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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. August 2006 (03.08.2006)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/079132 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C03B 5/00 (2006.01) *C22B 5/10* (2006.01)
C03B 5/12 (2006.01) *C22B 7/04* (2006.01)
C22B 5/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2006/000028

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Januar 2006 (19.01.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
GM 45/2005 27. Januar 2005 (27.01.2005) AT

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **TRIBOVENT VERFAHRENSENTWICKLUNG GMBH** [AT/AT]; Brunnenfelderstrasse 59, A-6700 Lorüns (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **EDLINGER, Alfred** [AT/AT]; Dälmaweg 13, A-6780 Bartholomäberg (AT).

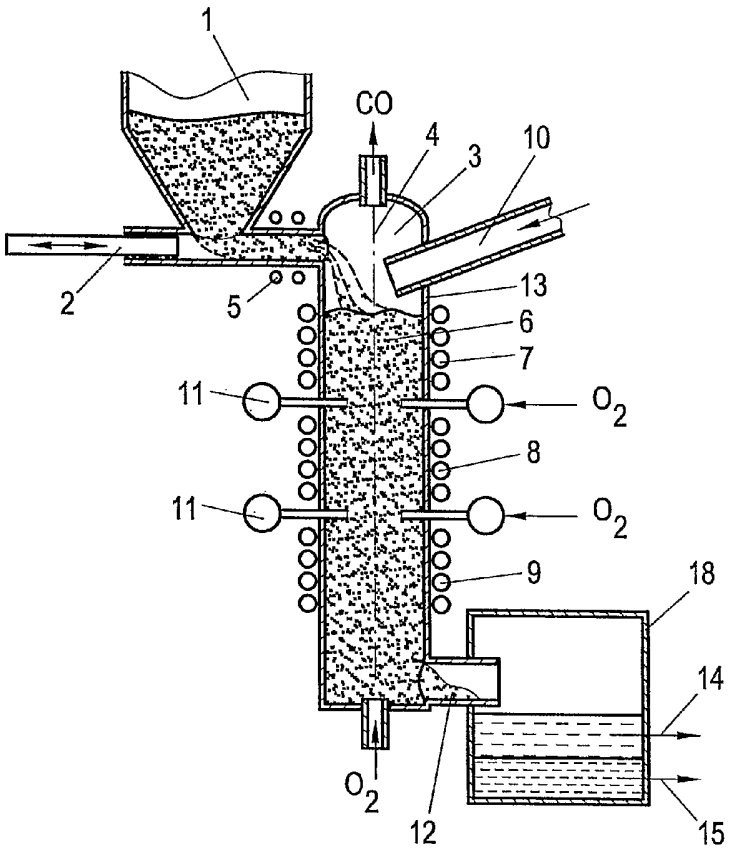
(74) Anwalt: **HAFFNER, Thomas, M.**; Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REDUCING METAL OXIDE SLAGS OR GLASSES AND/OR FOR DEGASSING MINERAL MELTS AND DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM REDUZIEREN VON METALLOXIDHALTIGEN SCHLACKEN BZW. GLÄSERN UND/ODER ENTGASEN VON MINERALISCHEN SCHMELZEN SOWIE VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DIESES VERFAHRENS



(57) Abstract: The invention relates to a for method for reducing metal oxide slags or glasses and/or for degassing mineral melts. Said method is characterized by feeding solid particles and/or melts to an at least partially inductively heated bed or a column comprising lumpy coke and by collecting the reduced and/or degassed melt running out from said bed or column. The invention also relates to a device for reducing metal oxide slags or glasses and/or for degassing mineral melts and comprising a supply opening (1) for solid or molten material and a tap hole (12) for the treated melt. The inventive device is characterized by a tubular or channel-type housing (3) for receiving lumpy coke (6) and a heating device which surrounds the housing (3) and comprises at least one induction coil (7, 8, 9)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/079132 A1

FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zum Reduzieren von metalloxidischen Schlacken bzw. Gläsern und/oder Entgasen von mineralischen Schmelzen werden feste Partikel und/oder Schmelzen auf ein zumindest teilweise induktiv erhitztes Bett oder eine Säule mit stückigem Koks aufgegeben und die ablaufende reduzierte und/oder entgaste Schmelze wird gesammelt. Die Vorrichtung zum Reduzieren von metalloxidischen Schlacken bzw. Gläsern und/oder Entgasen von mineralischen Schmelzen mit einer Aufgabeöffnung (1) für festes oder schmelzflüssiges Material und einer Abstichöffnung (12) für die behandelte Schmelze ist gekennzeichnet durch ein röhr- oder rinnenförmiges Gehäuse (3) für die Aufnahme von stückigem Koks (6), und eine das Gehäuse (3) umgebende, wenigstens eine Induktionsspule (7, 8, 9) enthaltende Heizeinrichtung.

Verfahren zum Reduzieren von metalloxidhaltigen Schlacken bzw. Gläsern und/oder Entgasen von mineralischen Schmelzen sowie Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Reduzieren von metalloxidhaltigen Schlacken bzw. Gläsern und/oder Entgasen von mineralischen Schmelzen sowie auf eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens mit einer Aufgabeöffnung für festes oder schmelzflüssiges Material und einer Abstichöffnung für die behandelte Schmelze.

Stäube und Schlacken, insbesondere Müllschlacken, Stahlschlacken sowie Schlacken aus der Nichteisenmetallurgie und anorganischen Technologie, enthalten eine Reihe von Metalloxiden, wobei im Fall von Stahlschlacken erhebliche Mengen an Schwermetalloxiden in der Schlacke vorliegen. Zur Reduktion derartiger unerwünschter Metalloxide, und insbesondere von Chromoxiden, Vanadin, Molybden, Wolfram, Kobalt, Mangan, Blei und Zinkoxid, wurde bereits vorgeschlagen flüssige Schmelze auf ein entsprechendes reduzierendes Metallbad, und insbesondere ein Eisenbad, welches freien Kohlenstoff als Reduktionsmittel enthält, aufzubringen, wobei die reduzierten Metalle in den Metallregulus übergehen. Für die wirtschaftliche Durchführung eines derartigen Verfahrens ist es aber zumeist erforderlich die Ausgangsmaterialien unmittelbar als Schmelzen einzusetzen, um die fühlbare Wärme der Schmelze nützen zu können. Des weiteren befindet sich bei allen derartigen Redoxreaktionen die Schlacke mit Metallbad im Gleichgewicht und auf Grund der Gleichgewichtsbedingungen lassen sich Schwermetalloxide nie in einer Weise vollständig reduzieren, bei welcher die in der Schlacke verbleibenden Oxide unter der analytischen Nachweisgrenze wären. Dies gilt insbesondere für Chromoxid, welche in der reduzierten Schlacke in Mengen von zumeist über 1000 ppm verbleiben.

Gläser, und insbesondere Glasschmelzen, können nur dann farblos hergestellt werden, wenn aus derartigen Glasschmelzen auch überaus geringe Spuren von Schwermetalloxiden quantitativ entfernt werden, da die Metalloxide dem Glas entsprechende Farben verleihen. Bei der Aufarbeitung von Glas bzw. Glasschmelzen ist weiters in aller Regel ein Läutern erforderlich, um feinste Gasblasen, wie sie auch bei Reduktionsprozessen zur Elimination von Metalloxiden entstehen, sicher zu entfernen. Dies gelingt nur bei entsprechend hohen Temperaturen und entsprechend niedrig viskosen Schmelzen sowie bei relativ niedrigen Badspiegeln, welche einen Austritt der Gase noch ermöglichen.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit welchem in besonders einfacher und wirtschaftlicher Weise nicht nur Festsubstanzen sondern auch Schmelzen weitestgehend quantitativ von Schwermetalloxiden befreit werden können, und insbesondere eine Reihe von Schwermetalloxiden bis unter die Nachweisgrenzen eliminiert werden können, wobei gleichzeitig sichergestellt werden soll, dass die aufgegebenen oder im Zuge des Verfahrens gebildeten Schmelze vollständig entgast bzw. geläutert werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen darin, dass feste Partikel und/oder Schmelzen auf ein zumindest teilweise induktiv erhitztes Bett oder eine Säule mit stückigem Koks aufgegeben werden und die ablaufende reduzierte und/oder entgaste Schmelze gesammelt wird. Da eine Säule oder ein Bett mit stückigen Kohlenstoffträgern zumindest teilweise induktiv erhitzt wird, lassen sich mit Koks wesentlich höhere Temperaturen erzielen als dies bei Verbrennung von Kohlenstoffträgern der Fall wäre. Weiters zeichnet sich eine derartige glühende Säule bzw. ein derartiges glühendes Koksbett durch ein wesentliches höheres Redoxpotential aus, da der Kohlenstoff ja nicht mit Verbrennungsprodukten, und insbesondere CO und CO_2, im

entsprechenden thermischen Gleichgewicht steht. Wenn auf eine derartige Säule oder ein derartiges Bett mit hoch erhitzten stückigen Koks feste Partikel aufgegeben werden, wird unmittelbar ein entsprechender Schmelzvorgang eintreten, bei welchem gleichzeitig die gewünschte Reduktion von Metalloxiden erfolgt. Analoges gilt naturgemäß auch für die Aufgabe von bereits geschmolzenem Material, wobei der Umstand, dass die in situ gebildete Schmelze oder die aufgegebene Schmelze durch Umhüllung des stückigen Kokses in relativ dünnen Schichten mit dem glühenden Koks in Kontakt tritt, gleichzeitig Reaktionen ermöglicht, wie sie nur bei Dünnschichtreaktoren beobachtet werden. Dies gilt insbesondere für ein rasches und sicheres Entgasen bzw. Läutern von Schmelzen, wie dies beim Einsatz von Glasschmelzen besonders wünschenswert ist.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist somit die Verwendung von hocherhitztem, glühenden, stückigen Koks, dessen Erwärmung zumindest teilweise induktiv erfolgt. Wenn, wie es einer bevorzugten Verfahrensweise entspricht, in ein derartiges induktiv erhitztes Bett oder eine derartige induktiv erhitzte Säule mit Koks Gase eingeblasen werden, kann das Redoxpotential des Bettes in weiten Grenzen geregelt werden. Einblasen von sauerstoffhältigen Gasen führt zu einer teilweisen Verbrennung der glühenden Kohlenstoffträger und damit zur Bildung von CO und CO_2, wodurch das Redoxpotential entsprechend abgestumpft wird und eine Verfahrensführung möglich wird, bei welcher nur edlere Metalle aus ihren Metalloxiden reduziert werden, wohingegen unedlere Metalle in der Schmelze verbleiben. Gleichzeitig kann mit einer derartigen Gaszufuhr neben einer Einstellung des Redoxpotentials auch eine Temperaturveränderung erzielt werden, um auf diese Weise in entsprechenden Bereichen der Säule oder des Bettes volatillisierende Stoffe wiederum zu kondensieren. Die Temperatur des Bettes kann in besonders einfacher Weise durch Veränderung der aufgenommenen elektrischen Leistung bei der induktiven Erhitzung geregelt werden, sodass mit ei-

nem einfachen und relativ klein bauenden Reaktor eine vollständige Verfahrenskontrolle möglich wird, mit welcher einer Unzahl von verschiedenen Parametern Rechnung getragen werden kann. Bei entsprechend hohen Temperaturen gelingt es in besonders einfacher Weise Chrom und Vanadin zu reduzieren, wobei auf Grund der glühenden Kohlenstoffträger gegebenenfalls gebildete Carbide in den durch Reduktion ausgebildeten Metallregulus und damit in die Metallschmelze gehen. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass bei der Reduktion über einer glühenden Kokssäule, deren Temperatur durch induktive Erhitzung eingestellt wurde, sowohl Chrom als auch Vanadium in Mengen aus den mineralischen Schmelzen reduziert werden könnten, bei welchen sie in der mineralischen Schmelze nur mehr unterhalb der Nachweisgrenze vorliegen. Bei durch Reduktion gebildetem Kohlenmonoxid kann am Kopf der Säule eine Nachverbrennung vorgenommen werden, welche gleichzeitig dazu führt, dass gegebenenfalls gebildetes Zink in dem durch CO-Verbrennung ausgebildeten CO/CO_2-Gleichgewicht zu Zinkoxid oxidiert wird, wodurch unmittelbar ein wirtschaftlich leichter verwertbares Produkt gebildet wird. Wenn Zn-Dampf mit CO bei Temperaturen über dem Kondensationspunkt des Zn abgezogen wird, kann Zn bei einer Vorwärmung des Koks in einem Bunker oberhalb der Aufgabeschurre aus dem Bunker als ablaufende Schmelze abgezogen werden.

Zur Abstumpfung des Redoxpotentials kann, wie es einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht, bevorzugt so vorgegangen werden, dass sauerstoffhaltige Gase eingeblasen werden. Alternativ können naturgemäße Inertgase, CO_2 und/oder H_2O-Dampf und/oder C_xH_y-Dampf eingestoßen werden, wenn in erster Linie die Temperatur des Bettes bzw. der Säule beeinflusst werden soll. Glaspartikel oder Glasschmelze können unmittelbar bevorzugt auf den glühenden Koks aufgegeben werden, wodurch im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens bei entsprechend höheren Temperaturen auf Grund der relativ dünnen Schicht ein rasches Entgasen bzw. Läutern der Glasschmelzen erzielt wird. Insge-

samt lassen sich mit einem induktiv erhitzten Bett bzw. einer Säule mit stückigen Kohlenstoffträgern ohne weiteres Temperaturen von 2000° C und darüber erzielen, da eine Kühlwirkung durch thermische Dissoziation der Oxidationsprodukte vermieden wird. Der Einsatz von stückigem Material dient hierbei in erster Linie dazu, die gewünschte Permeabilität für Gas und flüssige Schmelzen sicherzustellen.

Eine weitere besonders vorteilhafte Beeinflussung der Temperatur des Koksbettes bzw. der Kokssäule kann dadurch erfolgen, dass die Frequenz des Induktionsstromes mit zunehmender Menge an geschmolzenem und reduziertem schmelzflüssigen Material im Bereich der Wirksamkeit der Induktionsspulen erniedrigt wird. Auf diese Weise wird dem Umstand Rechnung getragen, dass die Schlackenschmelzen dissoziieren bzw. bei Reduktion zu einem Metallbad eine zunehmend höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen und damit mit abnehmender Frequenz thermisch koppeln. Ausgehend von beispielsweise 50 kHz kann bei dissoziierender Schlacke die Frequenz auf etwa 20 kHz und im Bereich eines Metallbades auf unter 10 kHz abgesenkt werden, um die Verlustleistung bzw. Schmelzwärme aufrecht zu erhalten.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Reduzieren von Metalloxiden und/oder Entgasen von Schmelzen ist mit einer Aufgabeöffnung für festes oder schmelzflüssiges Material und einer Abstichöffnung für die behandelte Schmelze ausgestattet. Erfindungsgemäß ist eine derartige Vorrichtung im Wesentlichen gekennzeichnet durch ein rohr- oder rinnenförmiges Gehäuse für die Aufnahme von Koks und eine das Gehäuse umgebende, wenigstens eine Induktionsspule enthaltende Heizeinrichtung. Zur Einstellung des Redoxpotentials bzw. zur bereichsweisen Kühlung ist die Ausbildung bevorzugt so getroffen, dass an das Gehäuse Rohrleitungen für die Zufuhr von Gasen angeschlossen sind. In besonders einfacher Weise kann die Ausbildung so getroffen sein, dass das rohrförmige Gehäuse aus elektrisch isolierendem Material, wie z.B. Al_2O_3

oder von wenigstens einer elektrisch isolierenden Folie gebildet ist und von einer gekühlten Induktionsspule umgriffen ist. Eine derartige elektrisch isolierende Folie kann beispielsweise von hochtemperaturbeständigen Papierfolien gebildet werden, wobei zu Beginn der mechanische Halt durch die in der Regel wassergekühlte Induktionsspule erzielt wird. Bei der Aufgabe von schmelzflüssigem Material oder bei der Ausbildung von Schmelzen wird die elektrisch isolierende Folie rasch mit einem Schlacken- oder Schmelzenpelz überzogen, da ja die Induktionsspule entsprechend gekühlt ist, wodurch die mechanische Stabilität der Säule wesentlich verbessert wird und gleichzeitig Probleme mit Feuerfestmaterial zur Gänze eliminiert werden.

Der stückige Koks kann vor der Aufgabe in das rohrförmige Gehäuse bereits vorerwärmt sein und bei entsprechend hohem Verbrauch auch kontinuierlich nachbeschickt werden. Mit Vorteil ist die Ausbildung hierbei so getroffen, dass an das rohrförmige Gehäuse eine Aufgabeschurrre für stückigen Koks mündet.

Um die Temperatur des Bettes bzw. der Säule Abschnittsweise in einfacher Weise verändern zu können, ist die Ausbildung mit Vorteil so getroffen, dass die Induktionsspule in Achsrichtung des rohrförmigen Gehäuses in mehrere Abschnitte unterteilt ausgebildet ist, wobei bevorzugt für axial aufeinanderfolgende Abschnitte des rohrförmigen Gehäuses gesonderte Temperaturmesseinrichtungen und/oder Messeinrichtungen für die elektrische Leistungsaufnahme vorgesehen sind und dass die Temperatur in gesonderten Abschnitten durch Einstellung der elektrischen Leistung und/oder der einzublasenden Gase und/oder Gasvolumina regelbar ist.

Um beim Einbringen von Schmelzen gebildete heiße Verbrennungsgase und insbesondere die fühlbare Wärme von CO zur Vorwärmung des Koks zu nutzen und ggf. gebildete gasförmige Metalldämpfe zu kondensieren, ist mit Vorteil eine Vorwärme-

zone ausgebildet. Zu diesem Zweck ist die Ausbildung mit Vorteil so getroffen, dass im Inneren des rohrförmigen Gehäuses ein in das Koksbett bzw. die Kokssäule eintauchendes, von Koks umgebenes Rohr angeordnet ist, welches mit der Aufgabe der festen Partikel oder Schmelzen der Schlacken oder Gläser verbunden ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen der erfindungsgemäßen Vorrichtung näher erläutert. In dieser zeigt Fig.1 eine Ausbildung eines Reaktors mit einer Kokssäule, Fig.2 eine abgewandelte Ausbildung des Reaktors als Rinne mit einem erhitzten Koksbett und Fig.3 einen weiteren modifizierten Reaktor in einem Schnitt entsprechend der Fig.1.

In Fig.1 ist mit 1 ein Aufgabebunker für Koks bezeichnet, aus welchem über einen Dosierstößel 2 Koks in einen Reaktor 3 ausgestoßen wird, dessen Achse mit 4 bezeichnet ist. An der Einstoßstelle bzw. im Bereich der Aufgabeschurre sind Induktionsspulen 5 ersichtlich, über welche der Koks vorgewärmt wird. In diesem Bereich kann Koks aber auch vergasend durch Verbrennen mit Sauerstoff vorgewärmt werden. Die Koksbettschüttung 6 wird über Induktionsspulen 7,8 bzw. 9 erwärmt, wobei die Vorschlacke bzw. Schlackenschmelze über den Aufgabekanal 10 aufgegeben wird. Über diesen Kanal 10 kann naturgemäß entsprechend stückiges Material bei entsprechend hoher Erhitzung des Koksbettes aufgegeben werden, welches in der Folge im Koksbett bzw. innerhalb der Schüttung geschmolzen wird. Bei Aufgabe von Vorschlackenschmelzen, wie sie beispielsweise aus beliebigen Prozessen anfallen können, bei welchen schmelzflüssige Schlacken anfallen, entspricht die Temperatur der Kokssäule im Wesentlichen der Temperatur der Schlackenschmelze. Über Ringkanäle 11 können Gase, und insbesondere Sauerstoff, eingestoßen werden, wodurch zum einen das Redoxpotential verändert werden kann und zum anderen die Temperatur beeinflusst werden kann. Über die axiale Länge, d.h. in Längsrichtung der Achse 4 des Reaktors, kann somit

sowohl eine Redoxgradient als auch ein Temperaturgradient eingestellt werden, sodass sichergestellt werden kann, dass im Bereich des Schlackenabstiches 12 ein Eisenoxid- und Schwermetalloxidfreier Schlacken- und Metallabstich gelingt, sodass auch an dieser Stelle Feuerfestprobleme nicht mehr auftreten. Die Wand 13 des Gehäuses des Reaktors 3 kann von einfachen Feuerfestfolien gebildet sein, welchem im Zuge des Aufschmelzens bzw. Herabfließens der Schmelze mit Schmelze benetzt werden und einen entsprechenden Schlacken- bzw. Schmelzenpelz ausbilden. Die Spulen 7,8 und 9 sind als wassergekühlte Kupferleiter ausgebildet und stellen eine entsprechende Kühlung der Wand und damit die Ausbildung des Schlacken- bzw. Schmelzepelzbelages sicher. Das über die Abstichöffnung 12 abgezogene Material gelangt in einen Vorherd 18, in welchem die Schlacke vom Metall durch Sedimentation getrennt werden kann, wobei der Schlackenabstich mit 14 und der Metallabstich mit 15 bezeichnet ist.

Prinzipiell kann die Achse 4 des Reaktors vertikal gerichtet sein, sodass eine Reaktorsäule bzw. eine glühende Kokssäule ausgebildet wird. Wie bei der Darstellung in Fig.2 ersichtlich, kann aber der Koksreaktor auch mit schräger Achse ausgebildet sein, wobei hier über der Koksschüttung 16 ein entsprechender Gasraum 17 verbleibt. Auch bei dieser Ausbildung kann über die Ringkanäle 11 in verschiedenen Querschnittsebenen wiederum Gas eingestoßen werden, sodass gemeinsam mit der entsprechenden Leistungsregelung der Spulen 7,8 bzw. 9 ein Redox- und ein Temperaturgradient über die axiale Länge des Reaktors eingestellt werden kann. Bei schräggestelltem Reaktor verbleibt, wie bereits erwähnt, ein entsprechender Gasraum 17, wobei eine derartige Ausbildung besonders dann vorteilhaft angewandt wird, wenn große Mengen atmosphiler Schwermetalle, d.h. in reduziertem Zustand verdampfende Metalle, vorliegen.

In Fig.3 ist wiederum ein vertikal angeordneter Reaktor 3 mit der Achse 4 dargestellt. Der Koks wird über eine Schne-

cke 19 aus dem Bunker 20 abgezogen und in den Reaktor 3 eingestoßen. In das Koksbett 6 taucht ein Rohr 21 ein, über welches eine Schmelze 22 aus dem Tundish 23 aufgegeben wird. Aus der Kavität 24 verdampfendes Material kondensiert im Oberbereich der Kokssäule, welche das Rohr 21 umgibt oder dient, soferne es gasförmig wie z.B. CO verbleibt, der Vorwärmung des Kokses. Die Induktionsspulen sind wiederum mit 9 bezeichnet und es ist ein Vorherd 18 angeschlossen, aus welchem Metallregulus und Schlacke gesondert abgestochen werden kann. Über den Kamin 25 kann Metalldampf abgezogen werden.

Den Reaktoren gemeinsam ist eine gute Vortrennung der Metallschmelze und eine gute Benetzung der Kokspartikel durch die Metallschmelze. Die reduzierte Schlackenschmelze bleibt bevorzugt auf der Koksbettoberfläche, wobei eine besonders gute Trennung der Schlackenphase von der Metallschmelze auch auf Grund der weitestgehend voneinander verschiedenen Viskositäten und verschiedenen Dichtheiten gelingt. Schlackenschmelzen haben in der Regel hohe Viskositäten und haften daher besser am Koksbett als die niedrigviskosen und damit wesentlich besser fließfähigen Metallschmelzen.

Eine Nachverbrennung am Aufgabeende, bei welcher CO zu CO_2 verbrannt wird, ist prinzipiell möglich und führt zu einer Effizienzsteigerung durch fossilen Wärmeeintrag. Die Koksbettoberfläche ist hierbei durch die Schlackenschmelze abgedeckt, sodass die Buoduarreaktion weitestgehend unterdrückt wird. Insgesamt kann mit dem glühenden Koksbett ein wesentlich höheres Ausmaß an direkter Reduktion, bei welcher Metalloxide mit Kohlenstoff zu flüssigen Metallen und Kohlenmonoxid reagieren, erzielt werden. Bei dieser direkten Reduktion entsteht gegenüber der indirekten Reduktion kein CO_2, welches auf Grund des entsprechenden CO_2/CO-Partialdrucks eine unerwünschte Rückverschlackung bzw. Rückoxidation, insbesondere bei V und Cr, zur Folge haben könnte.

Die im Koksbett ausgebildete Metallschmelze wird darüber hinaus durch das Koksbett aufgekohlt bzw. bildet im Metallbad lösliche Carbide, wie z.B. Carbide der Metalle Eisen, Vanadin, Chrom oder Wolfram, aus. Prinzipiell gelingt es Chrom auch mit relativ kurzen Kokssäulen auf unter 60 ppm aus Schlacken heraus zu reduzieren.

Generell können Flüssigschlacken unterschiedlicher Provenienz eingesetzt werden und es können vor allen Dingen Eisenoxid, Phosphoroxid, Zinkoxid, Bleioxid, Manganoxid, Kupferoxid, Vanadinoxid und Chromoxide in einfacher Weise reduziert werden. Die Schlackenreduktion selbst ist endotherm, sodass eine entsprechende Wärmezufuhr bzw. Zufuhr elektrischer Energie zum Koksbettreaktor erforderlich ist. Bedingt durch die gute elektrische Leitfähigkeit von Koks wird ein hohes Maß an Energieeffizienz erreicht. Zu beachten ist, dass das Reduktionspotential von glühender Koks mit zunehmender Temperatur ansteigt, wohingegen die Sauerstoffaffinität von Metallen mit zunehmender Temperatur abnimmt, wodurch sich die herausragende Reduktionsleistung ergibt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Reduzieren von metalloxidischen Schlacken bzw. Gläsern und/oder Entgasen von mineralischen Schmelzen, dadurch gekennzeichnet, dass feste Partikel und/oder Schmelzen auf ein zumindest teilweise induktiv erhitztes Bett oder eine Säule mit stückigem Koks aufgegeben werden und die ablaufende reduzierte und/oder entgaste Schmelze gesammelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Redoxpotential des Bettes bzw. der Säule durch Einblasen von Gasen geregelt wird und dass die Temperatur des Bettes bzw. der Säulen durch Veränderung der aufgenommenen elektrischen Leistung und durch Einblasen von Gasen geregelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Gase sauerstoffhaltige Gase eingeblasen werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Glaspartikel oder Glasschmelzen auf glühenden Koks aufgegeben werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Frequenz des Induktionsstromes mit zunehmender Menge an geschmolzenem und reduziertem schmelzflüssigen Material im Bereich der Wirksamkeit der Induktionsspulen erniedrigt wird.

6. Vorrichtung zum Reduzieren von metalloxidischen Schlacken bzw. Gläsern und/oder Entgasen von mineralischen Schmelzen mit einer Aufgabeöffnung (1) für festes oder schmelzflüssiges Material und einer Abstichöffnung (12) für die behandelte Schmelze, gekennzeichnet durch ein rohr- oder rinnenförmiges Gehäuse (3) für die Aufnahme von stückigem Koks (6), und eine das Gehäuse (3) umgebende, wenigstens eine Induktionsspule (7, 8, 9) enthaltende Heizeinrichtung.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass an das Gehäuse (3) Rohrleitungen (11) für die Zufuhr von Gasen angeschlossen sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das rohrförmige Gehäuse (3) aus elektrisch isolierendem Material, wie z.B. Al_2O_3 oder von wenigstens einer elektrisch isolierenden Folie gebildet ist und von einer gekühlten Induktionsspule (7, 8, 9) umgriffen ist.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass an das rohrförmige Gehäuse (3) eine Aufgabeschurrre für stückigen Koks mündet.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Induktionsspule (7, 8, 9) in Achsrichtung des rohrförmigen Gehäuses (3) in mehrere Abschnitte unterteilt ausgebildet ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für axial aufeinanderfolgende Abschnitte des rohrförmigen Gehäuses (3) gesonderte Temperaturmesseinrichtungen und/oder Messeinrichtungen für die elektrische Leistungsaufnahme vorgesehen sind und dass die Temperatur in gesonderten Abschnitten durch Einstellung der elektrischen Leistung und/oder der einzublasenden Gase und/oder Gasvolumina regelbar ist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass im Inneren des rohrförmigen Gehäuses (3) ein in das Koksbett bzw. die Kokssäule eintauchendes, von Koks umgebenes Rohr angeordnet ist, welches mit der Aufgabe der festen Partikel oder Schmelzen der Schlacken oder Gläser verbunden ist.

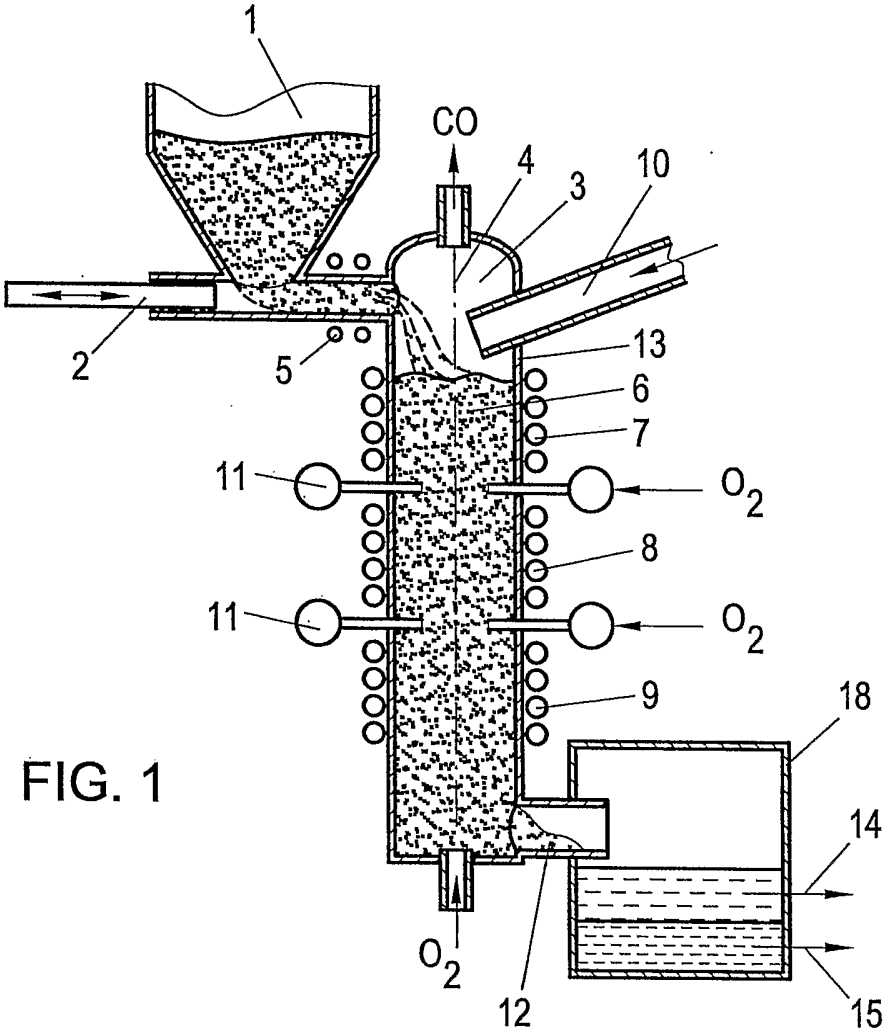


FIG. 1

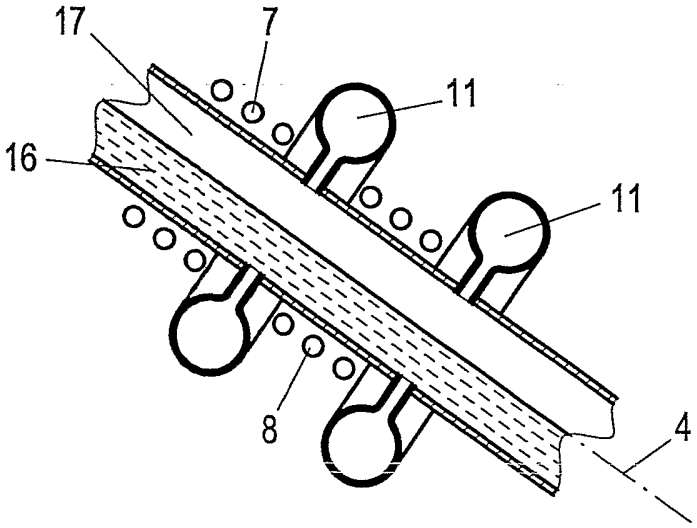


FIG. 2

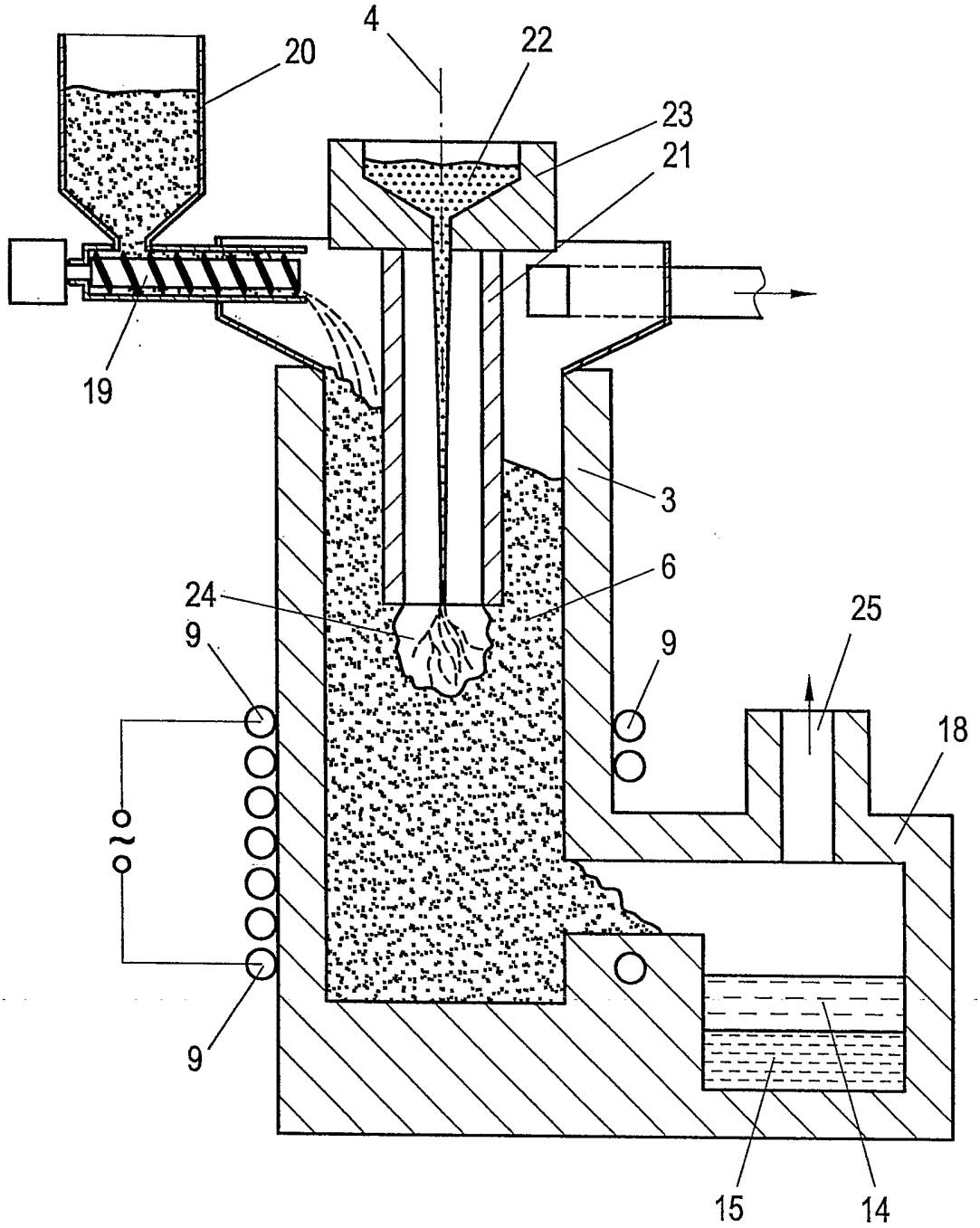


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2006/000028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03B5/00 C03B5/12 C22B5/00 C22B5/10 C22B7/04

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)
C22B

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 398 (E-1403), 26 July 1993 (1993-07-26) & JP 05 074558 A (KITASHIBA DENKI KK; others: 01), 26 March 1993 (1993-03-26) abstract; figures 1-4	6,7
X	WO 97/20958 A (AUSMELT LIMITED) 12 June 1997 (1997-06-12) claims 16-18; figures 2,11,14	6,8,11, 12
A	EP 1 493 830 A (PATCO ENGINEERING GMBH) 5 January 2005 (2005-01-05) abstract	1-6
A	EP 0 820 962 A (NKK CORPORATION) 28 January 1998 (1998-01-28) abstract	1-6

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
14 March 2006	31/03/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bergman, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/AT2006/000028

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 05074558 A	26-03-1993	JP 3088515 B2	18-09-2000
WO 9720958 A	12-06-1997	ZA 9610143 A	18-06-1997
EP 1493830 A	05-01-2005	AT 412481 B	25-03-2005
		AT 9962003 A	15-08-2004
EP 0820962 A	28-01-1998	KR 219827 B1	01-09-1999
		US 6084903 A	04-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT2006/000028

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C03B5/00 C03B5/12 C22B5/00 C22B5/10 C22B7/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C22B

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 017, Nr. 398 (E-1403), 26. Juli 1993 (1993-07-26) & JP 05 074558 A (KITASHIBA DENKI KK; others: 01), 26. März 1993 (1993-03-26) Zusammenfassung; Abbildungen 1-4	6,7
X	WO 97/20958 A (AUSMELT LIMITED) 12. Juni 1997 (1997-06-12) Ansprüche 16-18; Abbildungen 2,11,14	6,8,11, 12
A	EP 1 493 830 A (PATCO ENGINEERING GMBH) 5. Januar 2005 (2005-01-05) Zusammenfassung	1-6
A	EP 0 820 962 A (NKK CORPORATION) 28. Januar 1998 (1998-01-28) Zusammenfassung	1-6

☐ 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" älteres Dokument, 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 anderen 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. März 2006	31/03/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bergman, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT2006/000028

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 05074558 A	26-03-1993	JP 3088515 B2	18-09-2000
WO 9720958 A	12-06-1997	ZA 9610143 A	18-06-1997
EP 1493830 A	05-01-2005	AT 412481 B	25-03-2005
		AT 9962003 A	15-08-2004
EP 0820962 A	28-01-1998	KR 219827 B1	01-09-1999
		US 6084903 A	04-07-2000