

(11) **EP 4 527 948 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 26.03.2025 Patentblatt 2025/13

(21) Anmeldenummer: 23198718.1

(22) Anmeldetag: 21.09.2023

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC): C21C 1/04 (2006.01) C21C 5/46 (2006.01)

C21C 5/52 (2006.01) F27B 3/08 (2006.01) F27B 3/28 (2006.01) F27D 3/00 (2006.01)

F27D 19/00 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
 C21C 5/4673; C21C 1/04; C21C 5/5217;
 F27B 3/085; F27B 3/28; F27D 3/0033; F27D 19/00;
 C21C 2005/5288; F27D 2019/0003

(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

EP 4 527 948 A1

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

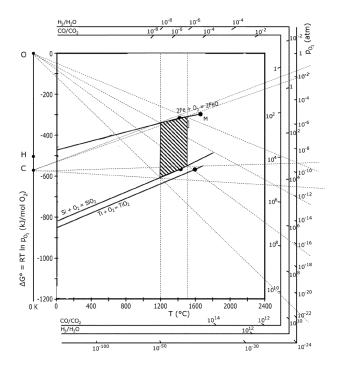
(71) Anmelder: ThyssenKrupp Steel Europe AG 47166 Duisburg (DE)

(72) Erfinder:

- Fabry, Matthias Jonas 48147 Münster (DE)
- Kohnen, Dr. Boris 45968 Gladbeck (DE)
- Schubert, Dr. Daniel 47057 Duisburg (DE)
- Sommerfeld, Marcus 47057 Duisburg (DE)
- (74) Vertreter: ThyssenKrupp Steel Europe AG Patente/Patent Department Kaiser-Wilhelm-Straße 100 47166 Duisburg (DE)

(54) VERFAHREN ZUM BETREIBEN EINES ELEKTRISCHEN EINSCHMELZERS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben eines elektrischen Einschmelzers nach Anspruch 1.



Figur 2

20

40

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben eines elektrischen Einschmelzers, in welchem eisenhaltige Einsatzstoffe eingebracht und zu Eisenschmelze und Flüssigschlacke erschmolzen werden.

[0002] Aus der EP 3 992 309 A1 ist beispielsweise bekannt, Eisenschwamm mit hohem Metallisierungsgrad und wenig Gangart als eisenhaltigen Einsatzstoff in einem elektrischen Einschmelzer zu erschmelzen, um dadurch weniger Schlacke zu erzeugen, so dass auch weniger Eisen in Form von Eisenoxid in die Schlacke überführt und mit der Schlacke abgeführt wird, so dass der Eisenverlust gering gehalten werden kann.

[0003] Des Weiteren ist in den Fachkreisen das Richardson-Ellingham Diagramm bekannt, in welchem Sauerstoffpotentiale von Metalloxiden in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen sind.

[0004] Beim Erschmelzen von eisenhaltigen Einsatzstoffen laufen Reduktionsvorgänge bei hohen Temperaturen ab. Dabei fallen an oder bleiben feste, zum Teil noch zu reduzierende Bestandteile übrig, zum Beispiel Oxide FeO und SiO₂ und optional TiO₂, aber größtenteils schmelzflüssige und gasförmige Verbindungen, zum Beispiel CO und CO₂ etc. Damit eine Reduktionsreaktion ablaufen kann, muss die freie Reaktionsenthalpie ΔG_{red} der Reduktion negativ sein. Nach dem Hess'schen Satz ist die freie Reaktionsenthalpie ∆G_{red} gleich der Differenz aus den freien Bildungsenthalpien der Verbindungen, wobei allgemein die Reduktion eines Metalloxides MeO₂ durch ein Reduktionsmittel R gilt: Me + O₂ <==> $MeO_2 mit \Delta G_{MeO_2}$; R + $O_2 <==> RO_2 mit \Delta G_{RO_2}$; $\Delta G_{red} =$ ΔG_{RO2} - ΔG_{MeO2} . Durch diesen Zusammenhang lässt sich durch den Vergleich der freien Bildungsenthalpien von Verbindungen eine Aussage treffen, welche Stoffe als Reduktionsmittel in Frage kommen. Da ΔG_{red} negativ sein muss und die freie Bildungsenthalpie stabiler Verbindungen immer negativ ist, muss ΔG_{RO2} für die Oxidation des Reduktionsmittels vom Betrag her größer sein als $\Delta G_{\mbox{\scriptsize MeO2}}$ für die Oxidation des Metalls, so dass im Gleichgewicht die freie Standard-Reaktionsenthalpie AG ° bestimmt wird: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T^* \Delta S^\circ$, mit H° der Standard-Reaktionsenthalpie, T der Temperatur und S° der Standard-Reaktionsentropie. Unter der "idealisierten" Annahme, dass ΔH° und ΔS° von der Temperatur unabhängig sind, erlaubt die Gleichung zu ΔG° eine graphische Auftragung über der Temperatur als Gerade, wodurch die freien Bildungsenthalpien unterschiedlicher Verbindungen verglichen werden können. Für Metalloxide ist dies im sogenannten Richardson-Ellingham-Diagramm darstellbar. Im Richardson-Ellingham-Diagramm werden ideale Bedingungen angenommen, d. h., dass alle flüssigen und festen Phasen als reine Phasen vorliegen, sodass ihre Aktivität eins beträgt. Damit vereinfacht sich die freie Standard-Reaktionsenthalpie zum so genannten Sauerstoffpotential: $\Delta G^{\circ} = -R * T * In k = -R * T * In$ $[(a_{MeO}^2)/(a_{Me}^2 * a_{O2})] = R * T * In p_{O2}$, mit R als allgemeiner Gaskonstante (8,314 J mol-1 K-1); T: Temperatur (K); k: Gleichgewichtskonstante; a_{MeO} : Aktivität des Metalloxids; a_{Me} : Aktivität des Metalls; p_{O2} : Sauerstoffpartialdruck.

[0005] Im Richardson-Ellingham-Diagramm liegen Kurven der edleren Metalle über denen der unedleren, wobei die unedleren dementsprechend eine höhere Sauerstoffaffinität aufweisen und dadurch prinzipiell als Reduktionsmittel geeignet sind, während sie selbst teilweise nur schwer zu reduzieren sind. Aus dem Richardson-Ellingham-Diagramm ist abzulesen, dass eine Phasenänderung (von festem zu flüssigem Aggregatzustand) einen großen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpotentials hat (Phasenänderungen führen zu einer geänderten Steigung der Geraden, da die Entropie von fest zu flüssig zu gasförmig zunimmt). Es muss aber beachtet werden, dass das Richardson-Ellingham-Diagramm ideale Bedingungen voraussetzt, sodass z.B. eine von 1 verschiedene Aktivität des Metalls und des Oxids, etwa durch die Bildung von Mischphasen, zu einer Abweichung von den beschriebenen Zusammenhängen führt. Ein weiterer Nachteil ist, dass nur Aussagen über die theoretisch erreichbaren Gleichgewichtszustände möglich sind, während der Weg und die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes, d. h. der entscheidende Bereich der Reaktionskinetik, unbeachtet vgl. beispielsweise https://application.wi bleiben. ley-vch.de/books/sample/ 3527315802 c01.pdf, Seite 37 ff.

[0006] Eine Aussage zu der Qualität der erzeugten Flüssigschlacke und auch der Eisenschmelze konnte bisher nur über Probennahmen im Zuge des jeweiligen Abstichs gemacht werden, so dass die gewünschten Qualitäten nur in weiteren nachfolgenden Prozessstufen bei Bedarf nachkonditioniert werden können. Eine quasi in-situ Überwachung insbesondere der Qualität der Eisenschmelze wurde bisher nicht berücksichtigt.

[0007] Des Weiteren kann es im Einschmelzer durch lokale Überhitzung und vorzugsweise gleichzeitige Einstellung von niedrigen Sauerstoffpartialdrücken zur Reduktion von SiO₂ zu Si aus der Flüssigschlacke kommen, wobei Silizium aus der Flüssigschlacke dann in Eisenschmelze diffundieren und diese anreichern könnte. Dies würde zu Problemen bei einer Weiterverarbeitung beispielsweise in einem Konverter führen, insbesondere beim Sauerstoffblasen, u.a. durch nicht gewollten Auswurf und/oder übermäßige Schlackenproduktion und/oder Wärmefreisetzung beim Frischen etc.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, dieses Verfahren derart weiterzuentwickeln, dass im Einschmelzer eine gewünschte Qualität der Eisenschmelze eingestellt werden kann.

[0009] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Weiterführende Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen beschrieben

[0010] Erfindungsgemäß erfolgt während des Schmelzbetriebs eine Zugabe von oxidischen Eisenstoffen in die Eisenschmelze, durch welche sich ein Redox-

10

20

35

45

50

potential in der Eisenschmelze ergibt, welches ermöglicht, dass der Sauerstoff des oxidischen Eisenstoffes in der Eisenschmelze abgetrennt wird und sich mit gelöstem Silizium in der Eisenschmelze zu Siliziumdioxid und optional sich mit gelöstem Titan in der Eisenschmelze zu Titandioxid verbindet.

[0011] Bei der Herstellung von Eisenschmelze sind immer Bestandteile von Silizium(-verbindungen) und optional Titan(-verbindungen) enthalten, wobei der Gehalt je nach Herkunft eines primär für die Roheisen-/Rohstahlherstellung verwendeten Eisenerzes variiert. Silizium und optional Titan, aber auch andere Bestandteile wie Aluminium und auch Magnesium, sind u.a. in oxidischer Form in der sogenannten Gangart des Eisenerzes enthalten. Beim Erschmelzen führt die Gangart zur Entstehung einer Flüssigschlacke und trägt insbesondere zur Zusammensetzung der Flüssigschlacke bei, welche sich während des Schmelzbetriebs auf der Eisenschmelze ausbildet. Das trifft sowohl in der konventionellen Hochofenroute wie auch in der in jüngster Zeit zunehmenden Direktreduktion-Einschmelzer-Route zu. Auch bei der zukünftig stetig zunehmenden Direktreduktion kann die Gangart bei der Erzeugung von Eisenschwamm, d.h. bei einer Metallisierung von Eisenerz zu Eisenschwamm mittels Durchgasen des Eisenerzes mit einem Reduktionsgas nicht wesentlich beeinflusst werden respektive nicht entfernt werden, so dass diese auch im Eisenschwamm im Wesentlichen, insbesondere im Wesentlichen unverändert, verbleibt.

[0012] Unabhängig davon enthalten auch weitere oder andere eisenhaltige Einsatzstoffe oder Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Schrott, Kreislaufstoffe etc., welche in den Einschmelzer eingebracht werden können, Silizium oder Siliziumverbindungen und optional Titan oder Titanverbindungen nebst Eisen und Verunreinigungen.

[0013] Titan oder Titanverbindungen sind in den meisten Eisenerzen sehr gering bzw. vernachlässigbar, beispielsweise unterhalb eines Gehalts von ca. 0,5 Gew.-%, insbesondere unterhalb von 0,3 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 0,1 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 0,05 Gew.-%. In einigen Eisenerzvorkommen kann der Titangehalt bis zu 4 Gew.-% betragen. Diese hohen Gehalte sind für eine Weiterverarbeitung der Eisenschmelze nicht erwünscht.

[0014] Die aus eisenhaltigen Einsatzstoffen erzeugte Eisenschmelze enthält somit zwangsläufig Silizium respektive gelöstes Silizium und optional Titan respektive gelöstes Titan in der Eisenschmelze.

[0015] Um den Gehalt an Silizium in der Eisenschmelze, welcher mindestens 0,010 Gew.-% betragen kann, auf maximal 1,0 Gew.-%, insbesondere auf maximal 0,80 Gew.-%, vorzugsweise auf maximal 0,60 Gew.-%, bevorzugt auf maximal 0,50 Gew.-%, weiter bevorzugt auf maximal 0,40 Gew.-% zu reduzieren, um eine prozesssichere Weiterverarbeitung der Eisenschmelze, beispielsweise in einem Konverter, sicherstellen zu können, werden oxidische Eisenstoffe in die Eisenschmelze zugegeben. Dabei trennt sich der Sauerstoff von dem oxidi-

schen Eisenstoff ab und verbindet sich mit dem gelösten Silizium in der Eisenschmelze. Das daraus resultierende Siliziumdioxid hat eine geringere Dichte im Vergleich zur umgebenden Eisenschmelze und steigt an die Grenzfläche zur Flüssigschlacke auf und wird somit in die Flüssigschlacke überführt.

[0016] Um beispielsweise den optionalen Titangehalt in der Eisenschmelze auf ein Minimum zu senken und/oder zu halten, beispielsweise auf maximal 0,5 Gew.-%, insbesondere auf maximal 0,3 Gew.-%, vorzugsweise auf maximal 0,1 Gew.-%, bevorzugt auf maximal 0,05 Gew.-%, unterstützt die Zugabe der oxidischen Eisenstoffe in die Eisenschmelze. Der Titangehalt kann in der Eisenschmelze 0 betragen, oder aber auch zugelassen werden, beispielsweise mit einem Gehalt von mindestens 0,0005 Gew.-%. Wie bereits beschrieben, trennt sich der Sauerstoff von dem oxidischen Eisenstoff ab und verbindet sich neben dem gelösten Silizium zusätzlich mit dem gelösten Titan in der Eisenschmelze. Das daraus zusätzlich resultierende Titandioxid hat auch eine geringere Dichte im Vergleich zur umgebenden Eisenschmelze und steigt an die Grenzfläche zur Flüssigschlacke auf und wird somit ebenfalls in die Flüssigschlacke überführt.

[0017] Oxidische Eisenstoffe können alle denkbaren Eisenträger sein, welche Sauerstoffverbindungen enthalten oder daraus bestehen, wie bevorzugt Eisenerzträger, vorzugsweise eisenhaltige Agglomerate oder beispielsweise in einem Hüttenverbund anfallende oxidische Kreislaufstoffe oder Hüttenstoffe, insbesondere Reststoffe/Stäube aus einer Kokerei, Sinteranlage und/oder Möllervorbereitung. Der Vorteil bei einem oxidischen Eisenstoff, welcher in die Eisenschmelze zugegeben wird, ist, dass dieser zu Eisen reduziert, somit das Silizium in der Eisenschmelze sozusagen substituiert und damit die Eisenausbeute in der Eisenschmelze gesteigert werden kann. Der oxidische Eisenstoff kann auch bereits einen gewissen sogenannten Metallisierungsgrad aufweisen, beispielsweise zwischen 0,1 % und maximal 70 %, insbesondere maximal 65 %, 60 %, 55 %, 50 %, vorzugsweise maximal 45 %, 40 %, 35 %, 30 %, bevorzugt maximal 25 %, 20 %, 15 %, 10 %, so dass noch ein ausreichendes Reduktionspotential bestehen kann. Die Ermittlung des Metallisierungsgrades eines Stoffes ist dem Fachmann geläufig, wobei der Metallisierungsgrad definiert ist als der Quotient aus der Masse elementar vorliegenden Eisens Fe_{elementar} und der Masse insgesamt vorliegenden Eisens Fe_{total}. [0018] Wichtig ist somit, dass die oxidischen Eisenstoffe in die Eisenschmelze eingebracht werden, in welcher sie direkt mit gelöstem Silizium und optional mit gelöstem Titan reagieren können. Ein Aufbringen beispielsweise auf die Eisenschmelze respektive Flüssigschlacke würde nicht den gewünschten Zweck erfüllen. [0019] Eine prozesssichere, weiterverarbeitbare Eisenschmelze sieht im Wesentlichen wenig Silizium beziehungsweise eine siliziumarme Eisenschmelze vor.

Das Redoxpotential, das für die gewünschte, im Wesent-

20

lichen vollständige, Reduktion der zugegebenen oxidischen Eisenstoffe in der Eisenschmelze eingestellt wird, kann in einfacher Weise, wie folgt über die freie Enthalpie - R * T In p_{O2} , definiert werden, welche temperaturabhängig im Idealfall in etwa zwischen - 290 und - 620 kJ/mol O_2 liegt.

[0020] Gemäß einer Ausgestaltung sind die oxidischen Eisenstoffe fest, bevorzugt pulverförmig mit einer Körnung zwischen > 0 und maximal 5 mm, insbesondere maximal 3 mm, vorzugsweise maximal 2 mm und umfassen oder bestehen bevorzugt aus Eisenerzträgern, welche durch eine Lanze oder Düse in die Eisenschmelze eingebracht werden.

[0021] Unterstützt werden kann die Zugabe des pulverförmigen oxidischen Eisenstoffs gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung mittels eines Trägergases, welches den Transport in die Eisenschmelze begünstigt.

[0022] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung kann das Trägergas umfassen oder bestehen aus Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Argon und/oder Stickstoff. Kohlenstoffmonoxid und/oder Kohlenstoffdioxid werden bevorzugt verwendet, da der Kohlenstoff des Trägergases in der Eisenschmelze reagieren und somit genutzt werden kann, um die Eisenschmelze mit Kohlenstoff anzureichern.

[0023] Gemäß einer Ausgestaltung kann das Redoxpotential während des Schmelzbetriebs durch eine Ist-Analyse ermittelt werden.

[0024] Die Ist-Analyse kann aus einer insbesondere kontinuierlichen Sauerstoffaktivitätsmessung ermittelt werden. In den Fachkreisen ist es bekannt, eine Sauerstoffaktivitätsmessung zur Abschätzung der aktuell vorhandenen Sauerstoffkonzentration in Eisenschmelzen durchzuführen, da in den verschiedenen Prozessen der metallurgischen Behandlung und auch während der Stahlherstellung unterschiedliche Konzentrationen an Sauerstoff benötigt werden respektive eingestellt werden sollen. So beispielsweise im Stahlwerk beim Frischen des Roheisens im Konverter, bei welchem aktiv die Sauerstoffkonzentration erhöht wird, um den Kohlenstoffgehalt in dem Roheisen zu reduzieren. Bekannt ist die Verwendung von unter der Handelsbezeichnung CE-LOX bekannten Einwegsonden der Firma Heraeus, welche eine aktuelle Sauerstoffaktivität a(O₂) der Schmelze über den gesamten technisch möglichen Konzentrationsbereich messen kann, beispielsweise bei der Entschwefelung, im Ofen, in der Pfanne oder im Stranggießverteiler. So kann beispielsweise eine Korrelation des gemessenen Sauerstoffs zu Schwefel und Silizium im Roheisen, zu Kohlenstoff und Aluminiumgehalt im Stahl in einer Firmware des jeweiligen Messinstruments implementiert werden.

[0025] Die Ist-Analyse kann alternativ oder zusätzlich aus einer insbesondere kontinuierlichen Wärmestrahlungsmessung ermittelt werden. So beispielsweise durch Verwendung von Pyrometern, insbesondere Quotienten-Pyrometern oder auch Zwei-Farben-Pyrometern, wobei deren Funktionsweise zur Messung von

Emissionsgraden an Flüssigkeiten (Messobjekten) und der daraus resultierenden Temperatur bekannt sind. Um Rückschlüsse auf die Temperatur und/oder Wärmestrahlung der unterhalb der abstrahlenden Flüssigschlacke befindlichen Eisenschmelze ziehen zu können, muss ein Korrekturfaktor einberechnet werden. Auch diese Vorgehensweise ist dem Fachmann geläufig und insbesondere durch trial-and-error Versuche ermittelbar.

[0026] Die Ist-Analyse kann alternativ oder zusätzlich durch eine insbesondere kontinuierliche Dichtemessung der Eisenschmelze ermittelt werden. Beispielsweise kann nach dem Prinzip von Archimedes oder mittels Röntgen- oder Gammastrahlung vorgegangen werden. Das Prinzip der Dichtemessung ist bekannt.

[0027] Die Ist-Analyse kann alternativ oder zusätzlich durch eine insbesondere kontinuierliche Viskositätsmessung der Eisenschmelze ermittelt werden. Dem zu Grunde liegt, dass man die in einer Eisenschmelze vorliegenden Oxide in netzwerkbildende, netzwerkwandelnde und solche, die in Abhängigkeit der Zusammensetzung (mehr netzwerkbildende als netzwerkwandelnde bzw. umgekehrt) beide Eigenschaften haben können, einteilen kann. Ein hoher Anteil an netzwerkbildenden Oxiden erhöht die Viskosität, während mit steigendem Anteil an netzwerkwandelnden Oxiden die Viskosität verringert wird, vgl. beispielsweise Kapitel 3 ff. in "Influence of Basicity and FeO Content on Viscosity of Blast Furnace Type Slags Containing FeO" Lee et al., ISIJ International, Vol. 44 (2004), No. 8, pp. 1283-1290, hier auch auf die Eisenschmelze anwendbar.

[0028] Die Ist-Analyse kann alternativ oder zusätzlich durch eine insbesondere kontinuierliche elektrische Leitfähigkeitsmessung der Eisenschmelze ermittelt werden. Die Konzentration und die Mobilität der Elektronen werden durch die Anzahl der verfügbaren Kationen bzw. die Größe der Kationen beeinflusst, vgl. beispielsweise Kapitel 5.4 in "Understanding the Structure and Structural Effects on the Properties of Blast Furnace Slag (BFS)", Sajid et al., ISIJ International, Vol. 59 (2019), No. 7, pp. 1153-1166, hier auch auf die Eisenschmelze anwendbar. [0029] So kommen als eisenhaltige Einsatzstoffe (im Einschmelzer) bevorzugt reduzierte Eisenerzträger in Form von Eisenschwamm-Stücken und/oder Eisenschwamm-Pellets mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 0 und 4,8 Gew.-%, insbesondere > 0 Gew.-%, und einem Metallisierungsgrad von mindestens 70 % zur Anwendung. Der Metallisierungsgrad spiegelt das Verhältnis des metallischen Eisenanteils bezogen auf den gesamten Eisengehalt im Eisenschwamm wider. Er kann insbesondere mindestens 75 %, vorzugsweise mindestens 80 %, bevorzugt mindestens 88 % und kann im Idealfall bis zu 100 %, insbesondere bis zu 99 % betragen. Falls die Eisenschmelze einen definierten Kohlenstoffgehalt, welcher zwischen 0, insbesondere > 0, vorzugsweise > 1,0, bevorzugt > 2,0, besonders bevorzugt > 3,0 und 4,5 Gew.-% liegen kann, nicht über den eisenhaltigen Einsatzstoff alleine bereitstellen kann, sind kohlenstoffhal-

tige Zusatzstoffe in der Menge zu berücksichtigen und

45

50

zuzugeben, so dass der gewünschte Kohlenstoffgehalt in der Eisenschmelze erreicht werden kann.

[0030] Der Einsatz der Erfindung ist auch bei elektrischen Einschmelzern denkbar, welche (nur) mit Schrott und/oder Roheisen/-stahl als eisenhaltige Einsatzstoffe in Verbindung mit oxidischen Eisenstoffen betrieben werden.

[0031] Die bevorzugte Verwendung von Eisenschwamm als eisenhaltige Einsatzstoffe bringt auch schlackenbildende Bestandteile mit sich, welche im Eisenerzträger naturgemäß enthalten sind und nicht in einem vorausgegangenen Reduktionsprozess ausgetrieben werden können (Gangart). Ist die über den Eisenschwamm bereitgestellte Gangart nicht ausreichend, können bei Bedarf weitere Schlackenbildner als zusätzliche Zusatzstoffe eingebracht werden, um eine weiterverarbeitungsfähige Flüssigschlacke erzeugen zu können. So werden bevorzugt Schlackenbildner zugegeben, so dass sich eine Basizität B4 in der Flüssigschlacke zwischen 0,7 und 1,8 einstellt. B4 kann insbesondere mindestens 0,8, vorzugsweise mindestens 0,9 und insbesondere maximal 1,7, vorzugsweise maximal 1,6 betragen. Die Basizität B4 entspricht dem Verhältnis (CaO+MgO) zu (SiO₂+Al₂O₃), wobei die Ermittlung der charakteristischen Grö-ßen in der Schlacke im festen Zustand dem Fachmann geläufig sind. Der Schlackenbildner umfasst mindestens eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe (CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃).

[0032] Als kohlenstoffhaltige Zusatzstoffe eignen sich grundsätzlich alle Materialien in gasförmiger, flüssiger und/oder fester Form mit reduktionsfähigem freiem Kohlenstoff, welche in den elektrischen Einschmelzer einbringbar sind. In fester Form kommen beispielsweise Koksstaub, Kokslösche, Koksgrus oder Kohlepartikel in Frage. In flüssiger Form kommen beispielsweise Ethanol, Methanol sowie andere (geeignete) Kohlenwasserstoffe in Frage. In gasförmiger Form kommen kohlenstoffhaltige Gase, beispielsweise Kohlenstoffdioxid, Methan (Erdgas), Kohlenstoffmonoxid, Propan, Butan in Frage.

[0033] Um die Recyclingrate zu verbessern bzw. zu erhöhen, kann Schrott zusätzlich zu den eisenhaltigen Einsatzstoffen, bevorzugt zu den Eisenschwamm-Stücken und/oder Eisenschwamm-Pellets eingebracht werden. Dies kann beispielsweise in der Art erfolgen, dass > 0 kg, insbesondere mindestens 20 kg, vorzugsweise mindestens 50 kg, bevorzugt mindestens 80 kg bis zu 500 kg, insbesondere bis zu 300 kg, vorzugsweise bis zu 200 kg Schrott pro erzeugter Tonne Eisenschmelze eingebracht werden kann.

[0034] Zum Erschmelzen der eisenhaltigen Einsatzstoffe und optionalen Zusatzstoffe verfügt der elektrische Einschmelzer über mehrere Elektroden, welche mit elektrischem Strom beaufschlagbar sind und damit die erforderliche Energie bereitstellen, um die Stoffe in eine Flüssigphase umfassend eine Eisenschmelze und eine Flüssigschlacke zu überführen. Je nach Größe/Dimension des elektrischen Einschmelzers können drei, vier,

fünf, sechs oder mehr als sechs Elektroden verwendet werden. Die zum Erschmelzen benötigte Energie wird bevorzugt zumindest zum Teil aus regenerativer Energie (Sonne, Wind, Wasser, Biomasse) bereitgestellt. Wenn die benötigte Energie und falls diese im benötigten Umfang verfügbar sein sollte, vollständig durch regenerative Energie bereitgestellt werden kann, kann der elektrische Einschmelzer klimaneutral(er) betrieben werden.

[0035] Der elektrische Einschmelzer kann bevorzugt ein Ofen der Gattung OSBF (Open Slag Bath Furnace) sein. Hierzu zählen Elektroreduktionsöfen, vor allem SAF (Submerged Electric Arc Furnace), welche Schmelzöfen mit Lichtbogen-Widerstandserwärmung sind, die Lichtbögen zwischen der Elektrode und dem Einsatzstoff und/oder der Flüssigphase bilden oder welche den Einsatzstoff und/oder die Flüssigphase mittels Joule-Effekt erwärmen. Beim SAF sind die Elektroden in den Einsatzstoff und/oder die Flüssigphase, insbesondere in die Flüssigschlacke eingetaucht. Je nach Funktionsprinzip/Betriebsweise können die Elektroreduktionsöfen als Wechselstrom-Lichtbogen-Reduktionsöfen (SAFac) oder Gleichstrom-Lichtbogen-Reduktionsöfen (SAFdc) ausgeführt sein. Alternativ können auch Schmelzöfen mit direkter Lichtbogeneinwirkung, welche vom oben beschriebenen Funktionsprinzip/Betriebsweise abweichen, sogenannte EAF (Electric Arc Furnace) zum Einsatz kommen, welche Lichtbögen zwischen der Elektrode und der Flüssigphase bilden. Dies umfasst den Wechselstrom-Lichtbogen-Schmelzofen (EAFac), den Gleichstrom-Lichtbogen-Schmelzofen (EAFdc) und den Pfannenofen LF (Ladle Furnace).

[0036] Der Vorteil bei der Verwendung von Elektroreduktionsöfen mit Lichtbogen-Widerstandserwärmung (SAF) ist, dass diese mit einer reduzierenden Atmosphäre betrieben werden, wohingegen Schmelzöfen mit direkter Lichtbogeneinwirkung (EAF) mit einer oxidierenden Atmosphäre betrieben werden.

[0037] Näher erläutert wird die Erfindung anhand der folgenden Ausführungsbeispiele in Verbindung mit der Zeichnung.

[0038] In Figur 1 wird die Erfindung am Beispiel eines elektrischen Einschmelzers (10) in einer schematischen Schnittdarstellung erläutert. Der elektrische Einschmelzer (10) umfasst ein Gefäß (15), in welchem eisenhaltige Einsatzstoffe und optionale Zusatzstoffe eingebracht werden, insbesondere in einer Menge in Abhängigkeit davon, wieviel Eisenschmelze (1) erzeugt werden soll. Um das Gefäß (15) des elektrischen Einschmelzers (10) mit eisenhaltigen Einsatzstoffen und optionalen Zusatzstoffen zu füllen, erfolgt eine Beschickung über einen oder mehrere Beschickungspunkte (12), welche je nach Größe zentral oder verteilt vorgesehen sein können. Der elektrische Einschmelzer (10) kann einen Deckel (18) umfassen, welcher das Gefäß (15) nach oben verschließen kann, um somit beispielsweise eine definierte bzw. gezielte Ofenatmosphäre in seinem Inneren einstellen zu können. Der Deckel (18) kann im Wesentlichen vertikal verfahrbar angeordnet sein, s. Doppelpfeil. Ist ein

50

Deckel (18) vorhanden, so sind der oder die Beschickungspunkte (12) Öffnungen in dem Deckel (18) mit entsprechenden Zufuhrleitungen. Über nicht dargestellte Mittel können die erforderlichen eisenhaltigen Einsatzstoffe und optionalen Zusatzstoffe zugeführt werden. Die eisenhaltigen Einsatzstoffe umfassen oder bestehen überwiegend aus Eisenschwamm. Zusätzlich können auch weitere eisenhaltige Stoffe, wie zum Beispiel eisenhaltiger Schrott, um die Recyclingrate zu verbessern, zugeführt werden. Zusätzliche Zusatzstoffe wie Schlackenbildner, beispielsweise Kalk, Siliziumdioxid, Magnesiumoxid und/oder Aluminiumoxid können je nach Bedarf und bevorzugt zugemischt werden, insbesondere wenn die Gangart des vorzugsweise eingesetzten Eisenschwamms nicht ausreicht, um in Abhängigkeit davon, eine gewünschte Basizität der abzustechenden Flüssigschlacke (2) einstellen zu können. Diese Maßnahme ist dem Fachmann geläufig.

[0039] Sind die eisenhaltigen Einsatzstoffe und optionalen Zusatzstoffe eingebracht, wird mindestens eine, in diesem Ausführungsbeispiel sind es drei Elektroden (11), wobei die Anzahl der Elektroden (11) im Wesentlichen abhängig von der Dimension des elektrischen Einschmelzers (10) gewählt wird, mit Energie zum Erschmelzen der eisenhaltigen Einsatzstoffe und optionalen Zusatzstoffe beaufschlagt. Dabei kann die Positionierung der Elektrode(n) (11) vertikal eingestellt werden, um vorzugsweise keinen Lichtbogen zwischen Charge und Elektrode(n) (11) entstehen zu lassen, wobei zumindest ein Eintauchen der Elektrodenspitze in die Charge bzw. in die Flüssigschlacke (2) bevorzugt vorgesehen ist. Die zum Erschmelzen benötigte Energie kann zumindest zum Teil vorzugsweise aus regenerativer Energie (Sonne, Wind, Wasser) bereitgestellt werden.

[0040] Das während des Schmelzbetriebs erzeugte Prozessgas wird über mindestens eine Öffnung (14) abgeführt.

[0041] Der bevorzugte Einsatz von Eisenschwamm als eisenhaltiger Einsatzstoff, je nach seiner Herstellung und abhängig davon, ob das Eisenerz mittels kohlenstoffhaltigen Gases, beispielsweise CO, oder kohlenwasserstoffhaltigen Gas, beispielsweise CH $_4$ bzw. Erdgas, oder wasserstoffhaltigen Gas, beispielsweise H $_2$, oder Mischungen daraus in einem bevorzugten vorausgegangenen Direktreduktionsprozess zu Eisenschwamm reduziert worden ist, weist variierende oder geringe Kohlenstoffgehalte auf. Diesen Umstand kennt der Fachmann und kann somit in der Regel über die Beschickung kohlenstoffhaltige Zusatzstoffe vor oder während des Schmelzbetriebs zuführen.

[0042] Die Erfindung sieht vor, dass während des Schmelzbetriebs eine Zugabe von oxidischen Eisenstoffen in die Eisenschmelze (1) erfolgt, durch welche sich ein Redoxpotential in der Eisenschmelze (1) ergibt, welches ermöglicht, dass der Sauerstoff des oxidischen Eisenstoffes in der Eisenschmelze (1) abgetrennt wird und sich mit gelöstem Silizium in der Eisenschmelze (1) zu Siliziumdioxid verbindet, und optional mit dem ge-

lösten Titan in der Eisenschmelze (1) zu Titandioxid.

[0043] Die Zugabe der oxidischen Eisenstoffe kann über mindestens eine Lanze oder Düse (13, 13.1, 13.2, 13.3, 13.4) erfolgen, wobei die Mündung der Lanze oder die Düse (13, 13.1, 13.2, 13.3, 13.4) in der Eisenschmelze (1) positioniert wird oder ist. Die Lanze (13, 13.1, 13.4) kann verfahrbar angeordnet sein, s. Doppelpfeil, oder die Lanze oder Düse (13.2, 13.3) ist im Gefäß (15) fest integriert. Der oxidische Eisenstoff ist vorzugsweise fest, bevorzugt pulverförmig und umfasst oder besteht besonders bevorzugt aus Eisenerzträgern. Unterstützt werden kann die Zugabe mittels eines Trägergases, welches den Transport des festen oxidischen Einsatzstoffes begünstigt.

15 [0044] Das Trägergas kann umfassen oder bestehen aus Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Argon und/oder Stickstoff. Kohlenstoffmonoxid und/oder Kohlenstoffdioxid werden bevorzugt verwendet, da der Kohlenstoff genutzt werden kann, um die Eisenschmelze (1) mit 20 Kohlenstoff anzureichern.

[0045] Ist das Ende des Schmelzbetriebs erreicht, wird die Flüssigschlacke (2) über mindestens ein Abstichloch (16) und die Eisenschmelze (1) über mindestens ein Abstichloch (17) abgestochen und das Gefäß (15) kann erneut mit eisenhaltigen Einsatzstoffen und optionalen Zusatzstoffen befüllt werden, hier nicht dargestellt.

[0046] Nicht dargestellt, können im Gefäß (15) Düsen zur Beeinflussung der Bewegung der Eisenschmelze (1) angeordnet sein. Diese Aufgabe können aber auch die Düsen (13, 13.1, 13.2, 13.3, 13.4) übernehmen, über welche die Zugabe der oxidischen Eisenstoffe in Verbindung mit einem Trägergas erfolgt. Der elektrische Einschmelzer (10) kann schwenkbar gelagert sein, um ein Kippen und somit ein Abstechen von Flüssigschlacke (2) in die eine und Eisenschmelze (1) in die andere Richtung zu ermöglichen. Bevorzugt ist jedoch ein starr ausgebildetes Gefäß (15), insbesondere mit einem rechteckigen Querschnitt, hier nicht dargestellt, vorgesehen. Das Betreiben von elektrischen Einschmelzern (10) ist dem Fachmann ebenfalls geläufig.

[0047] Besonders bevorzugt herrscht im Inneren des Einschmelzers (10) eine reduzierende Ofenatmosphäre vor

[0048] Ebenfalls nicht dargestellt ist, wie die Eisenschmelze (1) entnommen und einem Weiterverarbeitungsschritt zugeführt wird. Bevorzugt wird die Eisenschmelze (1) einem Behandeln zugeführt, um den Kohlenstoff in der Eisenschmelze auf ein gewünschtes Maß zu reduzieren. Dies erfolgt vorzugsweise mittels Sauerstoff in einem sogenannten Sauerstoffblasprozess, besonders bevorzugt in einem Konverter. Auch die abgestochene Flüssigschlacke (2) wird vorzugsweise einer Granulation zugeführt, um Schlacke insbesondere für die Bauindustrie zu erzeugen.

[0049] Figur 2 zeigt ein Ellingham-Diagramm, in welchem ein ideales Prozessfenster aufgespannt wird mit einer Temperatur zwischen 1200 und 1500 °C, einer unteren Kurve (Begrenzung) durch Si + O₂ -> SiO₂

und einer oberen Kurve (Begrenzung) durch Fe + $\frac{1}{2}$ O₂ -> FeO. Die Kurve zu Ti + O₂ -> TiO₂ liegt geringfügig unterhalb der Kurve zu Si + O₂ -> SiO₂, so dass bei Vorhandensein von Titan mit dem als ideal aufgespannten Prozessfenster auch diese Reaktionen mit abgedeckt sind. Somit sind die Eckpunkte des idealen Prozessfensters bei 1200 °C mit einer minimalen freien Enthalpie von etwa - 350 kJ/mol O₂ und einer maximalen freien Enthalpie von etwa - 620 kJ/mol O₂ und einer maximalen freien Enthalpie von etwa - 290 kJ/mol O₂ und einer maximalen freien Enthalpie von etwa - 560 kJ/mol O₂.

[0050] Wird durch eine Ist-Analyse festgestellt, dass der Schmelzbetrieb nicht in einem gewünschten Soll-Betrieb betrieben werden und somit nicht zu einer siliziumarmen Eisenschmelze (1) führen kann, wird bevorzugt eine Zugabe von oxidischen Eisenstoffen, vorzugsweise von Eisenerzträgern in Pulverform mit einer Körnung zwischen > 0 und 5 mm in Verbindung mit einem Trägergas, vorzugsweise ein Kohlenstoff enthaltendes Gas zur Beeinflussung des Schmelzbetriebs über Lanzen oder Düsen (13, 13.1, 13.2, 13.3, 13.4), deren Mündung in der Eisenschmelze (1) enden, vorgenommen.

[0051] Die Einstellung erfolgt mit Vorteil derart, dass ein Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-9} bis 10^{-16} bar, insbesondere von etwa 10^{-9} bis 10^{-22} bar, vorzugsweise von etwa 10^{-10} bis 10^{-20} bar, bevorzugt von etwa 10^{-11} bis 10^{-18} bar erzielt wird, wobei beispielsweise das Verhältnis ${\rm CO/CO_2}$ zwischen 5 und 10^5 , insbesondere 10 und 10^4 , vorzugsweise 10 und 10^3 gewählt wird.

[0052] Das Redoxpotential wird während des Schmelzbetriebs durch eine Ist-Analyse ermittelt, wobei die Ist-Analyse aus einer Sauerstoffaktivitätsmessung, aus einer Wärmestrahlungsmessung, aus einer Dichtemessung, aus einer Viskositätsmessung und/oder aus einer Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt werden kann, insbesondere der Eisenschmelze (1). Vorzugsweise erfolgt die Ist-Analyse automatisiert, bevorzugt kontinuierlich oder diskret zu bestimmten Zeitpunkten. Besonders bevorzugt erfolgt eine automatisierte Sauerstoffaktivitätsmessung.

[0053] Eine minimale Sauerstoffaktivität kann in der Eisenschmelze ist bei $\Delta G^{\circ}_{SiO2} = -R * T * \ln k = -R * T * \ln [(a_{SiO2})/(a_{Si} * a_{O2})]$ und eine hohe Sauerstoffaktivität bei $\Delta G^{\circ}_{FeO} = -R * T * \ln k = -R * T * \ln [(a^2_{FeO})/(a^2_{Fe} * a_{O2})]$ bestimmt werden. Des Weiteren kann die Sauerstoffaktivität im Einschmelzer oberhalb der Flüssigschlacke in der Ofenatmosphäre mit $\Delta G^{\circ}_{CO2} = -R * T * \ln k = -R * T * \ln [(a_{CO2})/(a_{CO} * a^{0.5}_{O2})]$ bestimmt werden.

[0054] Ausführungsbeispiel: im Labormaßstab wurden in einem SAF 100 kg Eisenschwamm aus einer zu 100 % mit Wasserstoff als Reduktionsgas verwendeten Direktreduktion verwendet. Somit lag der in Summe eingebrachte Kohlenstoffgehalt durch den Eisenschwamm bei weniger als 0,30 Gew.-%. Der Titangehalt lag unterhalb von 0,05 Gew.-%. Schlackenbildner wurden zugesetzt, um eine Basizität B4 von bevorzugt 1,05 in der Flüssigschlacke zu erhalten. Kohlenstoff wurde zur Auf-

kohlung Eisenschmelze zugesetzt, um einen Kohlenstoffgehalt von ca. 4 Gew.-% in der Eisenschmelze zu erhalten. Eine erste Probe der Flüssigschlacke und eine der Eisenschmelze wurden nach vollständig vorliegender Flüssigphase entnommen und ausgewertet. Nach einer Zugabe von Eisenerzträger mit einer Körnung kleiner als 1 mm und CO als Trägergas für ca. 1 Minute mittels einer in die Eisenschmelze eingetauchten Lanze wurde eine zweite Probe der Flüssigschlacke und der Eisenschmelze entnommen und ausgewertet. Die Auswertung der Proben hat gezeigt, dass der Siliziumanteil in der Eisenschmelze verringert und in der Flüssigschlacke erhöht werden konnte. Die Auswertung von Proben in der Metallurgie hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ist für den Fachmann bekannt.

Patentansprüche

- Verfahren zum Betreiben eines elektrischen Einschmelzers, in welchem eisenhaltige Einsatzstoffe eingebracht und im Schmelzbetrieb zu Eisenschmelze (1) und Flüssigschlacke (2) erschmolzen werden, dadurch gekennzeichnet, dass während des Schmelzbetriebs eine Zugabe von oxidischen Eisenstoffen in die Eisenschmelze (1) erfolgt, durch welche sich ein Redoxpotential in der Eisenschmelze (1) ergibt, welches ermöglicht, dass der Sauerstoff des oxidischen Eisenstoffes in der Eisenschmelze (1) abgetrennt wird und sich mit gelöstem Silizium in der Eisenschmelze (1) zu Siliziumdioxid und sich optional mit gelöstem Titan in der Eisenschmelze (1) zu Titandioxid verbindet.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der oxidische Eisenstoff fest ist, welche durch eine Lanze oder Düse (13, 13.1, 13.2, 13.3, 13.4) in die Eisenschmelze (1) eingebracht wird.
- Verfahren nach Anspruch 2, wobei der oxidische Eisenstoff pulverförmig mit einer Körnung zwischen
 0 und maximal 5 mm ist und umfasst oder besteht aus Eisenerzträgern.
- 45 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei mittels eines Trägergases die Zugabe des oxidischen Eisenstoffes unterstützt wird.
- Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Trägergas umfassen kann oder bestehen kann aus Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Argon und/oder Stickstoff.
- 6. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei das Reduktionspotential während des Schmelzbetriebs durch eine Ist-Analyse ermittelt wird.

- **7.** Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Ist-Analyse aus einer Sauerstoffaktivitätsmessung ermittelt wird.
- **8.** Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Ist-Analyse aus einer Wärmestrahlungsmessung ermittelt wird.
- **9.** Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Ist-Analyse aus einer Dichtemessung ermittelt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Ist-Analyse aus einer Viskositätsmessung ermittelt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Ist-Analyse aus einer elektrischen Leitfähigkeitsmessung ermittelt wird.

12. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei als eisenhaltige Einsatzstoffe reduzierte Eisenerzträger in Form von Eisenschwamm-Stücken und/oder Eisenschwamm-Pellets mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 0 und 4,5 Gew.-% und einem Metallisierungsgrad von mindestens 70 % zur Anwendung kommen.

13. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei neben den eisenhaltigen Einsatzstoffen zusätzliche Zusatzstoffe wie Schlackenbildner eingebracht werden, welche mindestens eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe (CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃) umfassen, dass sich eine Basizität B4 in der Flüssigschlacke zwischen 0,7 und 1,8 einstellt.

14. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei die zum Erschmelzen benötigte Energie zumindest zum Teil aus regenerativer Energie bereitgestellt wird.

10

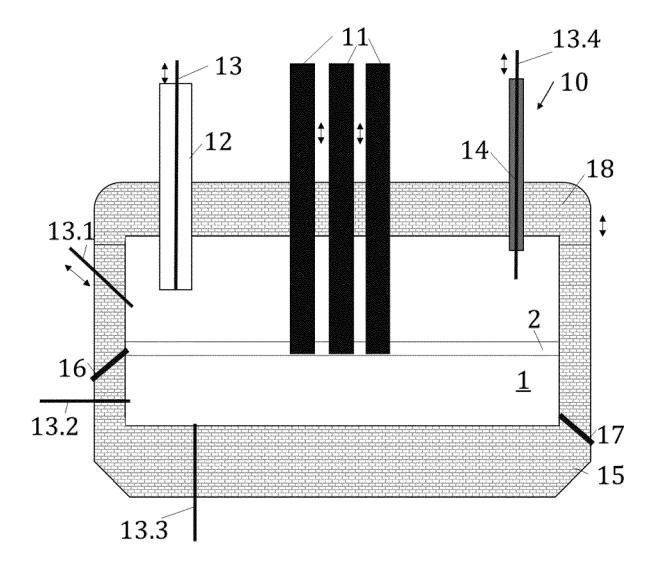
25

20

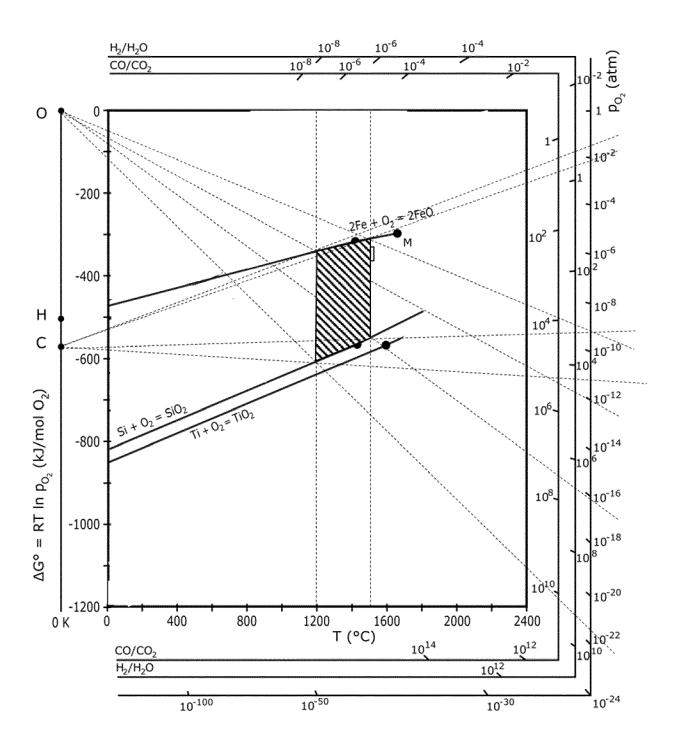
40

45

50



Figur 1



Figur 2



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 19 8718

		EINSCHLÄGIGE DOKU	JMENTE		
10	Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit der maßgeblichen Teile	Angabe, soweit erforder	lich, Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
15	x	US 4 575 394 A (NIXON IV 11. März 1986 (1986-03-13 * Abbildung 1 * * Beispiele 3, 4, 7 * * Spalte 6, Zeile 11 - Ze	1)	1-14	INV. C21C1/04 C21C5/46 C21C5/52 F27B3/08 F27B3/28
20	x	WO 2022/223606 A1 (WURTH 27. Oktober 2022 (2022-10 * Abbildungen 1, 2 * * Ansprüche 1, 11 * * Absätze [0006], [0016] Absatz [0044] *	0–27)	1-14	F27B3/28 F27D3/00 F27D19/00
25	х	EP 1 857 760 B1 (L AIR L ANONYME POUR L ETUDE ET 1 PROCÉDÉS GEOR) 30. Dezember 2015 (2015-1 * Abbildung 4 * * Absätze [0004], [0017]	L EXPL DES 12-30)], [0018] *	1-14	
30			-		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C21C F27D F27B
35					1273
40					
45					
50 3	Der vo	orliegende Recherchenbericht wurde für all			
03)		Recherchenort	Abschlußdatum der Recherc		Prüfer
(P04C		Den Haag	26. Januar 20		té, Olivier
G G FORM 1503 03.82 (P04C03)	X : von Y : von and A : tech	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE besonderer Bedeutung allein betrachtet besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer eren Veröffentlichung derselben Kategorie nnologischer Hintergrund ntschriftliche Offenbarung	E : älteres Pa nach dem D : in der Anr L : aus ander	atentdokument, das jedo I Anmeldedatum veröffel meldung angeführtes Do ren Gründen angeführtes	ntlicht worden ist okument s Dokument

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

[&]amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EP 4 527 948 A1

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 23 19 8718

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. 5

26-01-2024

10		Recherchenbericht hrtes Patentdokume	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
	US	4575394	A	11-03-1986	GB	2150155	A	26-06-1985
					US	4531973		30-07-1985
15					US	4575394		11-03-1986
					US	4890821		02-01-1990
	WO	2022223606	A1	27-10-2022	AU	2022260121		26-10-2023
						112023020986		12-12-2023
20					CA	3215305		27-10-2022
					CN	117178064		05-12-2023
					KR	20230173136		26-12-2023
					LU	500065	в1	20-10-2022
					TW	202300662	A	01-01-2023
25					WO	2022223606	A1	27-10-2022
	EP	 1857760	 В1	30-12-2015	CN	101078515	 A	28-11-2007
					EP	1857760		21-11-2007
					ES	2562783		08-03-2016
					US	2007267787		22-11-2007
35								
40								
45								
50								
55	EPO FORM P0461							

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

EP 4 527 948 A1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

• EP 3992309 A1 **[0002]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Influence of Basicity and FeO Content on Viscosity of Blast Furnace Type Slags Containing FeO. LEE et al. ISIJ International. 2004, vol. 44, 1283-1290 [0027]
- Understanding the Structure and Structural Effects on the Properties of Blast Furnace Slag (BFS).
 SAJID et al. ISIJ International. 2019, vol. 59, 1153-1166 [0028]