

(19)



(11)

EP 2 435 772 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.07.2018 Patentblatt 2018/29

(51) Int Cl.:
F27B 3/24 ^(2006.01) **F27D 9/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10721488.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/057041

(22) Anmeldetag: **21.05.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/136403 (02.12.2010 Gazette 2010/48)

(54) VERFAHREN ZUR KUEHLUNG EINES METALLURGISCHEN OFENS

METHOD FOR COOLING A METALLURGICAL FURNACE

PROCÉDÉ DE REFROIDISSEMENT D'UN FOUR MÉTALLURGIQUE

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

(30) Priorität: **28.05.2009 AT 8332009**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.04.2012 Patentblatt 2012/14

(73) Patentinhaber: **METTOP GmbH**
8700 Leoben (AT)

(72) Erfinder:
• **FILZWIESER, Andreas**
A-8712 Proleb (AT)
• **FILZWIESER, Iris**
A-8712 Proleb (AT)

(74) Vertreter: **Bachinger-Fuchs, Eva-Maria**
Schwarz & Partner
Patentanwälte
Wipplingerstrasse 30
1010 Wien (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 672 051 EP-A1- 1 844 880
EP-A2- 0 283 622 WO-A1-2007/115827
DE-A1- 2 657 238 JP-A- H07 145 414
US-A- 2 275 515 US-A- 2 744 742
US-A- 3 294 155

- **1. November 2001 (2001-11-01), XP002592919**
Gefunden im Internet:
URL: http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0040/0901b80380040ba9.pdf?filepath=heattrans/pdfs/noreg/176-01469.pdf&fromPage=G
etDoc [gefunden am 2010-07-21]
- **VALKENBURG, VAUGHN, WILLIAMS, WILKES:**
"Thermochemistry of ionic liquid heat transfer fluids" THERMOCHIMICA ACTA, Bd. 425, Nr. ---,
15. Dezember 2004 (2004-12-15), Seiten 181-188,
XP002592920

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 435 772 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kühlung eines metallurgischen Ofens mit mindestens einem Kühlelement, welches von einem Kühlmedium durchströmt wird. Weiters betrifft die Erfindung ein Kühlkreislaufsystem für metallurgische Öfen mit mindestens einem Kühlelement mit einem Zulauf und einem Ablauf für ein Kühlmedium, einem Wärmetauscher und einer Umwälzpumpe.

[0002] In der Regel wird in Kühlelementen in metallurgischen Öfen Wasser als Kühlmedium eingesetzt. Es gibt im Stand der Technik verschiedene Ausführungen von solchen Kühlelementen, die sich hinsichtlich Geometrie und Führung des Kühlmediums unterscheiden. Die Kühlelemente können an der Wand, in der Wand oder am Abstichloch installiert werden, wobei jene in der Ofenwand die intensivste Kühlung ermöglichen.

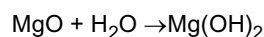
[0003] Weiterhin ist aus JP H07-145414 bekannt, die Temperatur eines Abstichlochs anhand einer Kühlung mit einem geschmolzenen Salz im Temperaturbereich von 305-320°C zu regeln.

[0004] Für diese sehr effektiven Kühlelemente in der Ofenwand gibt es generell zwei Ausführungen, nämlich solche mit Wasserfluss innerhalb und solche mit Wasserfluss außerhalb der Ofenhülle. Die Kühlelemente mit Wasserfluss innerhalb der Ofenhülle werden bevorzugt in Schwebeschmelzöfen und Elektroöfen eingesetzt, da sie einen hohen Wärmeübergang ermöglichen, ohne dass, wie bei den Kühlelementen mit Wasserfluss, außerhalb der Ofenhülle eine Vielzahl von Öffnungen in der Ofenhülle nötig ist.

[0005] Der große Nachteil bei den Kühlelementen mit Wasserfluss in der Ofenhülle ist jedoch das Kühlmedium Wasser selbst. Bei Schäden am Kühlelement bzw. bei Bruch des Kühlelements und einem damit verbundenen Wasseraustritt kann Wasser in den Ofen gelangen.

[0006] Durch die Reaktion von Wasser und schmelzflüssigem Metall und den damit verbundenen Wasserstoffreaktionen besteht hohe Explosionsgefahr (Knallgasreaktion), insbesondere wenn sich das Leck im Kühlelement und somit der Ort des Wasseraustritts unterhalb der Badlinie befindet. Diese Explosionen aufgrund der Reaktion mit Wasser können zur Zerstörung des Ofens führen.

[0007] Ferner kann Wassereintritt in den Ofen zu großen Problemen mit dem Feuerfestmaterial der Ofenausmauerung führen, wenn - wie es insbesondere in der Nichteisenmetall- und Ferrolegierungsindustrie üblich ist - MgO-hältiges Material verwendet wird. Bei Kontakt mit Wasser kommt es zur Reaktion von Periklas (MgO) zu Brucit (Mg(OH)₂), d.h. Hydratation, und einer damit verbundenen Volumszunahme von bis zu 115 %:



[0008] Diese reaktionsbedingte Volumszunahme führt zu Rissen und im Extremfall bis zu einem sandartigen Zerfall des Feuerfestmaterials. Weiters verursacht die Volumszunahme eine unkontrollierte Bewegung der Feuerfestzustellung, welche die Ofenhülle beeinträchtigen kann.

[0009] Ein weiteres großes Problem kann beim Aufheizen des Ofens auftreten. Dabei entweicht das Wasser, d.h. die Restfeuchtigkeit, aus den Feuerfeststeinen. Um die Gefahr der Hydratation der MgO-hältigen Steine zu minimieren, die bevorzugt in einem Temperaturbereich von ca. 40 bis 180 °C auftritt, wird dieser Temperaturbereich möglichst schnell durchlaufen.

[0010] Kritisch ist allerdings der Bereich in der Nähe von Kühlelementen. Die Temperatur der wassergekühlten Kühlelemente ist aufgrund der Kühlwassertemperatur deutlich geringer (<100 °C) als jene der angrenzenden Feuerfeststeine, so dass es zur Kondensation von Wasser zwischen Feuerfestmaterial und Kühlelement kommen kann. Dies wiederum führt zu Hydratation und Schädigungen in diesem Bereich.

[0011] Die Erfindung bezweckt die Vermeidung der oben genannten Nachteile und Probleme des Standes der Technik und stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Kühlung von metallurgischen Öfen bereitzustellen, bei dem die Gefahr von Wasserstoffexplosionen und Beschädigungen des Feuerfestmaterials beseitigt ist.

[0012] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, dass ein Kühlmedium, das mindestens eine ionische Flüssigkeit enthält, vorzugsweise daraus besteht, durch das Kühlelement geleitet wird.

[0013] Ionische Flüssigkeiten, welche ausschließlich Ionen enthalten, sind definitionsgemäß Salze, die bei Temperaturen unter 100 °C flüssig sind, ohne dass das Salz dabei in einem Lösungsmittel wie Wasser gelöst ist.

[0014] Ionische Flüssigkeiten enthalten als Kationen, die insbesondere auch alkyliert sein können, zum Beispiel Imidazolium, Pyridinium, Pyrrolidinium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Piperidinium, Morphinium, Ammonium oder Phosphonium, die mit einer Vielzahl unterschiedlicher Anionen, wie z.B. Sulfat-Derivaten, Phosphat-Derivaten, Halogeniden, fluorierten Anionen, beispielsweise Tetrafluorborat, Hexafluorborat, Trifluoracetat, Trifluormethansulfonat oder Hexafluorophosphat, Sulfonaten, Phosphinaten oder Tosylaten, kombiniert werden können. Auch organische Anionen, wie Imide und Amide, können ionische Flüssigkeiten bilden.

[0015] Viele Vertreter dieser Verbindungsklasse zeichnen sich bereits ohne große strukturelle Optimierung durch vergleichsweise hohe Wärmekapazitäten und Wärmespeicherdichten, sowie hohe Thermostabilitäten aus. Außerdem

besitzen ionische Flüssigkeiten einen vernachlässigbaren bzw. gar keinen Dampfdruck.

[0016] Ionische Flüssigkeiten finden als Lösungsmittel in der chemischen, sowie der Bioverfahrenstechnik, als Elektrolyte in Kondensatoren, Brennstoffzellen und Batterien oder als Thermofluiden für die Wärmespeicherung, z.B. in solarthermischen Anlagen, Verwendung.

[0017] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung eine ionische Flüssigkeit, die in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600 °C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 300 °C, flüssig ist, verwendet. Die ionische Flüssigkeit kann in jeglicher Art von Kühlelement verwendet werden, z.B. in üblichen Kupferkühlelementen.

[0018] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die ionische Flüssigkeit ausgewählt aus Verbindungen, die Phosphor, Bor, Silicium und/oder Metalle enthalten. Als Beispiel für eine solche ionische Flüssigkeit kann Triethylmethylphosphoniumdibutylphosphat genannt werden.

[0019] Diese bevorzugten ionischen Flüssigkeiten haben den Vorteil, dass sie bei der thermischen Zersetzung (an Luft) nicht flüchtige, feste Oxide bilden. Dadurch ist die ionische Flüssigkeit nicht nur unter ihrem Zersetzungspunkt nicht brennbar, sondern sie ist auch darüber schwer entflammbar oder gar gänzlich unbrennbar.

[0020] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass die Kühlwirkung durch die als (Bestandteil des) Kühlmedium(s) verwendete ionische Flüssigkeit gut eingestellt werden kann. So können beispielsweise am Abstieg des Ofens durch eine geringere Kühlung höhere Temperaturen realisiert werden. Daraus folgen z.B. bei der Kupferherstellung ein geringerer SO₂-Dampfdruck im Blisterkupfer und somit auch eine Verminderung der Gasentwicklung.

[0021] Des Weiteren ist das erfindungsgemäße Verfahren beim Aufheizen des Ofens vorteilhaft. Da ionische Flüssigkeiten auch auf Temperaturen >100 °C erwärmt werden können, ist es somit möglich, die Temperatur der Kühlelemente schon beim Aufheizen des Ofens entsprechend hoch einzustellen. Dadurch tritt keine Wasserkondensation im Bereich zwischen Feuerfeststeinen und Kühlelement auf, und die damit verbundene Hydratation und Schädigungen der Ofenauskleidung können vermieden werden.

[0022] Vorzugsweise wird das Kühlmedium in einem geschlossenen Kühlkreislauf geführt. Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens wird der Kühlkreislauf mit einer Dampferzeugung gekoppelt. Hierfür wird das Kühlmedium zur Wärmeabfuhr zweckmäßigerweise durch einen Wärmetauscher geleitet.

[0023] Die Erfindung betrifft weiters ein Kühlkreislaufsystem für metallurgische Öfen mit mindestens einem Kühlelement mit einem Zulauf und einem Ablauf für ein Kühlmedium, einem Wärmetauscher und einer Umwälzpumpe, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es einen Kühlmediumsammelbehälter mit einer ionischen Flüssigkeit umfasst.

[0024] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit zur Kühlung von metallurgischen Öfen, wobei die ionische Flüssigkeit vorzugsweise ausgewählt ist, aus Verbindungen, die Phosphor, Bor, Silicium und/oder Metalle enthalten.

[0025] Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels und der Zeichnung näher erläutert, wobei Fig. 1 ein Kühlkreislaufsystem gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in schematischer Darstellung veranschaulicht.

Beispiel:

[0026] In einem metallurgischen Ofen in Labormaßstab wurden 10 kg Kupfer aufgeschmolzen. Die Temperatur des Kupferschmelzbades betrug etwa 1150 °C. Um den Schadensfall und einen Austritt des Kühlmediums aus einem defekten Kühlelement zu simulieren, wurde ein Stahlröhrchen in das Schmelzbad eingebracht und eine ionische Flüssigkeit mit Hilfe einer Schlauchpumpe unter Bad eingebracht. Als ionische Flüssigkeit wurden 21 Triethylmethylphosphoniumdibutylphosphat eingesetzt. Die Durchflusssgeschwindigkeit der ionischen Flüssigkeit betrug 200 ml/min.

[0027] Im Gegensatz zu den heftigen Reaktionen, d.h. Explosionen und Auswurf des Schmelzgutes, die bei Einsatz von Wasser zu erwarten gewesen wären, traten mit der ionischen Flüssigkeit, abgesehen von einem seltenen, leichten Spritzen des flüssigen Kupfers, keine Badbewegungen, insbesondere keine Explosionen, auf.

[0028] In Fig. 1 ist ein erfindungsgemäßes geschlossenes Kühlkreislaufsystem dargestellt. Das Kühlmedium, das mindestens eine ionische Flüssigkeit enthält, tritt über den Zulauf 2 mit der Temperatur T₁, z.B. Raumtemperatur bis etwa 500 °C, in das Kühlelement 1 ein und durchströmt die im Kühlelement 1 angeordneten Kühlkanäle, bis es über den Ablauf 3 mit erhöhter Temperatur T₂ (T₂ = T₁ + ΔT; z.B. ΔT = 0 bis 600 °C) wieder aus dem Kühlelement 1 austritt. In einem Wärmetauscher 4 wird das Kühlmedium wieder auf die für die entsprechende Kühlanwendung im Kühlelement 1 erwünschte Temperatur T₁ abgekühlt, wobei die abgegebene Wärmemenge ΔT z.B. zur Dampferzeugung genutzt werden kann. Für die Kreislaufführung des Kühlmediums ist nach dem Wärmetauscher 4 eine Pumpe 5 angeordnet. Im Kühlkreislauf ist außerdem ein Sammelbehälter 6 vorgesehen, z.B. zwischen dem Wärmetauscher 4 und der Pumpe 5, in dem das die ionische Flüssigkeit enthaltende Kühlmedium gesammelt wird und aus dem bei Bedarf Kühlmedium entnommen oder zu dem Kühlmedium hinzugefügt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Kühlung eines metallurgischen Ofens mit mindestens einem Kühlelement, welches von einem Kühlmedium durchströmt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Kühlmedium, das mindestens eine ionische Flüssigkeit enthält, durch das Kühlelement geleitet wird, wobei die ionische Flüssigkeit ein Salz ist, das bei Temperaturen unter 100 °C flüssig ist, ohne dass es dabei in einem Lösungsmittel wie Wasser gelöst ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kühlmedium aus einer ionischen Flüssigkeit besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine ionische Flüssigkeit, die in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600 °C flüssig ist, verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine ionische Flüssigkeit, die in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 300 °C, flüssig ist, verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ionische Flüssigkeit ausgewählt ist aus Verbindungen, die Phosphor, Bor, Silicium und/oder Metalle enthalten.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kühlmedium in einem geschlossenen Kühlkreislauf geführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kühlmedium zur Wärmeabfuhr durch einen Wärmetauscher geleitet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wärmetauscher zur Dampferzeugung genutzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zur Kühlung eines metallurgischen Ofens zur Herstellung von Kupfer oder Ferrolegierungen eingesetzt wird.
10. Kühlkreislaufsystem für metallurgische Öfen mit mindestens einem Kühlelement (1) mit einem Zulauf (2) und einem Ablauf (3) für ein Kühlmedium, einem Wärmetauscher (4) und einer Umwälzpumpe (5), **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Kühlmediumsammelbehälter (6) mit einer ionischen Flüssigkeit umfasst, wobei die ionische Flüssigkeit ein Salz ist, das bei Temperaturen unter 100 °C flüssig ist, ohne dass es dabei in einem Lösungsmittel wie Wasser gelöst ist.
11. Verwendung einer ionischen Flüssigkeit zur Kühlung von metallurgischen Öfen, wobei die ionische Flüssigkeit ein Salz ist, das bei Temperaturen unter 100 °C flüssig ist, ohne dass es dabei in einem Lösungsmittel wie Wasser gelöst ist.
12. Verwendung gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ionische Flüssigkeit ausgewählt ist aus Verbindungen, die Phosphor, Bor, Silicium und/oder Metalle enthalten.

Claims

1. A method for cooling a metallurgical furnace having at least one cooling element which is flown through by a cooling medium, **characterized in that** a cooling medium that contains at least one ionic liquid, is carried through the cooling element, wherein the ionic liquid is a salt, which is liquid at temperatures below 100 °C, without being dissolved in a solvent like water.
2. A method according to claim 1, **characterized in that** the cooling medium consists of an ionic liquid.
3. A method according to claim 1 or 2, **characterized in that** a ionic liquid is used, which is liquid in a temperature range between room temperature and 600 °C.
4. A method according to claim 3, **characterized in that** an ionic liquid is used, which is liquid in a temperature range

between room temperature and 300 °C.

- 5 5. A method according to claim 1 to 4, **characterized in that** the ionic liquid is selected from compounds containing phosphorus, boron, silicon and/or metals.
- 10 6. A method according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the cooling medium is carried in a closed cooling circuit.
7. A method according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** the cooling medium is guided through a heat exchanger in order to discharge heat.
- 15 8. A method according to claim 7, **characterized in that** the heat exchanger is used for generating steam.
9. A method according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** it is used for cooling a metallurgical furnace for the production of copper or ferro alloys.
- 20 10. A cooling circuit system for metallurgical furnaces, comprising at least one cooling element (1) with a feed (2) and a discharge (3) for a cooling medium, a heat exchanger (4) and a recirculation pump (5), **characterized in that** it comprises a cooling medium reservoir (6) with an ionic liquid, wherein the ionic liquid is a salt, which is liquid at temperatures below 100 °C, without being dissolved in a solvent like water.
11. The use of a ionic liquid for cooling metallurgical furnaces, wherein the ionic liquid is a salt, which is liquid at temperatures below 100 °C, without being dissolved in a solvent like water.
- 25 12. The use according to claim 11, **characterized in that** the ionic liquid is selected from compounds containing phosphorus, boron, silicon and/or metals.

Revendications

- 30 1. Procédé pour le refroidissement d'un four métallurgique avec au moins un élément de refroidissement qui est traversé par l'écoulement d'un milieu de refroidissement, **caractérisé en ce qu'un** milieu de refroidissement, qui contient au moins un liquide ionique, qui est mené à travers l'élément de refroidissement, et le liquide ionique est un sel qui est liquide à des températures au-dessous de 100° C, sans être ici dissous dans un agent de solution comme de l'eau.
- 35 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le milieu de refroidissement est constitué par un liquide ionique.
- 40 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'on utilise un liquide ionique qui est liquide dans une plage de température entre la température ambiante et 600° C.
- 45 4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** l'on utilise un liquide ionique qui est liquide dans une plage de température entre la température ambiante et 300° C.
- 50 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le liquide ionique est sélectionné parmi des composés qui contiennent du phosphore, bore, silicium et/ou des métaux.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le milieu de refroidissement est guidé dans un circuit de refroidissement fermé.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le milieu de refroidissement est guidé à travers un échangeur de chaleur dans le but de dissiper la chaleur.
- 55 8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'échangeur de chaleur est utilisé pour la production de vapeur.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** est employé pour le refroidissement d'un four

EP 2 435 772 B1

métallurgique destiné à la production de cuivre ou d'alliage ferreux.

- 5 **10.** Système un circuit de refroidissement pour four métallurgique comprenant au moins un élément de refroidissement (1) avec une entrée (2) et une sortie (3) pour un milieu de refroidissement, un échangeur de chaleur (4) et une pompe de recirculation (5), **caractérisé en ce qu'il** inclut un récipient collecteur (6) pour le milieu de refroidissement avec un liquide ionique, où le liquide ionique est un sel, qui est liquide à des températures au-dessous de 100° C, sans être ici dissous dans un agent de solution comme de l'eau.
- 10 **11.** Utilisation d'un liquide ionique pour le refroidissement de four métallurgique, dans laquelle le liquide ionique est un sel, qui est liquide à des températures au-dessous de 100° C, sans être ici dissous dans un agent de solution comme de l'eau.
- 15 **12.** Utilisation selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** le liquide ionique est sélectionné parmi des composés qui contiennent du phosphore, bore, silicium et/ou des métaux.

20

25

30

35

40

45

50

55

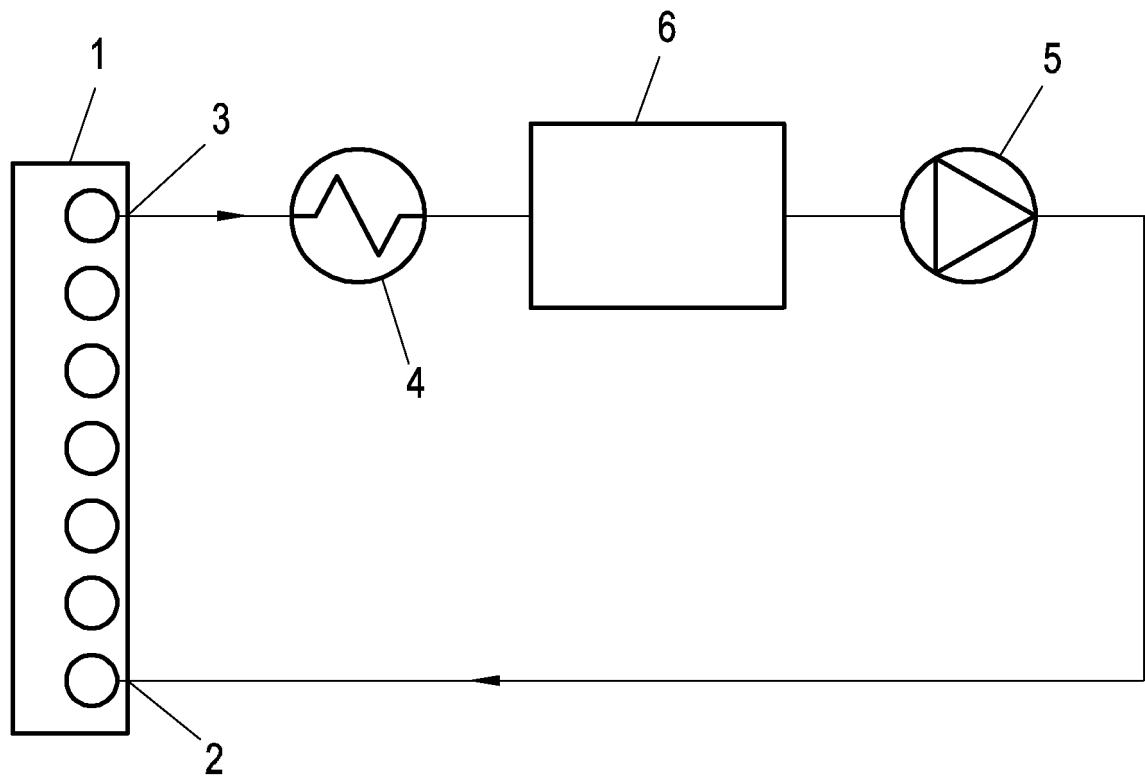


Fig. 1

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

- JP H07145414 B [0003]