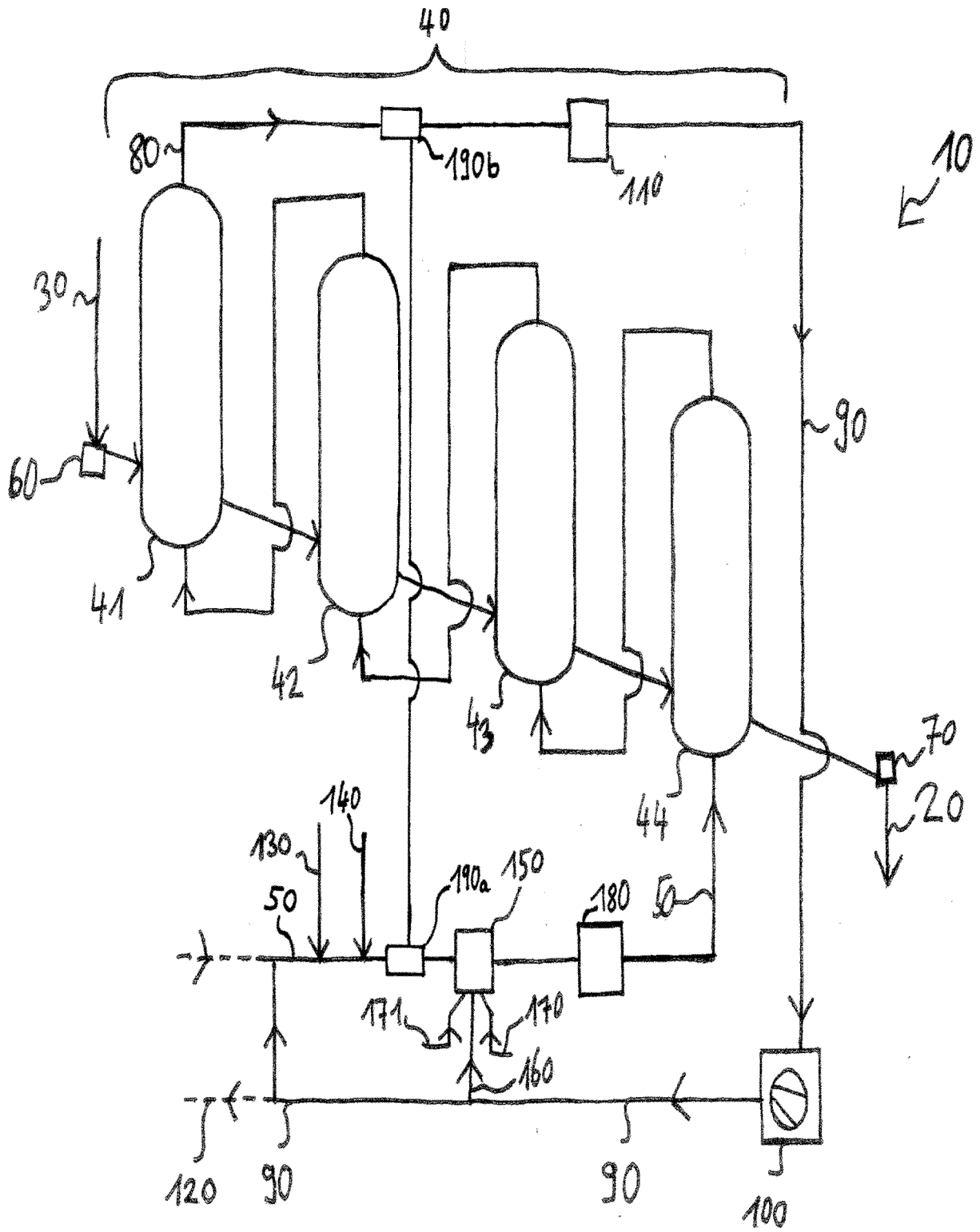




Fig. 5

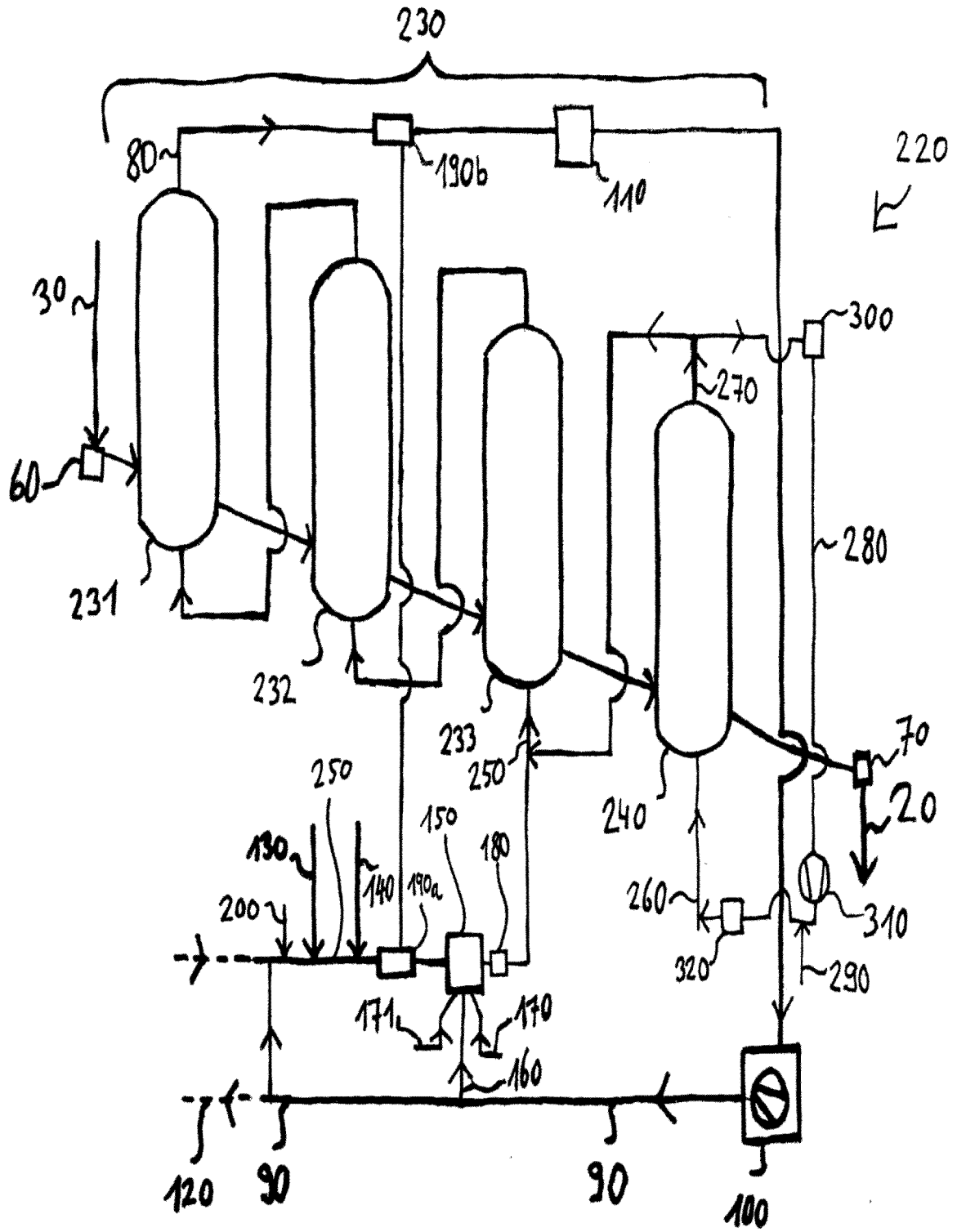


Fig. 6

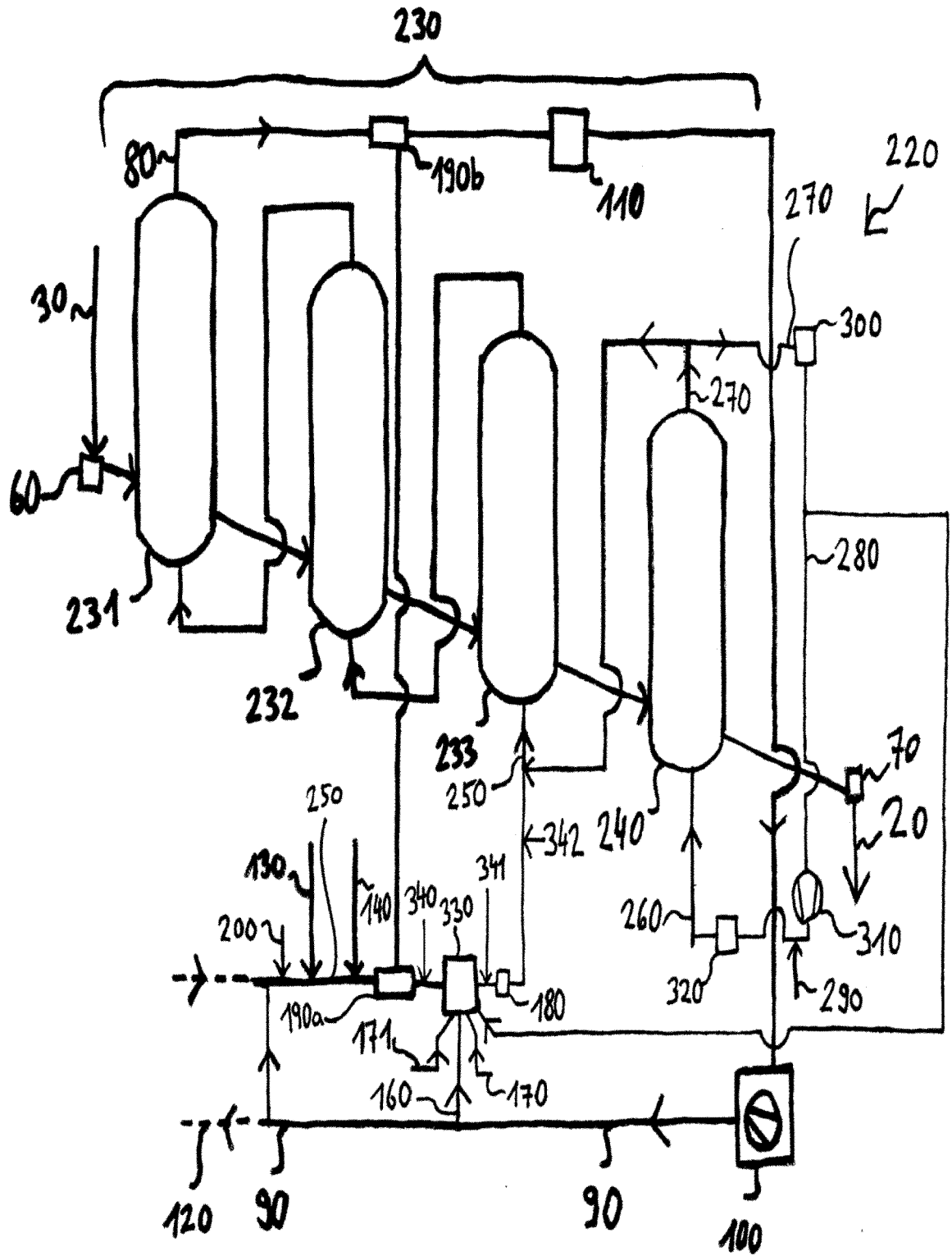
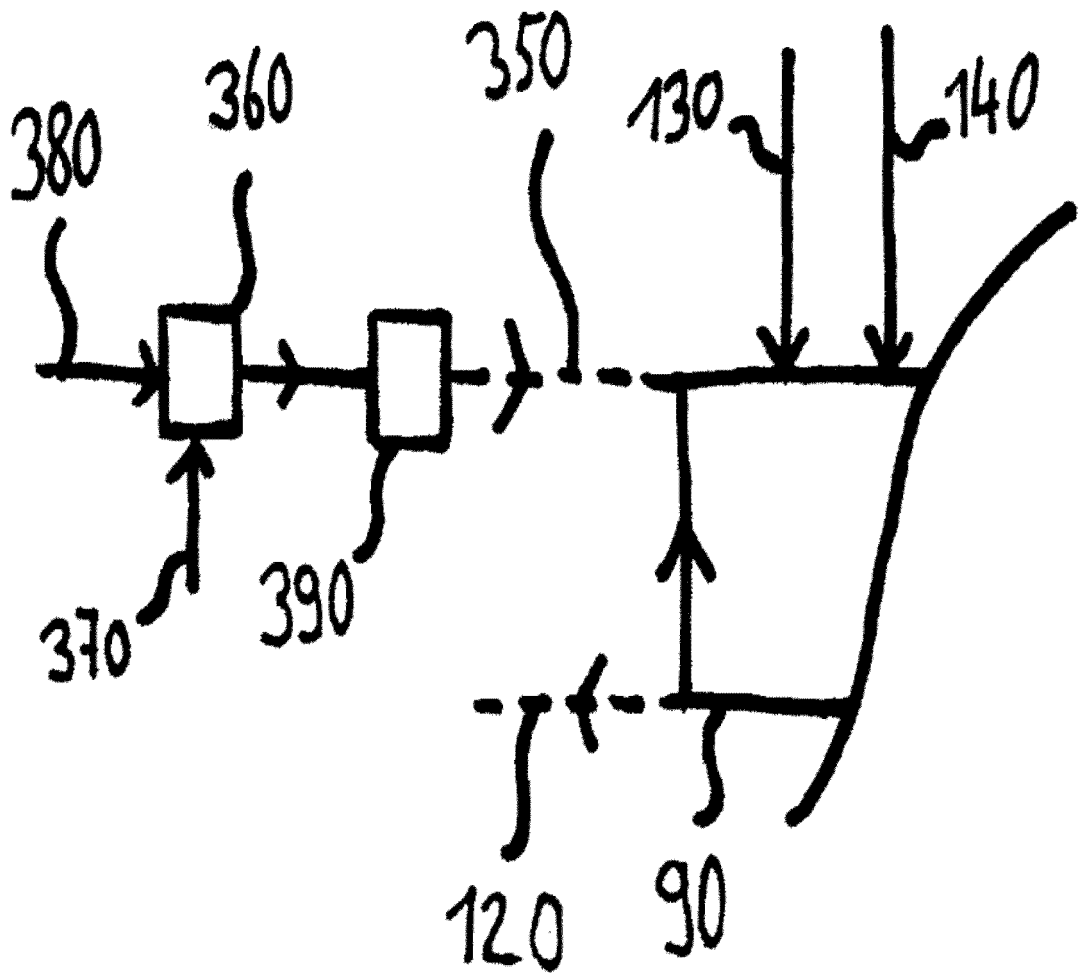


Fig. 7





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 16 3719

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	DE 44 10 093 C1 (METALLGESELLSCHAFT AG [DE]) 9. März 1995 (1995-03-09) * Abbildung 1 * * Seite 1, Zeile 3 - Zeile 8 * * Seite 1, Zeile 56 - Seite 2, Zeile 10 * * Seite 3, Zeile 13 - Zeile 63 * * Seite 4, Zeile 8 - Seite 5, Zeile 16 * -----	1-15	INV. C21B13/00 C21B13/14
X	US 5 882 579 A (VIRAMONTES-BROWN RICARDO [MX] ET AL) 16. März 1999 (1999-03-16) * Abbildungen 1, 2 * * Ansprüche 1-16 * * Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 22 * * Spalte 2, Zeile 17 - Zeile 57 * * Spalte 3, Zeile 1 - Spalte 4, Zeile 67 * -----	1-15	
A	WO 97/13879 A1 (VOEST ALPINE IND ANLAGEN [AT]; CIP GERHARD [AT] ET AL.) 17. April 1997 (1997-04-17) * Abbildungen 1, 2 * * Ansprüche 1-12 * * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 33 * * Seite 4, Zeile 20 - Spalte 9, Zeile 20 * -----	1-15	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (IPC)  C21B C21C
A	EP 3 670 676 A1 (PRIMETALS TECHNOLOGIES AUSTRIA GMBH [AT]) 24. Juni 2020 (2020-06-24) * Abbildungen 1-6 * * Ansprüche 1-15 * * Absatz [0063] - Absatz [0069] * -----	1-15	
A	DE 198 54 632 A1 (VOEST ALPINE IND ANLAGEN [AT]) 10. Juni 1999 (1999-06-10) * Abbildung 3 * * Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 37 * -----	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>24. August 2023</b>	Prüfer <b>Jung, Régis</b>
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	

1  
EPO FORM 1503 03.82 (F04-C03)

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

EP 23 16 3719

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.

24-08-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
<b>DE 4410093</b>	<b>C1</b>	<b>09-03-1995</b>	<b>KEINE</b>
<b>US 5882579</b>	<b>A</b>	<b>16-03-1999</b>	<b>US 5676732 A</b> <b>US 5882579 A</b> <b>ZA 958607 B</b>
<b>WO 9713879</b>	<b>A1</b>	<b>17-04-1997</b>	<b>AR 003825 A1</b> <b>AU 705444 B2</b> <b>BR 9606665 A</b> <b>CA 2207395 A1</b> <b>CO 4520147 A1</b> <b>DZ 2101 A1</b> <b>EG 20891 A</b> <b>EP 0796348 A1</b> <b>JP H10510590 A</b> <b>KR 100247450 B1</b> <b>MY 113142 A</b> <b>PE 18297 A1</b> <b>SA 97170636 B1</b> <b>UA 42803 C2</b> <b>US 5833734 A</b> <b>WO 9713879 A1</b>
<b>EP 3670676</b>	<b>A1</b>	<b>24-06-2020</b>	<b>CA 3121597 A1</b> <b>EP 3670676 A1</b> <b>EP 3899057 A1</b> <b>ES 2940209 T3</b> <b>RU 2771127 C1</b> <b>US 2022074006 A1</b> <b>WO 2020127049 A1</b>
<b>DE 19854632</b>	<b>A1</b>	<b>10-06-1999</b>	<b>AT 406270 B</b> <b>DE 19854632 A1</b> <b>KR 19990062653 A</b> <b>US 6214082 B1</b> <b>ZA 9810982 B</b>

EPO FORM P0461

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