

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum

20. September 2012 (20.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/123322 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C21B 5/06 (2006.01) C21B 7/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/053979

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. März 2012 (08.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A369/2011 17. März 2011 (17.03.2011) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): SIEMENS VAI METALS TECHNOLOGIES
GMBH [AT/AT]; Turmstraße 44, A-4031 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MILLNER, Robert
[AT/AT]; Porschestraße 1, A-3382 Loosdorf (AT).
PLAUL, Jan-Friedemann [DE/AT]; Hafnerstraße 17, A-
4020 Linz (AT).

(74) Anwalt: MAIER, Daniel; Postfach 22 16 34, 80506
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS FOR REGULATING THE JOULE VALUE OF OFFGASES FROM PLANTS FOR PIG IRON
PRODUCTION OR OF SYNTHESIS GAS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HEIZWERTREGELUNG FÜR ABGASE AUS ANLAGEN ZUR
ROHEISENHERSTELLUNG ODER FÜR SYNTHESSEGAS

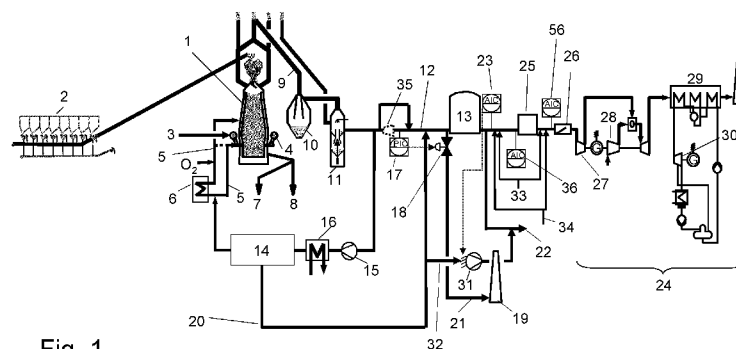


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a process and a plant for regulating the joule value of offgases from plants for pig iron production having integrated CO₂ removal plants or of synthesis gas from plants for synthesis gas production having integrated CO₂ removal plants, where at least part of the offgas or synthesis gas is discharged as export gas (12) from the plant for pig iron or synthesis gas production, optionally collected in an export gas container (13) and subsequently thermally utilized in a gas turbine (28), where the offgas from the gas turbine is fed to a waste heat boiler (29) for the generation of steam. In order to reduce the addition of high-grade fuel gases, it is proposed that at least part of the tailgas (20) from the CO₂ removal plant (14) is mixed into the export gas (12) upstream of the gas turbine (28) as a function of the joule value of the export gas after addition of the tailgas, where the proportion of tailgas is increased when the joule value of the export gas (12) goes above a predefined maximum joule value and the proportion of tailgas is reduced when the joule value of the export gas (12) drops below a predefined minimum joule value.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2012/123322 A1

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Anlage zur Heizwertregelung für Abgase aus Anlagen zur Roheisenherstellung mit integrierten CO₂-Abscheideanlagen oder für Synthesegas aus Anlagen zur Synthesegasherstellung mit integrierten CO₂-Abscheideanlagen, wobei zumindest ein Teil des Abgases bzw. Synthesegases als Exportgas (12) aus der Anlage zur Roheisen- bzw. Synthesegasherstellung abgeführt, gegebenenfalls in einem Exportgasbehälter (13) gesammelt und nachfolgend in einer Gasturbine (28) thermisch verwertet wird, wobei das Abgas aus der Gasturbine einem Abwärmedampferzeuger (29) zur Erzeugung von Dampf zugeführt wird. Um den Zusatz von hochwertigen Brenngasen zu verringern, ist vorgesehen, dass dem Exportgas (12) vor der Gasturbine (28) in Abhängigkeit vom Heizwert des Exportgases nach der Restgaszugabe zumindest ein Teil des Restgases (20) aus der CO₂-Abscheideanlage (14) zugemischt wird, wobei der Restgasanteil erhöht wird, wenn der Heizwert des Exportgases (12) über einen vordefinierten maximalen Heizwert steigt, und der Restgasanteil verringert wird, wenn der Heizwert des Exportgases (12) unter einen vordefinierten minimalen Heizwert sinkt.

Beschreibung

Verfahren zur Heizwertregelung für Abgase aus Anlagen zur Roheisenherstellung oder für Synthesegas

5

GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Heizwertregelung für Abgase aus Anlagen zur Roheisenherstellung mit integrierten
10 CO₂-Abscheideanlagen, wobei zumindest ein Teil des Abgases als Exportgas aus der Anlage zur Roheisenherstellung abgeführt, gegebenenfalls in einem Exportgasbehälter gesammelt und nachfolgend in einer Gasturbine thermisch verwertet wird, wobei das Abgas aus der Gasturbine einem
15 Abwärmedampferzeuger zur Erzeugung von Dampf zugeführt wird. Die Erfindung kann ebenso zur Heizwertregelung für Synthesegas aus Anlagen zur Synthesegasherstellung mit integrierten CO₂-Abscheideanlagen verwendet werden, wobei zumindest ein Teil des Synthesegases als Exportgas aus der
20 Anlage zur Synthesegasherstellung abgeführt, jedoch nicht in einem Exportgasbehälter gesammelt, sondern nachfolgend in einer Gasturbine thermisch verwertet wird, wobei das Abgas aus der Gasturbine einem Abwärmedampferzeuger zur Erzeugung von Dampf zugeführt wird. Gegenstand der Erfindung ist auch
25 eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

STAND DER TECHNIK

30 Zur Herstellung von Roheisen, womit auch die Herstellung roheisenähnlicher Produkte umfasst sein soll, gibt es im Wesentlichen zwei bekannte gängige Verfahren: das Hochofenverfahren und die Schmelzreduktion.

35 Beim Hochofenverfahren wird zuerst Roheisen aus Eisenerz mit Hilfe von Koks hergestellt. Außerdem kann zusätzlich Schrott eingesetzt werden. Danach wird durch weitere Verfahren aus Roheisen Stahl hergestellt. Das Eisenerz wird als Stückerz,

Pellets oder Sinter zusammen mit den Reduktionsmitteln (meist Koks, oder auch Kohle, z.B. in Form einer Feinkohleeindüsanlage) und weiteren Bestandteilen (Kalkstein, Schlackenbildner, usw.) zum sogenannten Möller vermischt und anschließend in den Hochofen chargiert. Der Hochofen ist ein metallurgischer Reaktor, in dem im Gegenstrom die Möllersäule mit heißer Luft, dem sogenannten Heißwind, reagiert. Durch Verbrennen des Kohlenstoffs aus dem Koks entstehen die für die Reaktion nötige Wärme und Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff, das einen wesentlichen Teil des Reduktionsgases darstellt und das die Möllersäule durchströmt und das Eisenerz reduziert. Als Ergebnis entstehen Roheisen und Schlacke, die periodisch abgestochen werden.

Im sogenannten Sauerstoffhochofen, welcher auch als Hochofen mit Top- oder Gichtgasrückführung bezeichnet wird, wird bei der Vergasung von Koks bzw. Kohle sauerstoffhältiges Gas mit mehr als 90 Volums% Sauerstoffanteil (O_2) in den Hochofen eingeblasen.

Für das aus dem Hochofen austretende Gas, das sogenannte Top- oder Gichtgas, muss eine Gasreinigung vorgesehen werden (z.B. Staubabscheider und/oder Zyklone in Kombination mit Nasswäschern, Schlauchfiltereinheiten oder Heißgasfiltern). Weiters wird beim Sauerstoffhochofen meist ein Kompressor, vorzugsweise mit Nachkühler, für das in den Hochofen zurückgeführte Topgas vorgesehen sowie eine Vorrichtung zur CO_2 -Entfernung, nach dem Stand der Technik meist mittels Druckwechsel-Adsorption.

Weitere Optionen für die Ausgestaltung eines Hochofenverfahrens sind ein Erhitzer für das Reduktionsgas und/oder eine Brennkammer für die teilweise Verbrennung mit Sauerstoff.

Die Nachteile des Hochofens sind die Anforderungen an die Einsatzmaterialien und der hohe Ausstoß an Kohlendioxid. Der eingesetzte Eisenträger und der Koks müssen stückig und hart

sein, sodass genügend Hohlräume in der Möllersäule bestehen bleiben, die das Durchströmen durch den eingeblasenen Wind gewährleisten. Der CO₂-Ausstoß stellt eine starke Umweltbelastung dar. Deshalb gibt es Bestrebungen, die

5 Hochofenroute abzulösen. Zu nennen sind hier die Eisenschwammherstellung auf Basis von Erdgas (MIDREX, HYL, FINMET®) sowie die Schmelzreduktionsverfahren (COREX®- und FINEX®-Verfahren).

10 Bei der Schmelzreduktion kommt ein Einschmelzvergaser zum Einsatz, in dem heißes flüssiges Metall hergestellt wird, sowie zumindest ein Reduktionsreaktor, in dem der Träger des Eisenerzes (Stückerz, Feinerz, Pellets, Sinter) mit Reduktionsgas reduziert wird, wobei das Reduktionsgas im

15 Einschmelzvergaser durch Vergasung von Kohle (und gegebenenfalls eines kleinen Anteils von Koks) mit Sauerstoff (90% oder mehr) erzeugt wird.

Auch beim Schmelzreduktionsverfahren sind in der Regel

- 20 - Gasreinigungsanlagen (einerseits für das Topgas aus dem Reduktionsreaktor, andererseits für das Reduktionsgas aus dem Einschmelzvergaser),
- ein Kompressor, vorzugsweise mit Nachkühler, für das in den Reduktionsreaktor zurückgeführte Reduktionsgas,
- 25 - eine Vorrichtung zur CO₂-Entfernung, nach dem Stand der Technik meist mittels Druckwechsel-Adsorption
- sowie optional ein Erhitzer für das Reduktionsgas und/oder eine Brennkammer für die teilweise Verbrennung mit Sauerstoff vorgesehen.

30

Der COREX®-Prozess ist ein zweistufiges Schmelzreduktionsverfahren (engl.: smelting reduction). Die Schmelzreduktion kombiniert den Prozess der Direktreduktion (Vorreduktion von Eisen zu Eisenschwamm) mit einem

35 Schmelzprozess (Hauptreduktion).

Das ebenfalls bekannte FINEX®-Verfahren entspricht im Wesentlichen dem COREX®-Verfahren, allerdings wird Eisenerz als Feinerz eingebracht.

- 5 Die Erfindung kann nicht nur bei der Roheisenerzeugung, sondern auch bei Synthesegasanlagen angewendet werden. Synthesegase sind alle wasserstoffhaltigen und meist auch CO-haltigen Gasgemische, die in einer Synthesereaktion zum Einsatz kommen sollen. Synthesegase können aus festen,
10 flüssigen oder gasförmigen Stoffen hergestellt werden. Insbesondere fallen darunter die Kohlevergasung (Kohle wird mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff zu Wasserstoff und CO umgesetzt) und die Herstellung von Synthesegas aus Erdgas (Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff zu
15 Wasserstoff und CO). Im Falle der Kohlevergasung entfällt sinnvoller Weise der Exportgasspeicher, wie er nach Anlagen zur Roheisenherstellung vorgesehen ist, weil der hohe Synthesegasdruck aus dem Vergaser (meist > 20 bar_g, bevorzugt circa 40 bar_g) auch gleich in der Gasturbine genutzt werden
20 kann, wo in der Regel ein Gasdruck von ca. 20-25 bar_g benötigt wird. Das CO₂-reiche Restgas aus der CO₂-Entfernungsanlage muss allerdings mittels Kompressor auf den Druck des Synthesegasstroms verdichtet werden.
- 25 Wenn der CO₂-Ausstoß in die Atmosphäre bei der Herstellung von Roheisen oder bei der Synthesegaserzeugung reduziert werden soll, muss dieses aus den Abgasen aus der Roheisen- bzw. Synthesegaserzeugung abgeschieden und in gebundener Form gespeichert werden (engl.: CO₂ Capture and sequestration
30 (CCS)).

Zur Abscheidung von CO₂ wird bisher vornehmlich die Druckwechsel-Adsorption (engl.: PSA - Pressure Swing Adsorption), insbesondere auch die Vakuum-Druckwechsel-
35 Adsorption (engl.: VPSA - Vacuum Pressure Swing Adsorption) verwendet. Die Druckwechsel-Adsorption ist ein physikalisches Verfahren zur selektiven Zerlegung von Gasgemischen unter Druck. Spezielle poröse Materialien (z. B. Zeolithe,

Aktivkohle, aktiviertes Siliziumoxid (SiO_2), aktiviertes Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder der kombinierte Einsatz dieser Materialien) werden als Molekularsieb eingesetzt, um Moleküle entsprechend ihrer Adsorptionskräfte und/oder ihrem

5 kinetischen Durchmesser zu adsorbieren. Bei der PSA wird ausgenutzt, dass Gase unterschiedlich stark an Oberflächen adsorbieren. Das Gasgemisch wird in eine Kolonne unter einem genau definierten Druck eingeleitet. Nun adsorbieren die unerwünschten Komponenten (hier CO_2 und H_2O) und der
10 Wertstoff (hier CO , H_2 , CH_4) strömt weitgehend ungehindert durch die Kolonne. Sobald das Adsorbens vollständig beladen ist, wird der Druck abgebaut und die Kolonne rückgespült. Zum Betreiben einer (V)PSA-Anlage wird elektrischer Strom für die vorherige Verdichtung des CO_2 reichen Rückführgases benötigt.

15 Der Produktgasstrom nach der Druckwechsel-Adsorption, der die Wertstoffe enthält, enthält bei Abgasen aus der Roheisenerzeugung noch etwa 2-6 vol% CO_2 . Der Restgasstrom (engl. tail gas) aus der (V)PSA Anlage enthält aber immer
20 noch verhältnismäßig hohe reduzierende Gasbestandteile (etwa CO , H_2), die für die Roheisenerzeugung verloren gehen.

Der Restgasstrom nach der Druckwechsel-Adsorption, der die unerwünschten Komponenten enthält, setzt sich bei Abgasen aus
25 der Roheisenerzeugung in typischer Weise wie folgt zusammen:

Verbindung	vol% bei VPSA	vol% bei PSA
H_2	2,2	5,5
30 N_2	1,5	2,4
CO	10,9	16,8
CO_2	82,1	72,2
CH_4	0,7	0,9
H_2O	2,6	2,2

35

Das Restgas kann nicht einfach thermisch verwertet werden, weil es – aufgrund des niedrigen und/oder schwankenden

Heizwerts von etwa $\pm 50\%$ - dazu mit anderen Brennstoffen angereichert werden müsste. Man kann es etwa zur Gänze dem sogenannten Exportgas zumischen, das ist jener Teil des Prozessgases, das aus dem Prozess der Roheisen- bzw.

5 Synthesegaserzeugung abgezogen und für andere Zwecke verwendet wird, etwa als Brennstoff in einem kombinierten Gas- und Dampfkraftwerk, das auch als Kombikraftwerk (engl.: combined cycle power plant, kurz CCPP) bezeichnet wird. Bestandteile des Exportgases bei der Roheisenerzeugung können
10 sein:

- Topgas und/oder Generatorgas aus einem Hochofen, einem Reduktionsreaktor (Wirbelschichtreaktor) oder einem Reduktionsschacht (Festbettreaktor)
- 15 - sogenanntes Offgas aus einem Reduktionsreaktor (Wirbelschichtreaktor)
- sogenanntes Überschussgas (engl. excess gas) aus einem Einschmelzvergaser

20 Das Zumischen von Restgas aus der CO_2 -Abscheidung zum Exportgas ist aber nur dann sinnvoll, wenn der Heizwert des Exportgases so hoch ist, dass er nach Zumischen des Restgases nicht unter einen Wert sinkt, der für die nachfolgende Verwendung des Exportgases zu gering ist.

25 Ein verminderter Heizwert des Exportgases verringert in der Folge den Wirkungsgrad eines mit dem Exportgas versorgten Kraftwerks, etwa bei einem Kombikraftwerk aufgrund der hohen Brenngaskompression und des niedrigeren Wirkungsgrades der
30 Gasturbine. Bei einem Dampfkraftwerk oder Heizkessel würde die Flammentemperatur während der Verbrennung reduziert werden.

Ist eine Zumischung des Restgases aus der CO_2 -Abscheidung zum
35 Exportgas nicht sinnvoll, wurde dieses bisher zur Gänze an einer Heißfackel verbrannt. Dies hat nicht nur den Nachteil, dass die beim Abfackeln entstehende Wärme verloren geht, sondern auch, dass durch unvollständige Verbrennung des

Restgases an der Heißfackel beträchtliche Gasemissionen in Form von Kohlenmonoxid CO, Schwefelwasserstoff H₂S, etc., entstehen könnten.

5 Ein anderes Problem bei der Verwendung von Exportgas aus Anlagen zur Roheisen- oder Synthesegasherstellung ist, dass der Heizwert des Exportgases schwankt. Daher wird das Exportgas vor Zuleitung zu einem Verbraucher, wie einem Kraftwerk, in einem Exportgasbehälter mit großem Volumen, 10 z.B. in der Größenordnung von 100.000 m³, gespeichert, um die Gaszusammensetzung zu vergleichmäßigen. Um einen konstanten Heizwert mit einer Schwankungsbreite von +/- 1-2% zu erzielen, wurde bisher bei Abweichungen des Heizwerts vom gewünschten konstanten Wert nach oben Abfallstickstoff aus 15 einer Luftzerlegungsanlage zugemischt. Bei Abweichungen des Heizwerts nach unten wurde Koksofengas (etwa aus der Pyrolyse von Steinkohle zu Koks für den Hochofen) zugemischt.

Ein entsprechendes Verfahren zum Heizwertausgleich ist in der 20 AT 507 525 B1 gezeigt. Gemäß dieser Veröffentlichung wird das Exportgas einer Puffereinrichtung zugeführt, wo die Regelung des Heizwertes erfolgt, gemäß welcher der Heizwert durch Zusatz von Hüttengas oder Erdgas angehoben oder durch Zusatz von Stickstoff bzw. Wasserdampf gesenkt wird.

25 Das anfallende Restgas (Tailgas) aus einer CO₂-Abscheideeinrichtung wird in der AT 507 525 B1 in einer eigenen Speichereinrichtung gesammelt, wobei es zu einem Heizwertausgleich im gespeicherten Restgas kommt. Das vorab 30 gespeicherte Restgas wird einem Abwärmedampferzeuger zugeführt, wo durch Verbrennung des Restgases Dampf erzeugt wird, der eine Dampfturbine und einen Generator antreibt. Dem Restgas kann in der Speichereinrichtung ein Teil des Exportgases zugeführt werden, das eine Entspannungsturbine 35 passiert hat.

Zwar wird bei der Ausführung gemäß der AT 507 525 B1 das Verbrennen des Restgases in einer Heizfackel vermieden,

nachteilig ist aber dennoch, dass für die Regelung des Heizwerts des Exportgases hochwertiges Brenngas, wie in der Anlage verfügbares Hüttengas oder eigens zu beschaffendes, in der Anlage nicht vorhandenes Erdgas, verwendet wird.

5

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Heizwertregelung für das Exportgas zur Verfügung zu stellen, das mit einem geringeren Zusatz von hochwertigen Brenngasen auskommt.

10

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst, indem dem Exportgas vor der Gasturbine, insbesondere gegebenenfalls vor dem Exportgasbehälter, in Abhängigkeit vom Heizwert des Exportgases nach der Restgaszugabe, insbesondere nach dem Exportgasbehälter, zumindest ein Teil des Restgases aus der CO₂-Abscheideanlage zugemischt wird, wobei der Restgasanteil erhöht wird, wenn der Heizwert des Exportgases über einen vordefinierten maximalen Heizwert steigt, und der Restgasanteil verringert wird, wenn der Heizwert des Exportgases unter einen vordefinierten minimalen Heizwert sinkt.

25

In der Regel wird ein gewünschter Heizwert des Exportgases, der von der verwendeten Gasturbine abhängt, festgelegt, sowie eine Schwankungsbreite, um die der tatsächliche Heizwert vom gewünschten Heizwert im Betrieb abweichen darf. Das obere Ende der Schwankungsbreite stellt den vordefinierten maximalen Heizwert dar, das untere Ende den vordefinierten minimalen Heizwert. Wenn keine Schwankungsbreite festgelegt wird, dann fällt der minimale mit dem maximalen Heizwert zusammen.

35

Für die meiste Zeit des Betriebes wird die Heizwertregelung aufgrund der zugegebenen Menge an Restgas möglich sein. Es kann aber zusätzlich vorgesehen werden, dass das mit Restgas

gemischte Exportgas vor der Gasturbine einen Pufferbehälter durchläuft. In diesem Pufferbehälter kann weiteres, vor dem Pufferbehälter zugeführtes Gas mit der Mischung aus Exportgas und Restgas vermischt werden.

5

So kann etwa vorgesehen werden, dass bei Unterschreiten des vordefinierten minimalen Heizwerts vor der Gasturbine zusätzlich, zum Beispiel vor und/oder nach dem Pufferbehälter, Brenngas zugegeben wird. Als Brenngas wird
10 Gas bezeichnet, dass zum überwiegenden Teil brennbare Gase enthält. Typische Brenngase sind Erdgas, Flüssiggas (LNG, engl. liquefied natural gas), Koksofengas.

Steigt der Heizwert an, so kann vorgesehen werden, dass -
15 zusätzlich zum Restgas - bei Überschreiten des vordefinierten maximalen Heizwerts vor der Gasturbine, zum Beispiel vor und/oder nach dem Pufferbehälter, nicht brennbares Gas zugegeben wird. Als nicht brennbares Gas wird Gas bezeichnet, dass zum überwiegenden Teil nicht brennbare Gase enthält.
20 Typische nicht brennbare Gase sind Stickstoff oder Wasserdampf.

Jener Teil des Restgases, der nicht dem Exportgas zugemischt wird, kann im Falle der Roheisenherstellung dem
25 Hüttenwerksgasnetz zugeführt werden. Das Hüttenwerksgasnetz umfasst alle Leitungen für Gase, die in einem Hüttenwerk anfallen oder für die Verhüttung hergestellt werden, somit etwa Gas für die Trocknung von Rohmaterial (Eisenerz, Kohle) oder Gas, das aus dem Hüttenwerk einem konventionellen
30 Kraftwerk mit Heizkessel als Brennstoff zugeführt wird. Selbstverständlich ist auch das Gasnetz für das Gichtgas, das Topgas oder Generatorgas, das Offgas und das Überschussgas Bestandteil des Hüttenwerksgasnetzes. Idealerweise wird das Restgas zum Gichtgas zugegeben, da der Heizwert im selben
35 Bereich liegt (der gemittelte Heizwert liegt im Bereich von 2.000 bis 4.000 kJ/Nm³). Der Teil des Restgases, der nicht dem Exportgas zugemischt wird, kann auch einer Heißfackel zugeführt werden.

Bei einem Störfall oder mangelnder Abnahme des Restgases durch das Hüttenwerksgasnetz kann das Restgas über ein Regelventil auch zur Heißfackel geleitet werden.

5

Das Exportgas kann bei der vorliegenden Erfindung zumindest eines der folgenden Abgase enthalten:

- Topgas aus einem Hochofen, insbesondere aus einem Sauerstoffhochofen mit Topgasrückführung,
- 10 - Abgas aus einem Einschmelzvergaser einer Schmelzreduktionsanlage, welches auch als Überschussgas bezeichnet wird
- Abgas aus zumindest einem Reduktionsreaktor einer Schmelzreduktionsanlage, welches auch als Offgas
- 15 bezeichnet wird, oder aus einem Reduktionsschacht
- Abgas aus zumindest einem Festbettreaktor zur Vorwärmung und/oder Reduktion von Eisenoxiden und/oder Eisenbriketts einer Schmelzreduktionsanlage, welches auch als Topgas bezeichnet wird
- 20 - Synthesegas aus einer Anlage zur Synthesegasherstellung.

Die erfindungsgemäße Anlage zur Durchführung des Verfahrens umfasst zumindest

- 25 - eine Anlage zur Roheisenherstellung mit integrierter CO₂-Abscheideanlage oder eine Anlage zur Synthesegasherstellung mit integrierter CO₂-Abscheideanlage,
- eine Exportgasleitung, mit welcher ein Teil des
- 30 Abgases bzw. Synthesegases als Exportgas aus der Anlage zur Roheisenherstellung bzw. zur Synthesegasherstellung abgeführt werden kann,
- gegebenenfalls einem Exportgasbehälter, in welchem das Exportgas gesammelt werden kann, sowie
- 35 - eine Gasturbine, in welcher das Exportgas thermisch verwertet werden kann,
- einem Abwärmedampferzeuger, in welchem das Abgas aus

der Gasturbine zur Erzeugung von Dampf verwendet werden kann.

Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass die CO₂-Abscheideanlage so mit der Exportgasleitung verbunden ist, dass dem Exportgas vor der Gasturbine, insbesondere gegebenenfalls vor dem Exportgasbehälter zumindest ein Teil des Restgases aus der CO₂-Abscheideanlage zugemischt werden kann, und dass nach der Restgaszugabe, insbesondere nach dem Exportgasbehälter ein Messgerät zur Heizwertmessung des Exportgases vorgesehen ist.

Entsprechend den oben beschriebenen Verfahrensvarianten kann vorgesehen sein, dass -gegebenenfalls nach dem Exportgasbehälter und - vor der Gasturbine ein Pufferbehälter vorgesehen ist.

Vor und/oder nach dem Pufferbehälter kann zumindest eine Zuleitung für Brenngas vorgesehen sein, ebenso wie zumindest eine Zuleitung für nicht brennbares Gas.

Für jenen Teil des Restgases, der nicht dem Exportgas zugemischt wird, kann im Falle der Roheisenherstellung eine Leitung vorgesehen werden, welche in das Hüttenwerksgasnetz, bevorzugter Weise in das Gichtgasnetz, oder in eine Heißfackel mündet.

In die Exportgasleitung mündet in der Regel zumindest eine Leitung, mit welcher

- Topgas aus einem Hochofen, insbesondere aus einem Sauerstoffhochofen mit Topgasrückführung,
- Abgas aus einem Einschmelzvergaser einer Schmelzreduktionsanlage,
- Abgas aus zumindest einem Reduktionsreaktor oder Reduktionsschacht einer Schmelzreduktionsanlage,
- Abgas aus zumindest einem Festbettreaktor zur Vorwärmung und/oder Reduktion von Eisenoxiden und/oder Eisenbriketts einer Schmelzreduktionsanlage,

- Synthesegas aus einer Anlage zur Synthesegasherstellung in die Exportgasleitung geleitet werden kann.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. der
5 erfindungsgemäßen Vorrichtung kann höherwertiges Brenngas, wie Erdgas, Flüssiggas oder Koksofengas, eingespart werden, gleichzeitig kann der Heizwert des Exportgases an die Gasturbine angepasst werden und so ein hoher Wirkungsgrade der Gasturbine erreicht werden. Durch das Zumischen des
10 Restgases aus der CO₂-Abscheideanlage zum Exportgas wird weniger bis gar kein Restgas mehr abgefackelt. Die Energie des Restgases kann daher größtenteils in elektrische Energie umgewandelt werden, die Gasemissionen der Heizfackel durch unverbranntes Restgas sinken oder werden im besten Fall ganz
15 vermieden.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

Die Erfindung wird im Folgenden anhand der beispielhaften und
20 schematischen Figuren näher erläutert.

Fig. 1 zeigt eine erfindungsgemäße Anlage mit einem Hochofen
Fig. 2 zeigt eine erfindungsgemäße Anlage mit einer FINEX®-Anlage
25 Fig. 3 zeigt eine erfindungsgemäße Anlage mit einer COREX®-Anlage

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

30 In Fig. 1 ist ein Sauerstoffhochofen mit Topgasrückführung 1 dargestellt, in welchen Eisenerz aus einer Sinteranlage 2 sowie Koks (nicht dargestellt) zugeführt wird. Sauerstoffhaltiges Gas 3 mit einem Sauerstoffgehalt > 90
35 Volumes% wird in die Ringleitung 4 eingebracht, ebenso wird im Reduktionsgasofen 6 erwärmtes Reduktionsgas 5 gemeinsam mit kaltem oder vorgewärmtem Sauerstoff O₂ in den Hochofen 1 eingebracht. Schlacke 7 und Roheisen 8 werden unten

abgezogen. An der Oberseite des Hochofens 1 wird das Top- oder Gichtgas 9 entnommen und in einem Staubabscheider oder Zyklon 10 vorgereinigt und einem Nasswäscher 11 (oder einem Schlauchfilter bzw. Heißgasfiltersystem) nochmals gereinigt.

5 Das so gereinigte Top- oder Gichtgas kann einerseits direkt als Exportgas 12 aus dem Hochofensystem entnommen und einem Exportgasbehälter 13 zugeführt werden, andererseits kann es einer CO₂-Abscheideanlage zugeführt werden, die hier als Anlage zur Druckwechsel-Absorption von CO₂, kurz als PSA-
10 Anlage 14 bezeichnet, ausgeführt ist, wobei das gereinigte Top- oder Gichtgas zuvor in einem Kompressor 15 auf etwa 2-6 bar_g verdichtet und in einem Nachkühler 16 auf etwa 30-60°C abgekühlt wird.

15 Die PSA-Anlage 14 ist aus dem Stand der Technik bekannt und muss daher hier nicht weiter erläutert werden.
Das Restgas 20 wird hier erfindungsgemäß zumindest teilweise dem Exportgas 12 vor dem Exportgasbehälter 13 zugeleitet und mit diesem vermischt. Es könnte auch im Falle einer
20 Absorptionsanlage zur CO₂-Entfernung - ganz oder zum Teil - entweder nach einer H₂S-Reinigung wieder in die Atmosphäre entlassen werden und/oder einem weiteren Verdichter zur Verflüssigung von CO₂ zugeführt werden, um es dann fortzuleiten und etwa unterirdisch zu lagern oder um es als
25 Ersatz für Stickstoff bei der Eisenherstellung zu verwenden. Für den Fall einer (V)PSA zur CO₂-Entfernung und einer Sequestrierung ist normalerweise eine weitere Aufbereitungsanlage zum Aufkonzentrieren des CO₂-Stromes erforderlich.

30

Der Druckenergieinhalt des Exportgases 12 kann auch in einer Expansionsturbine 35 (engl. Top gas pressure recovery turbine) ausgenutzt werden, die in diesem Beispiel vor dem Exportgasbehälter 13 und der Zuleitung für Restgas 20
35 angeordnet ist. Eine entsprechende Umleitung für das Exportgas 12 um die Expansionsturbine 35 ist vorgesehen, falls das Exportgas 12 - etwa im Falle eines Wartungsstillstandes der Expansionsturbine - nicht durch die

Expansionsturbine 35 geführt werden soll. Der Druck des Exportgases 12 nach der Expansionsturbine 35 und vor der Zuleitung für Restgas 20 wird mit einem Druckmesser 17 gemessen und in Abhängigkeit vom gemessenen Druck oder des
5 Niveaus im Exportgasbehälter ein Ventil 18 in der Leitung 21 für Exportgas zur Heißfackel 19 betätigt: übersteigt der Druck des Exportgases 12 oder das Niveau im Exportgasbehälter einen vordefinierten Wert, dann wird zumindest ein Teil davon zur Heißfackel 19 geleitet und dort verbrannt, der Rest geht
10 weiter in den Exportgasbehälter 13.

Das Exportgas aus dem Exportgasbehälter 13 wird einem Kombikraftwerk 24 als Brennstoff zugeleitet, und zwar optional über einen Pufferbehälter 25 und optional einen
15 Filter 26. Das Exportgas wird einem Brenngaskompressor 27 und dann der Gasturbine 28 zugeführt. Die Abwärme aus der Gasturbine wird im Abhitzekeessel 29 für einen Dampfkreislauf mit einer Dampfturbine 30 genützt.

20 Für das Kombikraftwerk 24 nicht benötigtes Exportgas 22 kann nach dem Exportgasbehälter 13 abgezogen und dem Hüttenwerksgasnetz zugeführt werden, wo es zu anderen Zwecken verwendet werden kann, etwa zur Rohstofftrocknung (Kohle-, Feinkohle- oder Erztrocknung) oder es kann als Brennstoff für
25 konventionelle thermische Nutzung (z.B. Dampfkraftwerke, Dampfkessel, etc.) verwendet werden. Das Ableiten von nicht benötigtem Exportgas 22 kann über ein hier nicht dargestelltes Regelventil in der Leitung für das nicht benötigte Exportgas 22 erfolgen.

30 Nach dem Exportgasbehälter 13 und nach der Ableitung von nicht benötigtem Exportgas 22 ist ein erstes Messgerät 23 zur Heizwertmessung vorgesehen. Abhängig von dessen Messwert wird ein Gebläse 31 geregelt, das in einer Leitung 32 für Restgas
35 angeordnet ist. Diese Leitung 32 zweigt von der Leitung für Restgas 20 vor deren Mündung in die Leitung für Exportgas 12 ab und führt zur Leitung für nicht benötigtes Exportgas 22. Wenn der Heizwert des Exportgases über einen vordefinierten

maximalen Heizwert steigt, dann wird die Leistung des Gebläses 31 verringert, sodass weniger Restgas in die Leitung 32 gesaugt und damit weniger Restgas zum nicht benötigten Exportgas 22 gelangt. Damit gelangt mehr Restgas in den Exportgasbehälter 13 und der Heizwert des Exportgases sinkt.

Statt des Gebläses 31 kann auch einfach ein Regelventil verwendet werden, das aufgrund des Messwertes des ersten Messgeräts 23 zur Heizwertmessung geregelt wird und das die Zufuhr von Restgas 20 zum Exportgas 12 und damit in den Exportgasbehälter 13 erhöht.

Wenn jedoch der Heizwert des Exportgases unter einen vordefinierten minimalen Heizwert sinkt, dann wird die Leistung des Gebläses 31 erhöht (oder ein entsprechendes Regelventil ganz oder teilweise geöffnet), sodass mehr Restgas in die Leitung 32 gesaugt bzw. geleitet wird und damit mehr Restgas zum nicht benötigten Exportgas 22 gelangt. Damit gelangt weniger Restgas in den Exportgasbehälter 13 und der Heizwert des Exportgases steigt.

Für Notfälle kann auch ein hier nicht dargestelltes Regelventil geöffnet werden, welches das Restgas in die Heißfackel 19 zur Verbrennung einleitet.

Der Druck im Fuß der Heißfackel 19 ist kleiner als ungefähr 5 kPa_g. Dieser Druck wiederum ist kleiner als der Druck des Exportgases 12, der in der Regel zwischen 8 und 12 kPa_g liegt, wobei sich der Druck des Exportgases 12 aufgrund von Rohrleitungsdruckverlusten im Ausmaß von etwa 1-3 kPa_g auf einen Druck von 7-9 kPa_g im Exportgasbehälter 13 absenkt.

Da das Leitungssystem, umfassend jenes für das Restgas 20 sowie die Leitung 32, während des gesamten Betriebes mit dem Leitungssystem für das Exportgas 12 verbunden bleibt, ändert sich auch der Desorptionsdruck für die PSA-Anlage 14 nicht. Es kommt somit durch die erfindungsgemäße Lösung zu keiner Verschlechterung beim Betrieb der PSA-Anlage 14.

Da die Regelung des Heizwertes mittels Gebläse 31 bzw. Regelventil für das Restgas nicht immer ausreichend sein muss, ist nach dem Exportgasbehälter 13 und nach dem ersten
5 Messgerät 23 zur Heizwertmessung gegebenenfalls zusätzlich noch ein Pufferbehälter 25 angeordnet, in welchem das Exportgas 12, das gegebenenfalls bereits mit Restgas 20 vermischt ist, mit weiteren Gasen vermischt werden kann. Hierzu sind zwischen dem ersten Messgerät 23 zur
10 Heizwertmessung und dem Pufferbehälter 25 eine Zuleitung 33 für Brenngas (z.B. Erdgas, Flüssiggas, Koksofengas) sowie eine Zuleitung 34 für nicht brennbares Gas 34 (z.B. Stickstoff, wie Abfallstickstoff aus einer Luftzerlegungsanlage, oder Wasserdampf) angeordnet. Mit
15 diesen Zuleitungen kann nun Brenngas zugegeben werden, falls selbst ohne Zugabe von Restgas der Heizwert nicht über den vordefinierten minimalen Heizwert angehoben werden kann. Analog kann nicht brennbares Gas zugegeben werden, wenn selbst bei Zugabe des gesamten Restgases der Heizwert nicht
20 unter den vordefinierten maximalen Heizwert abgesenkt werden kann.

Nach diesen beiden Zuleitungen, jedoch vor dem Pufferbehälter 25, ist ein zweites Messgerät 36 zur Heizwertmessung
25 vorgesehen. Dieses kontrolliert, ob durch die davor liegenden Zuleitungen 33, 34 der Heizwert zwischen vordefiniertem minimalen und maximalen Heizwert eingestellt werden konnte. Falls nicht, so kann mittels nach dem Pufferbehälter 25 angeordneter Zuleitungen 33, 34 erneut Brenngas oder nicht
30 brennbares Gas zugegeben werden. Der so erzielte Heizwert wird mit einem dritten Messgerät 56 zur Heizwertmessung ermittelt. Dieses Messgerät 56 ist nach den Zuleitungen 33, 34 vorgesehen, die nach dem Pufferbehälter 25 angeordnet sind, und vor dem Gaskompressor 27, hier auch vor dem Filter
35 26.

Der typische Heizwert des Restgases aus einer PSA-Anlage 14 liegt bei 700-900 kcal/Nm³, der Heizwert des Offgases aus

einer FINEX®-Anlage, das als Exportgas 12 abgezogen wird, liegt bei 1300-1800 kcal/Nm³. Der für die Gasturbine 28 benötigte Heizwert liegt im Bereich des Heizwerts des Exportgases, die typische zulässige Schwankungsbreite des Heizwerts liegt für 1300 kcal/Nm³ bei +/- 20 kcal/Nm³. In diesem Fall würde der vordefinierte minimale Heizwert 1280 kcal/Nm³ und der vordefinierte maximalen Heizwert 1320 kcal/Nm³ betragen. Der für die Gasturbine 28 benötigte Heizwert hängt vom Typ der Gasturbine ab.

Das mit Restgas gemischte Exportgas wird vor der Gasturbine 27 und gegebenenfalls nach dem Pufferbehälter 25 in einem Abscheider 26 für Feststoffe vorsorglich gereinigt.

Fig. 2 zeigt die erfindungsgemäße Verbindung zwischen einer FINEX®-Anlage einerseits und einem Kombikraftwerk 24 samt vorgeschaltetem Exportgasbehälter 13 andererseits, wobei letztere genau gleich wie jene in Fig. 1 aufgebaut sind.

Das Kraftwerk 24 wird von einer FINEX®-Anlage mit Exportgas 12 versorgt, welches in einem Exportgasbehälter 13 zwischengespeichert werden kann. Nicht für das Kraftwerk 24 benötigtes Exportgas 22 kann wieder dem Hüttenwerksgasnetz, etwa einer Rohstofftrocknung, zugeführt werden.

Die FINEX®-Anlage weist in diesem Beispiel vier Reduktionsreaktoren 37-40 auf, welche als Wirbelschichtreaktoren ausgebildet sind und mit Feinerz beschickt werden. Feinerz und Additive 41 werden der Erztrocknung 42 zugeführt und von dort zuerst dem vierten Reaktor 37, sie gelangen dann in den dritten 38, den zweiten 39 und schließlich den ersten Reduktionsreaktor 40. Anstelle von vier Wirbelschichtreaktoren 37-40 können aber auch nur drei vorhanden sein.

Im Gegenstrom zum Feinerz wird das Reduktionsgas 43 geführt. Es wird am Boden des ersten Reduktionsreaktors 40 eingebracht und tritt an dessen Oberseite aus. Bevor es von unten in den

zweiten Reduktionsreaktor 39 eintritt, kann es noch mit Sauerstoff O_2 erwärmt werden, ebenso zwischen zweitem 39 und drittem 38 Reduktionsreaktor.

- 5 Das Abgas 44 aus den Reduktionsreaktoren wird in einem Nasswäscher 47 gereinigt und als Exportgas 12 wie oben beschrieben im nachgeschalteten Kombikraftwerk 24 weiter verwendet.
- 10 Das Reduktionsgas 43 wird in einem Einschmelzvergaser 48 hergestellt, in den einerseits Kohle in Form von stückiger Kohle 49 und von Kohle in Pulverform 50 – diese gemeinsam mit Sauerstoff O_2 – zugeführt wird, in den andererseits das in den Reduktionsreaktoren 37-40 vorreduzierte und in der
- 15 Eisenbrikettierung 51 in heißem Zustand zu Briketts (engl.: HCI für Hot Compacted Iron) geformte Eisenerz zugegeben wird. Die Eisenbriketts gelangen dabei über eine Förderanlage 52 in einen Speicherbehälter 53, der als Festbettreaktor ausgebildet ist, wo die Eisenbriketts mit grob gereinigtem
- 20 Generatorgas 54 aus dem Einschmelzvergaser 48 gegebenenfalls vorgewärmt und reduziert werden. Hier können auch kalte Eisenbriketts 65 zugegeben werden. Anschließend werden die Eisenbriketts bzw. -oxide von oben in den Einschmelzvergaser 48 chargiert. Niedrig reduziertes Eisen (engl. LRI = low
- 25 reduced iron) kann ebenfalls aus der Eisenbrikettierung 51 abgezogen werden.

Die Kohle im Einschmelzvergaser 48 wird vergast, es entsteht ein Gasgemisch, das hauptsächlich aus CO und H_2 besteht, und

30 als Reduktionsgas (Generatorgas) 54 abgezogen und ein Teilstrom als Reduktionsgas 43 den Reduktionsreaktoren 37-40 zugeleitet wird. Das im Einschmelzvergaser 48 erschmolzene heiße Metall und die Schlacke werden abgezogen, siehe Pfeil 58.

35

Das aus dem Einschmelzvergaser 48 abgezogene Generatorgas 54 wird zuerst in einen Abscheider 59 geleitet, um mit ausgetragenen Staub abzuscheiden und den Staub über

Staubbrenner in den Einschmelzvergaser 48 zurückzuführen. Ein Teil des vom Grobstaub gereinigten Generatorgases wird mittels Nasswäscher 60 weiter gereinigt und als Überschussgas 61 aus der FINEX®-Anlage entnommen, ein Teil kann auch der
5 PSA-Anlage 14 zugeführt werden.

Ein weiterer Teil des gereinigten Generatorgases 54 wird ebenfalls in einem Nasswäscher 62 weiter gereinigt, zur Abkühlung einem Gaskompressor 63 zugeleitet und dann nach
10 Mischung mit dem aus der PSA-Anlage 14 entnommenen, von CO₂ befreiten Produktgas 64 wieder dem Generatorgas 54 nach dem Einschmelzvergaser 48 zur Kühlung zugeführt. Durch diese Rückführung des von CO₂ befreiten Gases 64 können die darin enthaltenen reduzierenden Anteile noch für das FINEX®-
15 Verfahren ausgenutzt werden und andererseits kann die erforderliche Kühlung des heißen Generatorgases 54 von ca. 1050°C auf 700-870°C sichergestellt werden.

Das aus der Speicheranlage 53, wo die Eisenbriketts bzw.
20 Eisenoxide mit entstaubtem und gekühltem Generatorgas 54 aus dem Einschmelzvergaser 48 erwärmt und reduziert werden, austretende Topgas 55 wird in einem Nasswäscher 66 gereinigt und dann ebenfalls zumindest teilweise der PSA-Anlage 14 zur Entfernung von CO₂ zugeführt, zumindest teilweise dem Abgas
25 44 aus den Reduktionsreaktoren 37-40 zugemischt werden. Die Gaszuleitung zur Speicheranlage 53 kann auch entfallen.

Der PSA-Anlage 14 kann auch ein Teil des Abgases 44 aus den Reduktionsreaktoren 37-40 direkt zugemischt werden. Die der
30 PSA-Anlage 14 zuzuführenden Gase werden vorher in einem Kompressor 15 noch verdichtet.

Das Restgas 20 aus der PSA-Anlage 14 kann erfindungsgemäß wieder ganz oder zum Teil dem Exportgas 12 zugemischt bzw.
35 über das nicht benötigte Exportgas 22 dem Hüttenwerksgasnetz zugegeben oder der Heißfackel 19 zur Verbrennung zugeführt werden, wie dies schon unter Fig. 1 beschrieben wurde. Ebenso

decken sich Aufbau und Funktion der Anlage ab dem Exportgasbehälter 13 mit jenem aus Fig. 1.

Fig. 3 zeigt die erfindungsgemäße Verbindung zwischen einer Anlage zur Schmelzreduktion einerseits und einem Exportgasbehälter 13 mit Kombikraftwerk 24 andererseits, wobei letztere genau gleich wie jene in Fig. 1 aufgebaut sind.

Das Kraftwerk 24 wird von einer COREX®-Anlage mit Exportgas 12 versorgt, welches in einem Exportgasbehälter 13 zwischengespeichert werden kann. Nicht für das Kraftwerk 24 benötigtes Exportgas 22 kann wieder dem Hüttenwerksgasnetz, etwa einer Rohstofftrocknung, zugeführt werden.

Die COREX®-Anlage weist in diesem Beispiel einen Reduktionsschacht 45 auf, welcher als Festbettreaktor ausgebildet ist und mit Stückerz, Pellets, Sinter und Additiven beschickt wird, siehe Bezugszeichen 46. Im Gegenstrom zum Stückerz etc. 46 wird das Reduktionsgas 43 geführt. Es wird am Boden des Reduktionsschachts 45 eingebracht und tritt an dessen Oberseite als Topgas 57 aus. Das Topgas 57 aus dem Reduktionsschacht 45 wird in einem Nasswäscher 67 weiter gereinigt und ein Teil als Exportgas 12 aus der COREX®-Anlage entnommen und ein Teil über die in der COREX®-Anlage befindliche PSA-Anlage 14 von CO₂ befreit und wieder dem Reduktionsschacht 45 zugeführt.

Das Reduktionsgas 43 für den Reduktionsschacht 45 wird in einem Einschmelzvergaser 48 hergestellt, in den einerseits Kohle in Form von stückiger Kohle 49 und von Kohle in Pulverform 50 - diese gemeinsam mit Sauerstoff O₂ - zugeführt wird, in den andererseits das im Reduktionsschacht 45 vorreduzierte Eisenerz zugegeben wird.

Die Kohle im Einschmelzvergaser 48 wird vergast, es entsteht ein Gasgemisch, das hauptsächlich aus CO und H₂ besteht, und als Topgas (Generatorgas) 54 abgezogen und ein Teilstrom als Reduktionsgas 43 dem Reduktionsschacht 45 zugeleitet wird.

Das im Einschmelzvergaser 48 erschmolzene heiße Metall und die Schlacke werden abgezogen, siehe Pfeil 58.

Das aus dem Einschmelzvergaser 48 abgezogene Generatorgas 54 wird in einen Abscheider 59 geleitet, um mit ausgetragenen Staub abzuscheiden und den Staub über Staubbrenner in den Einschmelzvergaser 48 zurückzuführen.

Ein Teil des vom Grobstaub gereinigten Topgases 54 wird mittels Nasswäscher 68 weiter gereinigt und als Überschussgas 69 aus der COREX®-Anlage entnommen und dem Topgas 57 bzw. dem Exportgas 12 beigemischt.

Ein Teil des gereinigten Top- oder Generatorgases 54 nach Nasswäscher 68 wird zur Abkühlung einem Gaskompressor 70 zugeleitet und dann wieder dem Top- oder Generatorgas 54 nach dem Einschmelzvergaser 48 zur Kühlung zugeführt. Durch diese Rückführung können die darin enthaltenen reduzierenden Anteile noch für das COREX®-Verfahren ausgenutzt werden und andererseits kann die erforderliche Kühlung des heißen Top- oder Generatorgases 54 von ca. 1050°C auf 700-900°C sichergestellt werden.

Ein Teil des Topgases 57, das auch Überschussgas 69 enthalten kann, wird mittels Kompressor 15 verdichtet und im Nachkühler 16 gekühlt, bevor es der PSA-Anlage 14 zugeleitet wird. Das von CO₂ befreite Produktgas aus der PSA-Anlage 14 wird zumindest teilweise dem gekühlten Gas nach dem Nasswäscher 68 zugeführt und damit wieder dem Generatorgas 54.

Das von CO₂ befreite Produktgas aus der PSA-Anlage 14 kann gegebenenfalls auch teilweise in einem Heizaggregat 71 erwärmt und dem Reduktionsgas 43 zugemischt werden, und zwar nach dem Zumischen von Generatorgas 54. Es kann aber auch ein Teil des Topgases 57 im Heizaggregat 71 erwärmt und dann dem Reduktionsgas 43 zugemischt werden.

Das Restgas 20 wird hier wieder erfindungsgemäß zumindest teilweise dem Exportgas 12 vor dem Exportgasbehälter 13

zugeleitet und mit diesem vermischt. Es könnte auch - ganz oder zum Teil - entweder nach einer H₂S-Reinigung wieder in die Atmosphäre entlassen werden und/oder einem weiteren Verdichter zur Verflüssigung von CO₂ zugeführt werden, um es
5 dann fortzuleiten und etwa unterirdisch zu lagern oder um es als Ersatz für Stickstoff bei der Eisenherstellung zu verwenden.

Der Druck des Exportgases 12 nach der Zuleitung für Restgas
10 20 wird mit einem Druckmesser 17 gemessen und in Abhängigkeit vom gemessenen Druck oder dem Niveau des Exportgasspeichers ein Ventil 18 in der Leitung 21 für Exportgas zur Heißfackel 19 betätigt: übersteigt der Druck des Exportgases 12 einen vordefinierten Druck oder ein vordefiniertes Niveau im
15 Exportgasspeicher, dann wird zumindest ein Teil davon zur Heißfackel 19 geleitet und dort verbrannt, der Rest geht weiter in den Exportgasbehälter 13.

Das Exportgas aus dem Exportgasbehälter 13 wird einem
20 Kombikraftwerk 24 als Brennstoff zugeleitet, und zwar optional über einen Pufferbehälter 25 und optional einen Filter 26. Das Exportgas wird einem Brenngaskompressor 27 und dann der Gasturbine 28 zugeführt. Die Abwärme aus der Gasturbine wird im Abhitzekeessel 29 für einen Dampfkreislauf
25 mit einer Dampfturbine 30 genützt.

Die Anlage und die Funktion der Anlage gemäß Fig. 3 nach dem Abzug des Exportgases aus der COREX®-Anlage sind gleich mit jener aus Fig. 1.

30 In Fig. 3 ist zusätzlich noch ein Regelventil 72 für Exportgas 12 vorgesehen, mit welchem die Menge an Exportgas 12 geregelt werden kann, die aus der COREX®-Anlage entnommen wird.

35 Wird die Erfindung auf das Synthesegas einer _Anlage zur Synthesegasherstellung angewendet, so tritt diese in den obigen Ausführungsbeispielen an die Stelle der Anlage zur

Roheisenherstellung. Zumindest ein Teil des Synthesegases bildet dann das Exportgas, für das kein Exportgasbehälter 13 vorgesehen ist, und dessen Heizwert durch Zumischen von Restgas aus einer in der Anlage zur Synthesegasherstellung befindlichen CO₂-Abscheideanlagen geregelt wird. Die entsprechende Anlage mit Zuleitungen 33, 34 für Brenngas und nicht brennbares Gas und mit Kraftwerk 24, gleicht dann für das Synthesegas jener von den Fig. 1-3. Das CO₂-reiche Restgas aus der CO₂-Abscheideanlage muss für das Zumischen zum Exportgas mittels Kompressor auf den Exportgasdruck (=Synthesegasdruck) verdichtet werden.

Bezugszeichenliste:

15	1	Hochofen
	2	Sinteranlage
	3	Sauerstoffhältiges Gas
	4	Ringleitung
	5	Heißwind
20	6	Reduktionsgasofen
	7	Schlacke
	8	Roheisen
	9	Top- oder Gichtgas
	10	Staubabscheider oder Zyklon
25	11	Nasswäscher
	12	Exportgas
	13	Exportgasbehälter
	14	PSA-Anlage
	15	Kompressor
30	16	Nachkühler
	17	Druckmesser
	18	Ventil
	19	Heißfackel
	20	Restgas
35	21	Leitung für Exportgas zur Heißfackel 19
	22	nicht benötigtes Exportgas
	23	erstes Messgerät zur Heizwertmessung
	24	Kombikraftwerk

- 25 Pufferbehälter
- 26 Filter
- 27 Brenngaskompressor
- 28 Gasturbine
- 5 29 Abhitzekessel
- 30 Dampfturbine
- 31 Gebläse
- 32 Leitung für Restgas zum Hüttenwerkgasnetz bzw. zur
Heißfackel 19
- 10 33 Zuleitung für Brenngas
- 34 Zuleitung für nicht brennbares Gas
- 35 Expansionsturbine
- 36 zweites Messgerät 36 zur Heizwertmessung
- 37 Vierter Reduktionsreaktor
- 15 38 Dritter Reduktionsreaktor
- 39 Zweiter Reduktionsreaktor
- 40 Erster Reduktionsreaktor
- 41 Feinerz und Additive
- 42 Erztrocknung
- 20 43 Reduktionsgas
- 44 Abgas aus Reduktionsreaktoren 37-40
- 45 Reduktionsschacht
- 46 Stückerz, Pellets, Sinter und Additive
- 47 Nasswäscher für Abgas 44
- 25 48 Einschmelzvergaser
- 49 stückige Kohle
- 50 Kohle in Pulverform
- 51 Eisenbrikettierung
- 52 Förderanlage
- 30 53 als Festbettreaktor ausgebildeter Speicherbehälter zur
Vorwärmung und Reduktion von Eisenoxiden und/oder
Eisenbriketts
- 54 Generatorgas aus Einschmelzvergaser 48
- 55 Topgas aus Nasswäscher 66
- 35 56 drittes Messgerät zur Heizwertmessung
- 57 Topgas aus Reduktionsschacht 45
- 58 heißes Metall und Schlacke
- 59 Abscheider für Feinerz

- 60 Nasswäscher
61 Überschussgas
62 Nasswäscher
63 Gaskompressor
5 64 von CO₂ befreites Gas (Produktgas) aus PSA-Anlage 14
65 kalte Eisenbriketts
66 Nasswäscher
67 Nasswäscher nach Reduktionsschacht 45
68 Nasswäscher nach Abscheider für Feinerz 59
10 69 Überschussgas aus COREX®-Anlage
70 Gaskompressor nach Nasswäscher 68
71 Heizaggregat
72 Regelventil für Exportgas 12

Patentansprüche

1. Verfahren zur Heizwertregelung für Abgase aus Anlagen zur Roheisenherstellung mit integrierten CO₂-
- 5 Abscheideanlagen oder für Synthesegas aus Anlagen zur Synthesegasherstellung mit integrierten CO₂- Abscheideanlagen, wobei zumindest ein Teil des Abgases bzw. Synthesegases als Exportgas (12) aus der Anlage zur Roheisenherstellung bzw. zur
- 10 Synthesegasherstellung abgeführt, gegebenenfalls in einem Exportgasbehälter (13) gesammelt und nachfolgend in einer Gasturbine (28) thermisch verwertet wird, wobei das Abgas aus der Gasturbine einem Abwärmedampferzeuger (29) zur Erzeugung von Dampf
- 15 zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Exportgas (12) vor der Gasturbine (28), insbesondere gegebenenfalls vor dem Exportgasbehälter (13), in Abhängigkeit vom Heizwert des Exportgases nach der Restgaszugabe, insbesondere nach dem
- 20 Exportgasbehälter, zumindest ein Teil des Restgases (20) aus der CO₂-Abscheideanlage (14) zugemischt wird, wobei der Restgasanteil erhöht wird, wenn der Heizwert des Exportgases (12) über einen vordefinierten maximalen Heizwert steigt, und der Restgasanteil
- 25 verringert wird, wenn der Heizwert des Exportgases

(12) unter einen vordefinierten minimalen Heizwert sinkt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mit Restgas (20) gemischte Exportgas (12) vor
5 der Gasturbine (28) einen Pufferbehälter (25) durchläuft.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei Unterschreiten des
vordefinierten minimalen Heizwerts vor der Gasturbine
10 (28) zusätzlich, zum Beispiel vor und/oder nach dem Pufferbehälter (25), Brenngas (33) zugegeben wird.

4. Verfahren einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei Überschreiten des
vordefinierten maximalen Heizwerts vor der Gasturbine
15 (28) zusätzlich, zum Beispiel vor und/oder nach dem Pufferbehälter (25), nicht brennbares Gas (34) zugegeben wird.

5. Verfahren einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Falle der Roheisenherstellung
20 jener Teil des Restgases (20), der nicht dem Exportgas (12) zugemischt wird, dem Hüttenwerksgasnetz, bevorzugter Weise dem Gichtgasnetz, oder einer Heißfackel (19) zugeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Exportgas (12) zumindest eines der folgenden Abgase enthält:
- Topgas (9) aus einem Hochofen, insbesondere aus einem Sauerstoffhochofen (1) mit Topgasrückführung,
 - Abgas (61) aus einem Einschmelzvergaser (48) einer Schmelzreduktionsanlage,
 - Abgas (44, 57) aus zumindest einem Reduktionsreaktor (37-40) oder Reduktionsschacht (45) einer Schmelzreduktionsanlage,
 - Abgas (55) aus zumindest einem Festbettreaktor (53) zur Vorwärmung und/oder Reduktion von Eisenoxiden und/oder Eisenbriketts einer Schmelzreduktionsanlage,
 - Synthesegas aus einer Anlage zur Synthesegasherstellung.
7. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, umfassend zumindest
- eine Anlage zur Roheisenherstellung mit integrierter CO₂-Abscheideanlage (14) oder eine Anlage zur Synthesegasherstellung mit integrierter CO₂-Abscheideanlage,
 - eine Exportgasleitung, mit welcher ein Teil des Abgases bzw. Synthesegases als Exportgas (12) aus der Anlage zur Roheisenherstellung bzw. zur Synthesegasherstellung abgeführt werden kann,

- gegebenenfalls einem Exportgasbehälter (13), in welchem das Exportgas (12) gesammelt werden kann, sowie
- eine Gasturbine (28), in welcher das Exportgas (12) thermisch verwertet werden kann,
- einem Abwärmedampferzeuger (29), in welchem das Abgas aus der Gasturbine (28) zur Erzeugung von Dampf verwendet werden kann,

dadurch gekennzeichnet, dass die CO₂-Abscheideanlage (14) so mit der Exportgasleitung verbunden ist, dass dem Exportgas (12) vor der Gasturbine (28), insbesondere gegebenenfalls vor dem Exportgasbehälter (13) zumindest ein Teil des Restgases (20) aus der CO₂-Abscheideanlage (14) zugemischt werden kann, und dass nach der Restgaszugabe, insbesondere nach dem Exportgasbehälter (13) ein Messgerät (23) zur Heizwertmessung des Exportgases vorgesehen ist.

8. Anlage nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** gegebenenfalls nach dem Exportgasbehälter (13) und vor der Gasturbine (28) ein Pufferbehälter (25) vorgesehen ist.
9. Anlage nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor und/oder nach dem Pufferbehälter (25)

zumindest eine Zuleitung (33) für Brenngas vorgesehen ist.

10. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor und/oder nach dem

5 Pufferbehälter (25) zumindest eine Zuleitung (34) für nicht brennbares Gas vorgesehen ist.

11. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Falle der Roheisenherstellung

10 eine Leitung (32) für jenen Teil des Restgases, der nicht dem Exportgas (12) zugemischt wird, vorgesehen ist, welche in das Hüttenwerksgasnetz, bevorzugter Weise in das Gichtgasnetz, oder in eine Heißfackel (19) mündet.

12. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch**

15 **gekennzeichnet, dass** zumindest eine Leitung vorgesehen ist, mit welcher

- Topgas (9) aus einem Hochofen, insbesondere aus einem Sauerstoffhochofen (1) mit Topgasrückführung,

20 - Abgas (61) aus einem Einschmelzvergaser (48) einer Schmelzreduktionsanlage,

- Abgas (44, 57) aus zumindest einem Reduktionsreaktor (37-40) oder Reduktionsschacht (45) einer Schmelzreduktionsanlage,

- Abgas (55) aus zumindest einem Festbettreaktor (53)

zur Vorwärmung und/oder Reduktion von Eisenoxiden
und/oder Eisenbriketts einer Schmelzreduktionsanlage,
- Synthesegas aus einer Anlage zur
Synthesegasherstellung in die Exportgasleitung
geleitet werden kann.

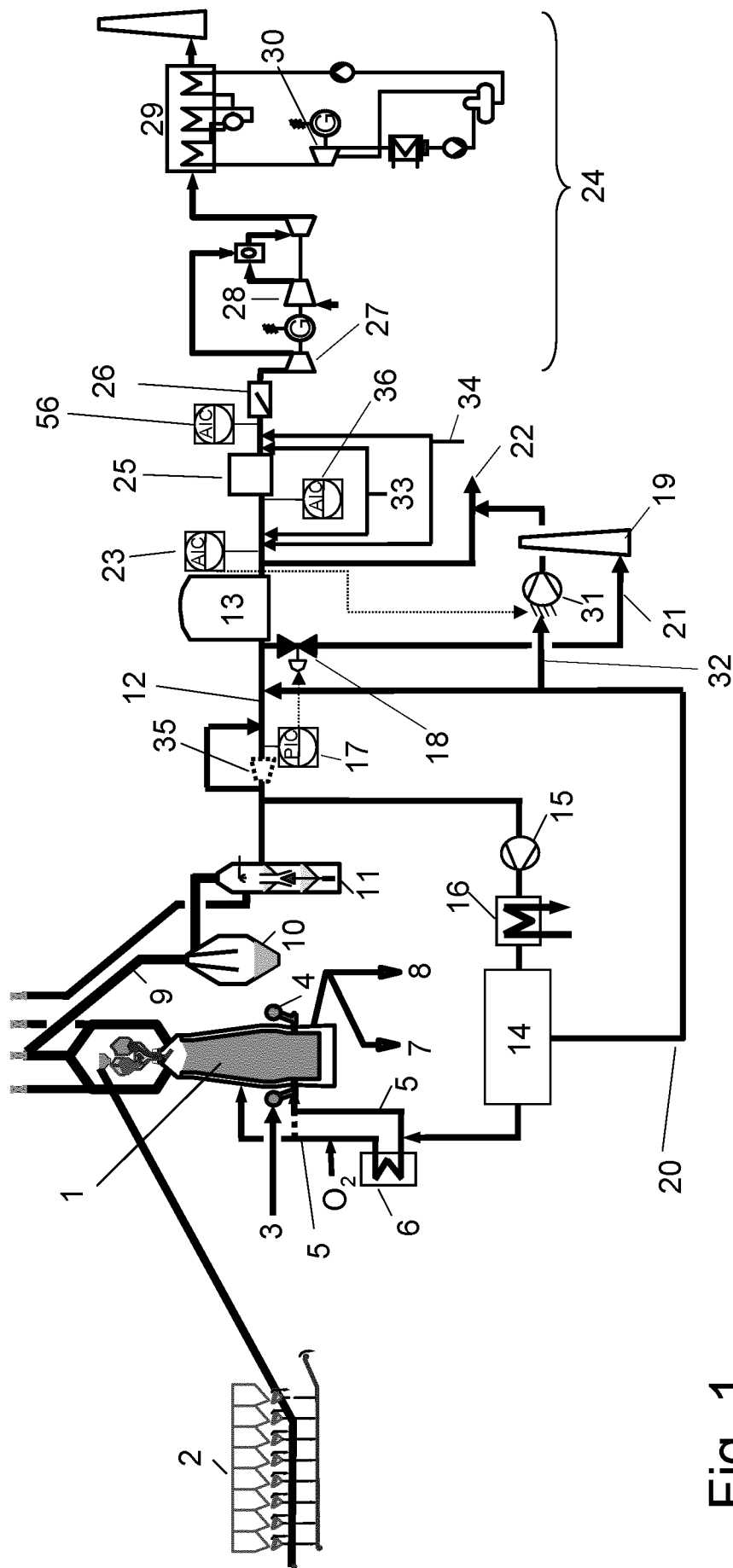


Fig. 1

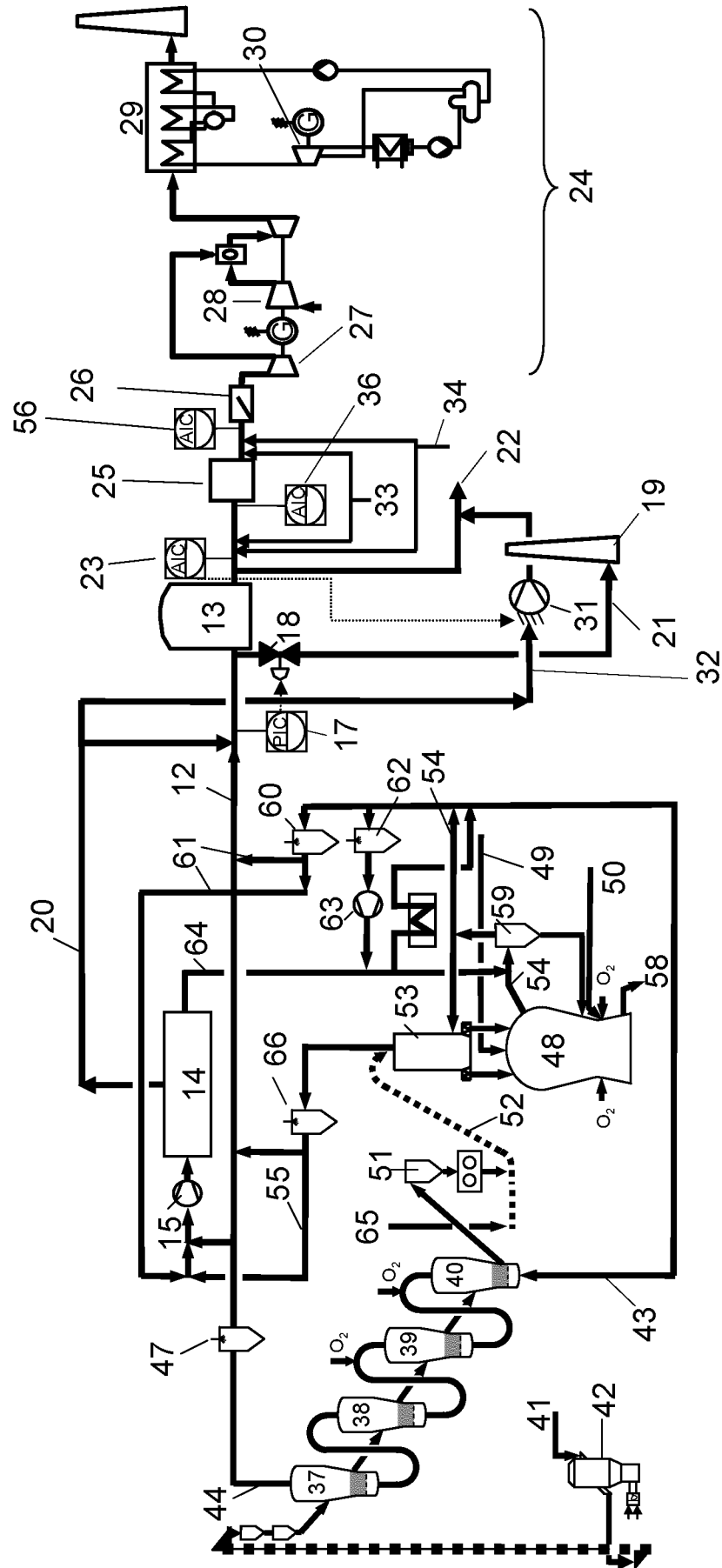


Fig. 2

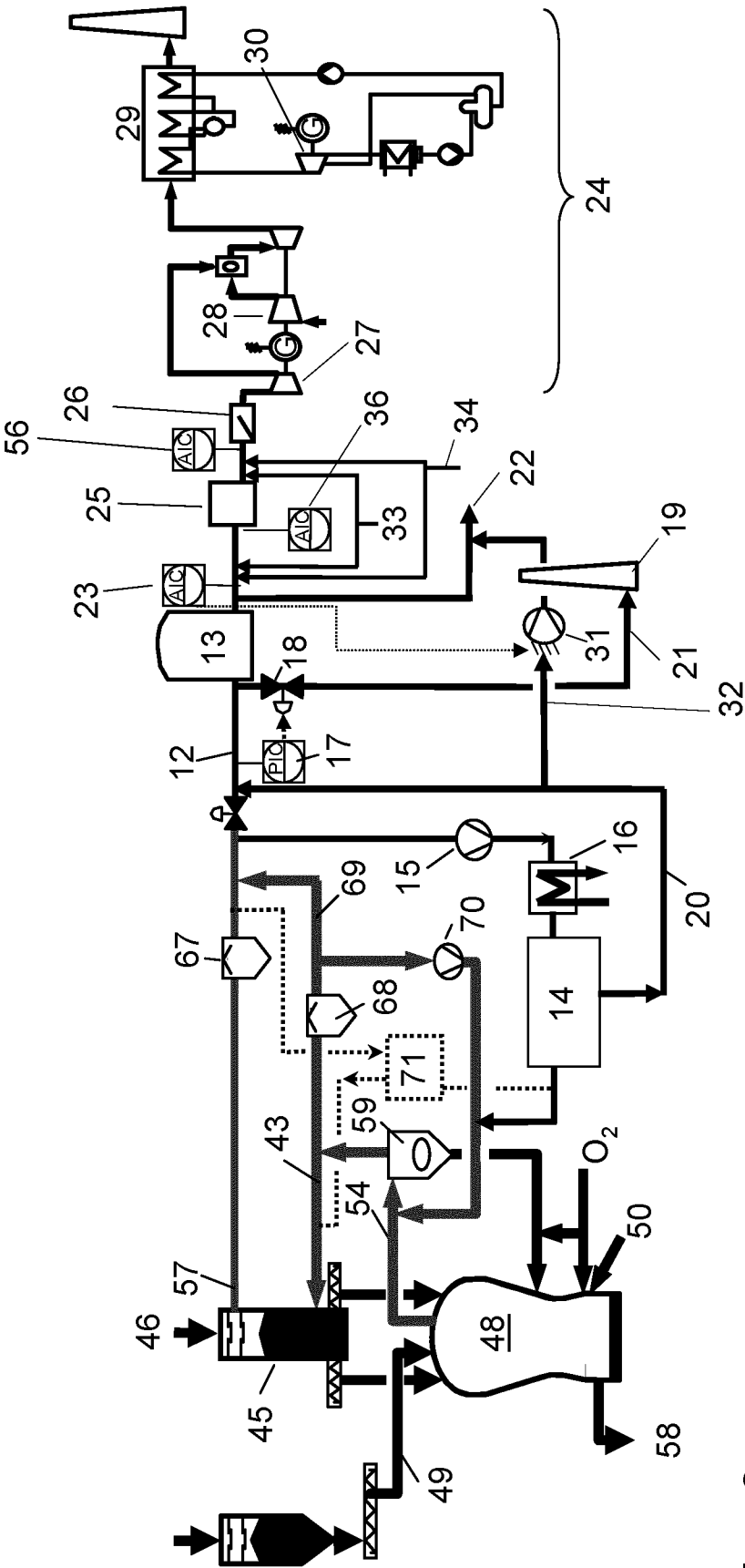


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C21B5/06 C21B7/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AT 507 525 B1 (SIEMENS VAI METALS TECH GMBH [AT]) 15 September 2010 (2010-09-15) cited in the application abstract page 8, line 11 - page 10, line 11 page 12, line 15 - line 20 figures 1,2	1-12
A	----- AT 507 823 A1 (SIEMENS VAI METALS TECH GMBH [AT]) 15 August 2010 (2010-08-15) abstract figure 1 page 12, lines 4-10	1-12
A	----- US 2006/234171 A1 (TANABE HIROSHI [JP] ET AL) 19 October 2006 (2006-10-19) figures 1-4 ----- -/-	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 2012

Date of mailing of the international search report

22/05/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gimeno-Fabra, Lluís

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/053979

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/146982 A1 (LANYI MICHAEL DENNIS [US] ET AL) 17 June 2010 (2010-06-17) abstract figures 1-3 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/053979

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
AT 507525	B1	15-09-2010	AR 073960 A1 15-12-2010
			AT 507525 A1 15-05-2010
			AU 2009306565 A1 29-04-2010
			CA 2741607 A1 29-04-2010
			CN 102203298 A 28-09-2011
			EP 2350323 A1 03-08-2011
			JP 2012506487 A 15-03-2012
			KR 20110075033 A 05-07-2011
			TW 201016857 A 01-05-2010
			US 2011283837 A1 24-11-2011
			WO 2010046211 A1 29-04-2010
AT 507823	A1	15-08-2010	AR 075174 A1 16-03-2011
			AT 507823 A1 15-08-2010
			AU 2010209883 A1 25-08-2011
			CA 2751001 A1 05-08-2010
			CN 102378818 A 14-03-2012
			EP 2384371 A1 09-11-2011
			KR 20110115595 A 21-10-2011
			TW 201035323 A 01-10-2010
			US 2012036961 A1 16-02-2012
			WO 2010086229 A1 05-08-2010
US 2006234171	A1	19-10-2006	CN 1854609 A 01-11-2006
			DE 102006008484 A1 26-10-2006
			JP 4563242 B2 13-10-2010
			JP 2006299869 A 02-11-2006
			US 2006234171 A1 19-10-2006
US 2010146982	A1	17-06-2010	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C21B5/06 C21B7/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C21B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	AT 507 525 B1 (SIEMENS VAI METALS TECH GMBH [AT]) 15. September 2010 (2010-09-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 8, Zeile 11 - Seite 10, Zeile 11 Seite 12, Zeile 15 - Zeile 20 Abbildungen 1,2	1-12
A	AT 507 823 A1 (SIEMENS VAI METALS TECH GMBH [AT]) 15. August 2010 (2010-08-15) Zusammenfassung Abbildung 1 Seite 12, Zeilen 4-10	1-12
A	US 2006/234171 A1 (TANABE HIROSHI [JP] ET AL) 19. Oktober 2006 (2006-10-19) Abbildungen 1-4	1-12
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Mai 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gimeno-Fabra, Lluís

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2010/146982 A1 (LANYI MICHAEL DENNIS [US] ET AL) 17. Juni 2010 (2010-06-17) Zusammenfassung Abbildungen 1-3 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/053979

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
AT 507525	B1	15-09-2010	AR 073960 A1 15-12-2010
			AT 507525 A1 15-05-2010
			AU 2009306565 A1 29-04-2010
			CA 2741607 A1 29-04-2010
			CN 102203298 A 28-09-2011
			EP 2350323 A1 03-08-2011
			JP 2012506487 A 15-03-2012
			KR 20110075033 A 05-07-2011
			TW 201016857 A 01-05-2010
			US 2011283837 A1 24-11-2011
			WO 2010046211 A1 29-04-2010
AT 507823	A1	15-08-2010	AR 075174 A1 16-03-2011
			AT 507823 A1 15-08-2010
			AU 2010209883 A1 25-08-2011
			CA 2751001 A1 05-08-2010
			CN 102378818 A 14-03-2012
			EP 2384371 A1 09-11-2011
			KR 20110115595 A 21-10-2011
			TW 201035323 A 01-10-2010
			US 2012036961 A1 16-02-2012
			WO 2010086229 A1 05-08-2010
US 2006234171	A1	19-10-2006	CN 1854609 A 01-11-2006
			DE 102006008484 A1 26-10-2006
			JP 4563242 B2 13-10-2010
			JP 2006299869 A 02-11-2006
			US 2006234171 A1 19-10-2006
US 2010146982	A1	17-06-2010	KEINE