



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 015 585 A1** 2008.10.02

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 015 585.0**

(22) Anmeldetag: **29.03.2007**

(43) Offenlegungstag: **02.10.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C21C 7/00** (2006.01)

(71) Anmelder:

**M.K.N. Technologies GmbH, 40880 Ratingen, DE**

(72) Erfinder:

**Meyn, Ulrich, 25336 Elmshorn, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Lippert, Stachow & Partner, 51427  
Bergisch Gladbach**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

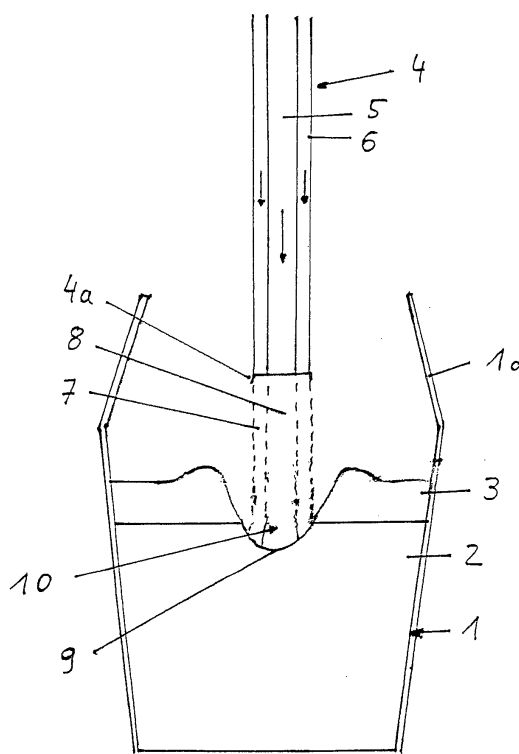
**DE 19 64 092 A**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Schmelzmetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Metallschmelzen und übergangsmetallhaltiger Zuschlagstoff zur Verwendung in diesen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Metallschmelze, enthaltend zumindest ein Basismetall und zumindest einen weiteren Legierungsbestandteil, wobei die Herstellung in einem Schmelzgefäß mit die Schmelze abdeckender Schlacke erfolgt. Erfindungsgemäß wird zur Erhöhung des Gehaltes des Legierungsbestandteils der Schmelze ein den Legierungsbestandteil enthaltender Zuschlagstoff mit einem Gehalt von  $\geq 5$ -10 Gew.-% des Legierungsbestandteils,  $\geq 5$ -10 Gew.-% schmelzmetallurgisch unbedenkliche flüchtige Bestandteile,  $\leq 5$  Gew.-% Schwefel und gegebenenfalls Anteile an weiteren Legierungsbestandteilen und/oder Schlackebildnern der Schmelze zugeführt. Der Zuschlagstoff ist durch Auslaugung von Erzen und Fällung in Form von Hydroxiden und/oder Carbonaten erhältlich. Ferner betrifft die Erfindung einen derartigen Zuschlagstoff.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein schmelzmetallurgisches Verfahren zur Herstellung einer Schmelze mit zumindest einem Basismetall und zumindest einem weiteren Legierungsbestandteil in einem Schmelzgefäß, wobei die Schmelze mit einer Schlacke abgedeckt ist. Ferner betrifft die Erfindung einen übergangsmetallhaltigen, insbesondere nickel- und/oder kobalthaltigen, Zuschlagstoff zur Herstellung nickel- und/oder kobalthaltiger Legierungen, wobei der Zuschlagstoff als Feststoff vorliegt und in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbar ist.

**[0002]** Zur Herstellung von mit bestimmten Legierungsbestandteilen angereicherten Eisenlegierungen oder Stählen sind zumeist Legierungsbestandteile der Schmelze zuzuführen, um die Zusammensetzung der Schmelze einzustellen. Derartige Bestandteile können insbesondere Nickel, Kobalt aber auch Vanadium, Molybdän usw. sein. Zur Einstellung der Schmelzzusammensetzung werden oftmals Ferrolegierungen wie Ferromnickel, Ferrokobalt usw. eingesetzt, aber auch oxidische Komponenten wie NiO oder auch Nickelerze wie Laterite, die einen entsprechenden Nickelgehalt aufweisen. Die Zugabe dieser Bestandteile ist jedoch jeweils mit bestimmten Nachteilen verbunden.

**[0003]** So ist die Bereitstellung von Ferrolegierungen zur Einstellung der Gehalte der Legierungsbestandteile in der Schmelze relativ kostenaufwändig und bedarf eines großen Energieaufwandes. Die Verwendung oxidischer Mineralien zur Einstellung der Schmelzzusammensetzung hat den Nachteil, dass oftmals ein hoher Aufwand zu treiben ist, um unerwünschte Verunreinigungen an unerwünschten Spurenelementen wie Phosphor, Zinn, Arsen oder auch bei bestimmten Stählen Kobalt, Molybdän usw. aus den Erzen zu entfernen. Auch durch Anreicherungsverfahren wie Flotationsverfahren sind derartige Verunreinigungen nicht immer in ausreichendem Umfang zu entfernen. Werden durch die Erze unerwünschte Bestandteile wie Phosphor, Schwefel usw. in die Schmelze eingebracht, so ergibt sich zudem ein hoher Aufwand zur Entfernung derselben aus der Schmelze, beispielsweise durch geeignete Schlackenarbeit, Anwendung mehrerer unterschiedlicher Schlacken und dergleichen. Ferner führt die Einbringung von Erzen in Metallschmelzen zu anderen Problemen, insbesondere hinsichtlich der Kinetik und des Ausmaßes der Bildung von Kristallisationskeimen, da bei der Verwendung von Erzen sich die Partikel des Zuschlagstoffes nicht immer ausreichend schnell und vollständig in der Schmelze auflösen und so unerwünschte Auswirkungen auf die Schmelzmetallurgie haben können. Des Weiteren bedingt die Einbringung von oxidischen Erzen in die Schmelze einen negativen Beitrag zur Energiebilanz, da das Aufschmelzen der Erze stark endotherm ist. Dies kann zu erheblichen prozesstechnischen und metallurgischen Problemen führen, beispielsweise auch zu einer erhöhten Verschlackung von Legierungsbestandteilen wie Chrom. Welche Elemente verschlackt werden hängt hierbei wesentlich auch von den thermischen Verhältnissen im Zeitpunkt der Verfahrensdurchführung ab.

**[0004]** Weiterhin ist es bekannt, unmittelbar Oxide wie Nickeloxid zuzuführen, hierbei stellen sich jedoch auch die oben genannten Probleme ein. Des weiteren ist Nickeloxid toxisch und kanzerogen, so dass dessen Verwendung zu vermeiden ist.

**[0005]** Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von mit Legierungsbestandteilen angereicherten Metallschmelzen, die vorzugsweise mit einer Schlacke bedeckt sind und mit dieser im Stoffaustausch stehen, bereitzustellen, welches einfach und kostengünstig durchführbar ist und welches auf einfache Weise eine schmelzmetallurgische Steuerung ermöglicht. Ferner besteht die Aufgabe darin, einen Zuschlagstoff bereitzustellen, der in einem derartigen Verfahren besonders vorteilhaft einsetzbar und preiswert herstellbar ist.

**[0006]** Die Erfindung wird durch die Bereitstellung eines Verfahrens nach Anspruch 1 und eines Zuschlagstoffes nach Anspruch 15 gelöst.

**[0007]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Zuschlagstoffe enthaltend den anzureichernden Legierungsbestandteil und hohe Gehalte an schmelzmetallurgisch unbedenklichen flüchtigen Bestandteilen wie insbesondere Wasser und/oder Carbonat eingesetzt, die niedrige Schwefelgehalte, gegenüber der Verwendung von Erzen geringe Gehalte an Schlackebildnern wie Calcium- und/oder Magnesiumoxid usw. sowie hohe Gehalte an dem jeweiligen Legierungsbestandteil aufweisen. Das Wasser kann insbesondere zumindest im Wesentlichen oder praktisch ausschließlich als chemisch gebundenes Wasser in Form von Kristallwasser und/oder Hydroxid-Gruppen vorliegen. Derartige Zuschlagstoffe können insbesondere durch die Aufbereitung von Erzen gewonnen werden, beispielsweise durch Auslaugung von Laterit-Erzen, wenn die zu legierenden Bestandteile Nickel und/oder Kobalt sind. Gegebenenfalls können diese Auslaugungen aufgearbeitet werden, um weitere unerwünschte Bestandteile zu trennen, gegebenenfalls können die gewünschten Legierungsbe-

standteile auch unmittelbar aus diesen Auslaugungen durch Ausfällung abgetrennt werden. Die jeweiligen Niederschläge können dann separiert und getrocknet werden, insbesondere um pneumatisch oder durch Schwerkraft förderbare Zuschlagstoffe zu erhalten. Gegebenenfalls können die derart gewonnenen Zuschlagstoffe in einem separaten Schritt kalzinieren bzw. vorkalzinieren werden, um den Gehalt der bei der Zuführung des Zuschlagstoffes zu der Schmelze sich verflüchtigenden Bestandteile wie chemisch gebundenes Wasser z. B. in Form von Kristallwasser und/oder sich aus Hydroxid-Gruppen und/oder Carbonat zu verringern, ohne dass dies immer notwendig ist. Der Gehalt an unerwünschten Bestandteilen, die weder erwünschte Legierungsbestandteile noch Bestandteile sind, die sich bei der Zuführung des Zuschlagstoffes zu der Metallschmelze verflüchtigen, noch Schlackebildner sind, kann  $\leq 15\text{--}20$  Gew.-%,  $\leq 5\text{--}10$  Gew.-% oder auch  $\leq 2\text{--}3$  Gew.-% bezogen auf den eingesetzten Zuschlagstoff betragen.

**[0008]** Überraschenderweise hat es sich herausgestellt, dass derartige Zuschlagstoffe mit sehr hohem Gehalt an sich bei der Zuführung des Zuschlagstoffes in die Schmelze verflüchtigenden Bestandteilen in derartigen Verfahren verwendbar sind und Vorteile bieten, wie die Herstellung relativ reiner Schmelzen, schmelzmetallurgische Vorteile wie geringe Verschlackung anderer Legierungsbestandteile, geringe Herstellungskosten der jeweiligen Schmelze und der aus diesen hergestellten Materialien. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass derartige Verfahren trotz der mit der Kalzinierung der zugeführten Zuschlagstoffe auftretenden Effekte wie Erzeugung großer Mengen Wasserdampf oder anderer flüchtiger Gase wie  $\text{CO}_2$ , beherrschbar sind. Dies gilt insbesondere dann, wenn der Zuschlagstoff von dem oberen Bereich des Schmelzgefäßes her, d. h. schlacken-seitig, zugeführt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere anwendbar, wenn das Basismetall der Schmelze, d. h. der Hauptlegierungsbestandteil derselben, Eisen ist oder die Schmelze allgemein  $\geq 10\text{--}20$  Gew.-% Eisen enthält oder eisenhaltig ist, aber auch bei anderen Basismetallen, die allgemein Übergangsmetalle sein können. Das Verfahren ist insbesondere zur Herstellung von Stählen geeignet, einschließlich niedrig-, mittel- und hochlegierter Stähle. Die Stähle weisen vorzugsweise einen hohen Kohlenstoffgehalt auf, beispielsweise  $\geq 1,5$  Gew.-%,  $\geq 1,75\text{--}2$  Gew.-% oder  $\geq 2,25\text{--}2,5$  Gew.-% oder  $\geq 2,75\text{--}3$  Gew.-% Kohlenstoff bezogen auf den Kohlenstoffgehalt der Schmelze, in welche der Zuschlagstoff eingebracht wird oder bezogen auf das Endprodukt des jeweiligen Stahlherstellungsverfahrens wie es in dem jeweiligen Schmelzgefäß hergestellt wird. Der Nickelgehalt der resultierenden Schmelze nach Beendigung der Zugabe eines Ni-haltigen Zuschlagstoffes kann  $\geq 1,5\text{--}1,75$  Gew.-%,  $\geq 2\text{--}2,75$  Gew.-% oder  $\geq 3\text{--}4$  Gew.-% betragen, z. B. ca. 5 Gew.-% oder größer. Das erfindungsgemäße Verfahren ist ferner bevorzugt bei der Herstellung von Cr-Fe- oder Cr-Fe-Ni-Vorlegierungen einsetzbar, die einen Cr-Gehalt von  $\geq 30\text{--}35$  Gew.-%,  $\geq 40\text{--}45$  Gew.-% oder  $\geq 45\text{--}50$  Gew.-% Chrom aufweisen können, wobei der Kohlenstoffgehalt der Schmelze in dem Verfahrensschritt der Zugabe des erfindungsgemäßen Zuschlagstoffes oder des Endproduktes  $2\text{--}3$  Gew.-%,  $\geq 3,5\text{--}4$  Gew.-% oder  $\geq 4,5\text{--}5$  Gew.-% betragen kann und wobei die Schmelze vorzugsweise in einem Konverterprozeß hergestellt wird. Der Kohlenstoffgehalt beträgt zumeist  $\leq 8\text{--}10$  Gew.-%. Durch das erfindungsgemäße Verfahren findet zumeist eine Entkohlung der Schmelze statt. Die erfindungsgemäße Zugabe des Zuschlagstoffes erfolgt daher zumeist während eines mittels einer Blaslanze durchgeführten Entkohlungsprozesses oder während eines Frischprozesses bzw. unmittelbar diesem vorangehend oder nachfolgend.

**[0009]** Allgemein erfolgt die erfindungsgemäße Zugabe des Zuschlagstoffes vorzugsweise während einer Hauptentkohlungsphase des jeweiligen Verfahrens der Stahlherstellung oder Herstellung der jeweiligen Legierung. Der erfindungsgemäß eingesetzte Zuschlagstoff wird somit vorzugsweise noch zu entkohlenden Schmelzen zugeführt, wobei während der Zuführung des Zuschlagstoffes eine Teilentkohlung stattfinden kann.

**[0010]** Vorzugsweise wird der zulegenderende Zuschlagstoff in den jeweiligen Oberraum des Schmelzgefäßes oder Konverters eingeführt, d. h. von oberhalb der die Schmelze bedeckenden Schlacke, wobei der Zuschlagstoffauslass der Zuführeinrichtung vorzugsweise von der Schlacke beabstandet ist, so dass der Zuschlagstoff einen Weg durch die Atmosphäre zur Schlacke bzw. zur Schmelze hin zu nehmen hat.

**[0011]** Vorteilhafterweise wird der als Feststoff vorliegende Zuschlagstoff mittels eines Gasstromes unter Erzeugung eines schlackefreien Brennfleckes der Metallschmelze direkt in dieser zugeführt. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung Ni- und/oder Co-haltiger Zuschlagstoffe, aber ggf. auch im Falle anderer Übergangsmetalle, insbesondere von V, Mo. Der Brennfleck der Metallschmelze (Schmelzbadoberfläche) entsteht somit dadurch, dass die Schlacke von dem Gasstrom an der Auftretsstelle vollständig verdrängt wird, so dass der Zuschlagstoff – unter Berücksichtigung dessen Kalzinierung bei der Zuführung aus der Zuführeinrichtung zur Schmelze – unmittelbar mit der Metallschmelze in Kontakt kommen kann, ohne durch die Schlacke durchtreten zu müssen. Es hat sich hierbei im Hinblick auf die schmelzmetallurgische Umwandlung des Zuschlagstoffes und der Legierung insgesamt als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Brennfleck eine möglichst hohe Temperatur hat, beispielsweise von  $\geq 1.750^\circ$  bis  $1.800^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $\geq 2.000^\circ$  bis  $2.200^\circ\text{C}$  oder  $\geq 2.400^\circ$  bis  $2.500^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt Temperaturen von  $\geq 2.600^\circ\text{C}$ . Durch die sehr hohen Brennflecktemperaturen

(d. h. Temperaturen der Schmelze im Brennfleck) erfolgt eine äußerst schnelle Aufnahme der Legierungsbestandteile aus dem Zuschlagstoff in die Schmelze.

**[0012]** Die Kalzinierung des Zuschlagstoffes kann derart gesteuert werden, insbesondere durch die Fördergeschwindigkeit des Zuschlagstoffes in Richtung auf die Schmelze, dass diese erst unmittelbar bei oder nach Austritt aus der zumeist als Lanze ausgebildeten Zuführeinrichtung erfolgt. Die Kalzinierung kann hierbei teilweise oder überwiegend während des Transportes von der Lanze zur Schmelzoberfläche erfolgen, aber auch zu einem signifikanten oder überwiegenden Anteil unmittelbar im Brennfleck (d. h. der durch die Eindüsung freigelegten Schmelzoberfläche) oder in der Aufprallzone des zugeführten Zuschlagstoffes auf dem Schmelzbad, in welcher die Schmelze eine Senke ausbildet, statt. Die endothermen Kalzinierungsvorgänge des Zuschlagstoffes finden somit vor dem Eintritt desselben in die Schmelze oder unmittelbar in dem Brennfleck bzw. der Aufprallzone statt, so dass eine überaus feine Zerteilung der Zuschlagstoffe bei der Kalzinierung und vor deren Aufnahme durch die Schmelze stattfindet. Die Kalzinierungsgase dringen somit auch nur in geringem Ausmaß oder praktisch nicht in die Metallschmelze ein und eine Kalzinierung des Zuschlagstoffes in der Düsenzzone, d. h. vor Austritt aus einer Lanzendüse oder dergleichen wird vermieden. Hierdurch ist insgesamt auch der Energiehaushalt des Herstellungsprozesses besser steuerbar, was besondere Vorteile in der Prozessführung mit sich bringt, insbesondere auch hinsichtlich der Vermeidung der Verschlackung bestimmter Legierungsbestandteile wie z. B. Chrom und der Metallurgie der Schmelze im Hinblick auf die durch die Kalzinierung des Zuschlagstoffes eingebrachten Kristallisationskeime. Dies gilt beispielsweise auch gegenüber einem etwaigen Eindüsen der genannten Zuschlagstoffe durch Unterbaddüsen, die unterhalb der Schlacke in die Schmelze eindringen.

**[0013]** Der die Legierungselemente enthaltene Zuschlagstoff wird vorzugsweise in einem Feststoffstrom der Schmelze zugeführt, der von einem Gasstrom ummantelt ist. Hierdurch kann auf wirksame Weise ein Brennfleck in der Schmelze erzeugt und eine Wechselwirkung oder chemische Reaktion des Zuschlagstoffes mit der Schlacke vermieden werden. Zugleich kann hierdurch der Feststoffstrom fokussiert bzw. in seinem Durchmesser eingestellt werden. Ferner kann durch den Gasmantel die Eindringtiefe des Zuschlagstoffes in die Metallschmelze bzw. der Ort der Kalzinierung unabhängig von der Feststoffzufuhr gesteuert werden und/oder ein Entweichen von Stäuben wie beispielsweise Nickeloxidstäuben aus dem Feststoffstrom vermieden werden. Ferner wird ein Entweichen der bei der Kalzinierung entstehenden flüchtigen Bestandteile wie  $H_2O$ ,  $CO_2$  und dergleichen vermieden, was bei bestimmten Prozessführungen erwünscht ist. Die Ummantelung des Feststoffstroms durch den Gas- bzw. Fördergasstrom erfolgt somit vorzugsweise von der Zuführeinrichtung, insbesondere einer Gaslanze, bis in den Brennfleck hinein. Vorzugsweise ist die Fördereinrichtung bzw. die Lanze gekühlt, insbesondere wassergekühlt. Das ummantelnde Gas kann unter Umständen zugleich das Fördergas für den Feststoffstrom sein. Vorzugsweise ist das Fördergas in Bezug auf den Zuschlagstoff inert, zumindest bis zum Austritt desselben aus der Zuführeinrichtung wie z. B. einer Lanze, oder insgesamt unter den Verfahrensbedingungen inert. Das Fördergas kann unter Umständen Luft sein, vorzugsweise mit Stickstoff oder anderen Inertgasen angereicherte Luft oder unmittelbar Stickstoff oder ein anderes Inertgas wie Argon. Vorzugsweise weist das Fördergas nicht einen gegenüber Luft erhöhten Sauerstoffgehalt auf.

**[0014]** Die Lanze kann in bekannter Weise ein zentrales Rohr zur Zuführung von Feststoffen aufweisen und radial außenseitig ein weiteres koaxial angeordnetes Rohr mit größerem Durchmesser oder aber eine vorzugsweise im Wesentlichen kreisförmige Anordnung von zumeist mehreren Austrittsdüsen für das Ummantelungsgas. Die Austrittsdüsen des Feststoffstromes und/oder des Ummantelungsgases können insbesondere als Laval-Düsen ausgebildet sein. Das etwaig eingesetzte Fördergas tritt mit den Feststoffen zusammen aus dem Zentralrohr aus. Die Lanze kann einen wassergekühlten Mantel aufweisen.

**[0015]** Die Vorrichtung zum Zuführen bzw. Einblasen der erfindungsgemäß Zuschlagstoffe kann in Art eines geschlossenen Systems ausgeführt sein, so dass jeglicher menschlicher Kontakt mit dem Material vermieden werden kann. Dies ist insbesondere im Falle von nickelhaltigen Zuschlagstoffen von Bedeutung. So kann in einem pneumatischen System ein Silo von einem Transportmittel unter Zuhilfenahme von Druckluft beladen und die Stäube weiter durch Druckkessel der Zuführeinrichtung bzw. der Lanze zugeführt werden. Die aus der Lanze austretenden Zuschlagstoffe werden durch einen Gasstrom ummantelt, um auch hier Verluste an Zuschlagstoffen zu minimieren.

**[0016]** Dadurch, dass die Kalzinierung der Zuschlagstoffe derart gesteuert wird, dass diese bei oder nach Austritt aus der Zuführungseinrichtung bzw. Lanze erfolgen (vorzugsweise nicht jedoch vorher), kann zudem die bestehende Abwärme von aufsteigenden Abgasen und Strahlungswärme vom Bad sowie von den umgebenden Wänden des Schmelzgefäßes bzw. Konverters zur Kalzinierung der Zuschlagstoffe genutzt werden.

**[0017]** Wahlweise kann bei bestimmten metallurgischen Herstellungsverfahren der sich durch die Kalzinierung ergebende endotherme Effekt auch bewusst ausgenutzt werden, um die Badtemperatur zu erniedrigen. Hierzu kann beispielsweise das Sauerstoff enthaltende Ummantelungsgas und/oder das Fördergas teilweise oder vollständig durch Inertgase ersetzt werden. Die durch die Reaktion der sauerstoffhaltigen Gase mit dem Kohlenstoff der Schmelze stattfindende stark exotherme Entkohlungsreaktion wird dann teilweise oder vollständig unterbleiben. Es versteht sich, dass die Gaszuführung auch derart ausgeführt werden kann, dass hierdurch eine Steuerung der Temperatur der Schmelze in einem vorgegebenen Verfahren erfolgt, in dem der Sauerstoffgehalt des Ummantelungsgases und/oder des Fördergases in Abhängigkeit von Verfahrensparametern des Herstellungsverfahrens wie z. B. der Brennflecktemperatur und/oder der Temperatur der Schmelze an anderem Ort variiert wird. Nach Bedarf kann dann der Sauerstoffgehalt des Förder- und/oder Ummantelungsgases erhöht und der Anteile an Inertgasen verringert werden und umgekehrt. Der erfindungsgemäß einzusetzende Zuschlagstoff kann somit allgemein während der Frischphase des metallurgischen Prozesses, insbesondere der Hauptfrischphase, der Schmelze zugeführt werden.

**[0018]** Der Ummantelungsgasstrom kann  $\geq 25$  Gew.-% oder  $\geq 50$  Gew.-% oder  $\geq 75$  Gew.-% Sauerstoff enthalten, bei bestimmten Verfahrensvarianten dauernd oder zeitweilig auch  $\geq 80$ ,  $\geq 90$  oder  $\geq 95$  Gew.-% oder auch  $\geq 98$  Gew.-% Sauerstoff enthalten oder praktisch reiner Sauerstoff sein. Der Sauerstoffgehalt des Ummantelungsgasstromes kann  $\leq 95$  bis 98 Gew.-% gegebenenfalls  $\leq 80$  bis 90 Gew.-% oder auch  $\leq 60$  bis 70 Gew.-% sein, gegebenenfalls auch  $\leq 50$  oder  $\leq 25$  Gew.-%. Der Sauerstoffgehalt des Ummantelungsgases und auch des Fördergases kann durch Verwendung von Inertgasen eingestellt werden, beispielsweise auf  $\leq 10$  bis 20 oder  $\leq 5$  Gew.-% des Gases oder es können praktisch reine Inertgase verwendet werden. Das zu verwendende Inertgas hängt von den jeweiligen Prozessbedingungen ab, es kann beispielsweise Stickstoff, vorzugsweise Argon sein. Da aufgrund der stark endothermen Kalzinierungsreaktion der eingesetzten Zuschlagstoffe mit hohen Anteilen flüchtiger Kalzinierungskomponenten sich ebenfalls die Badtemperatur verringert und die flüchtigen Kalzinierungsprodukte wie z. B. Wasserdampf und/oder  $\text{CO}_2$  oder Reaktionsprodukte derselben wie Sauerstoff, Wasserstoff und CO eine Partialdruckerniedrigung des Sauerstoffs und/oder der Reaktionsprodukte im Brennfleck bewirken, kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls auf die Beimischung von Inertgasen auch verzichtet werden, um die Bad- und/oder Brennflecktemperatur zu steuern.

**[0019]** Vorzugsweise weist das Fördergas und/oder das Ummantelungsgas eine Zusammensetzung auf, so dass dieses auch in Bezug auf die Kalzinierung des Zwischenstoffes inert ist, d. h. keine oder nur eine untergeordnete Reaktion des Förder- und/oder Ummantelungsgases mit dem Zwischenstoff und/oder dessen Kalzinierungsprodukten erfolgt bzw. keine oder praktisch keine Reaktionswärme freigesetzt wird. Dies sollte für den Zeitraum vor Austritt des Zuschlagstoffes aus der Zuführeinrichtung wie z. B. einer Lanze gelten, vorzugsweise allgemein.

**[0020]** Zusammen mit dem mindestens einen Zuschlagstoff, der mindestens einen weiteren Legierungsbestandteil enthält, können bei Bedarf weitere Feststoffe der Schmelze zugeführt werden, beispielsweise weitere Legierungsbestandteile, die auch solche herkömmlicher Art wie Ferrolegierungen sein können, und/oder Schlacke bildende Stoffe wie Calcium- und/oder Magnesiumverbindungen (z. B.  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , Dolomit usw.), Silikate oder Quarz, ohne hierauf beschränkt zu sein. Der Gehalt dieser weiteren Feststoffe in dem Zuschlagstoffstrom kann  $\leq 50$  Gew.-% vorzugsweise  $\leq 20$ –25 Gew.-% oder  $\leq 10$ –20 Gew.-% betragen, insbesondere auch  $\leq 5$ –9 Gew.-% oder  $\leq 2$ –4 Gew.-%. Gegebenenfalls kann der Zuschlagstoffstrom frei von derartigen weiteren Feststoffen sein.

**[0021]** Der der Schmelze zugeführte Zuschlagstoffstrom kann weitere Feststoffe oder Bestandteile enthalten, wie beispielsweise Kohlenstoffe, Kohlenwasserstoffe in fester, flüssiger oder gasförmiger Form oder andere Reduktionsmittel wie beispielsweise Ferrosilicium, Aluminium, Ferroaluminium usw. Vorzugsweise enthält der zulegierende Zuschlagstoff jedoch  $\leq 10$  Gew.-% oder  $\leq 5$  Gew.-% derartige Feststoffe oder Reduktionsmittel, bevorzugt  $\leq 2$  bis 3 Gew.-% oder  $\leq 1$  Gew.-%. Der Zuschlagstoffstrom, gegebenenfalls einschließlich von in diesem enthaltenen gasförmigen Komponenten, und/oder der Ummantelungsgasstrom können auch frei von (teilchenförmigem) Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffen und/oder anderen Reduktionsmitteln sein. Die zur Zuführung der Zuschlagstoffe eingesetzte Lanze wirkt somit nicht oder nur in untergeordnetem Umfang in Art eines Brenners, wobei etwaige Reaktionen außerhalb der Lanze stattfinden sollen.

**[0022]** Der eingesetzte Zuschlagstoff, der einen hohen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser aufweisen kann, kann zur pneumatischen Förderung und/oder Schwerkraftförderung geeignet aufbereitet sein. Der Gehalt an freiem, lediglich physikalisch gebundenem Wasser (Restfeuchte) kann hierbei  $\leq 5$  Gew.-% vorzugsweise  $\leq 2$ –3 Gew.-% oder  $\leq 1$  Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Zuschlagstoffes betragen. Gegebenenfalls können jedoch auch andere Arten der Förderung bzw. Zuführung in die Schmelze gewählt werden.

**[0023]** Der Zuschlagstoff kann zu  $\geq 60\text{--}70\text{ Gew.-%}$ ,  $\geq 75\text{--}80\text{ Gew.-%}$  oder  $\geq 85\text{--}90\text{ Gew.-%}$  oder auch  $\geq 95\text{ Gew.-%}$  aus den Bestandteilen (1) bestimmungsgemäß erwünschte Legierungsbestandteile, (2) flüchtig Bestandteile ohne negative schmelzmetallurgische Eigenschaften und (3) Schlackebildern bestehen.

**[0024]** Der eingesetzte, als Feststoff vorliegende Zuschlagstoff kann, in einer mittleren oder maximalen Korngröße von  $\leq 10\text{ mm}$ ,  $\leq 3\text{--}5\text{ mm}$  oder dergleichen vorliegen, gegebenenfalls auch in feiner zerteilter Form wie als Pulver, z. B. mit Korngrößen von  $\leq 0,5\text{--}1\text{ mm}$ , oder in Form von Stäuben. Eventuell kann der Zuschlagstoff auch in kompakter oder agglomerierter Form, z. B. in brikettierter, pelletierter oder granulierter Form, vorliegen, wobei die Briketts, Pellets usw. aufgrund der Kalzinierungsreaktion und Verdampfung von Wasser und/oder  $\text{CO}_2$  bei Zuführung zum Brennfleck zerbersten und sich eigenständig fein zerteilen können.

**[0025]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere ein AOD-Verfahren sein. Das Schmelzegefäß kann jeweils ein Argon-Sauerstoff-Entkohler (AOD), Creusot-Loire-Uddeholm (CLU)-Konverter, ein Vakuum-Sauerstoff (VOD)-Konverter oder ein Cr-Konverter sein. Gegebenenfalls kann das Schmelzegefäß ein BOP oder Q-BOP-Konverter sein. Gegebenenfalls, wenn auch weniger bevorzugt, kann das Verfahren ein Elektro-Stahl-Verfahren sein, beispielsweise ein Elektrolicht Bogenofen-Verfahren.

**[0026]** Die zur Einstellung der Zusammensetzung des Schmelzbades einzubringenden Legierungsbestandteile können zu  $\geq 5\text{--}10\text{ Gew.-%}$  oder  $\geq 20\text{--}25\text{ Gew.-%}$ ,  $\geq 30\text{--}35\text{ Gew.-%}$  oder  $\geq 40\text{--}50\text{ Gew.-%}$  durch die erfindungsgemäßen Zuschlagstoffe, die hohe Anteile an chemisch gebundenem Wasser oder kalzinierenden Bestandteilen aufweisen können, zugeführt werden. Gegebenenfalls können auch  $\geq 75\text{ Gew.-%}$  oder ca.  $100\text{ Gew.-%}$  der Legierungsbestandteile durch die erfindungsgemäß eingesetzten Zuschlagstoffe zugeführt werden.

**[0027]** Je nach Größe des Schmelzegefäßes bzw. Konverters kann der Zusatzstoffstrom  $\geq 100\text{ kg/min}$  betragen, vorzugsweise  $200\text{--}500\text{ kg/min}$  oder auch mehr, jeweils bezogen auf eine Schmelze von 100 bis 120 Tonnen Metallgewicht (d. h. ohne Schlackengewicht), wobei für größere Schmelzemengen entsprechendes gilt.

**[0028]** Die erfindungsgemäße Zuführung von hoch wasserhaltigen Zuschlagstoffen hat sich insbesondere in Bezug auf nickel- und/oder kobalthaltige Zuschlagstoffe bewährt, ohne auf diese beschränkt zu sein. Die weiteren Ausführungen beziehen sich somit auf Ni-haltige Zuschlagstoffe, es versteht sich, dass sofern nichts anderes gesagt ist, entsprechendes für Co-haltige oder andere Zuschlagstoffe enthaltend andere Hauptlegierungsbestandteile gelten kann, beispielsweise Mn, Mo oder Cr.

**[0029]** Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Zuschlagstoff kann somit durch Lösen oder Auslaugung der relevanten Legierungsbestandteile, insbesondere Übergangsmetalle, aus einem Erz, einem in geeigneter Weise aufbereiteten Erz oder allgemein einem die Legierungsbestandteile enthaltenden Produkt, welches beispielsweise auch ein Abfallstoff sein kann, gewonnen werden. Nach Überführung des jeweiligen Legierungsbestandteils, dessen Gehalt in der Metallschmelze zu erhöhen ist, in den gelösten Zustand kann dieser durch geeignete Mittel ausgefällt werden, beispielsweise durch basische Mittel wie  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , Dolomit usw., die gegebenenfalls als Aufschlammung eingesetzt werden können, Ammoniak oder Ammoniumsalze und/oder Carbonate oder dergleichen. Die Ausfällung kann je nach Anwendungsfall bei erhöhten Temperaturen oder Raumtemperatur erfolgen, in Ausnahmefällen auch unter Kühlung. Der entstehende Niederschlag kann somit im Wesentlichen ein wasserhaltiges Hydroxid, Carbonat oder ein gemischtes Hydroxid/Carbonat sein. Allgemein erfolgt die Ausfällung des den Legierungsbestandteil bildenden Übergangsmetalls ohne Verwendung von S-haltigen Fällungsmitteln bzw. ohne Mittel, die zu einem S-Eintrag in den zu gewinnenden Niederschlag führen. Allgemein wird der Legierungsbestandteil somit in einer Form ausgefällt, so dass der resultierende Zuschlagstoff überwiegend oder praktisch ausschließlich aus Bestandteilen besteht, die bei der Kalzinierung des Zuschlagstoffes bei dessen Überführung in den oberen Schmelzgefäßraum abgesehen von dem Legierungsbestandteil überwiegend oder praktisch ausschließlich flüchtige Komponenten wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  usw., die im Gegensatz zu S-haltigen Gasen wie  $\text{SO}_2$  schmelzmetallurgisch unbedenklich sind, und/oder Schlacke bildende Komponenten freisetzen. Gegebenenfalls kann die den Legierungsbestandteil enthaltende Lösung nach Auflösung bzw. Auslaugung des Erzes oder eines anderen geeigneten Stoffes aufbereitet werden, um bestimmte Bestandteile wie Verunreinigungen zu beseitigen. Es versteht sich, dass gegebenenfalls die Anreicherung des Übergangsmetalls aus der jeweiligen Quelle auf andere Weise erfolgen kann, z. B. durch Extraktionsverfahren, auch wenn diese weniger bevorzugt sind.

**[0030]** Der Zuschlagstoff kann anschließend derart aufbereitet werden, dass er pneumatisch oder durch Schwerkraft förderbar ist, hierzu kann der Zuschlagstoff eine Restfeuchte an physikalisch gebundenem Wasser von  $\leq 5\text{ Gew.-%}$ , vorzugsweise  $\leq 1\text{ bis }3\text{ Gew.-%}$  aufweisen. Es versteht sich, dass die einzustellende Rest-

feuchte von den jeweiligen Prozessbedingungen abhängt.

**[0031]** Der einsatzbereite Zuschlagstoff kann einen Gehalt von  $\geq 10$ –15 Gew.-%,  $\geq 15$ –20 Gew.-% oder auch  $\geq 25$ –30 Gew.-% an bei der Kalzinierung flüchtigen, metallurgisch unbedenklichen Bestandteilen wie  $H_2O$  und/oder  $CO_2$  enthalten, beispielsweise auch  $\geq 30$ –35 Gew.-% oder  $\geq 35$ –40 Gew.-%. Der Gehalt an diesen Bestandteilen ist vorzugsweise  $\leq 65$ –70 Gew.-%, z. B.  $\leq 60$ –65 Gew.-%,  $\leq 55$ –60 Gew.-% oder  $\leq 55$ –60 Gew.-%. Das chemisch gebundene Wasser kann hierbei insbesondere in Form von Kristallwasser und/oder Hydroxidgruppen vorliegen. Gegebenenfalls kann der Zuschlagstoff vorkalzinieren werden, um auch z. B. bereits einen Teil des chemisch gebundenen Kristallwassers zu entfernen, ein derartiger Schritt ist jedoch nicht zwingend notwendig. Das hier Gesagte kann jeweils allgemein im Rahmen der vorliegenden Erfindung gelten.

**[0032]** Besonders bevorzugt ist wesentlicher metallischer Bestandteil oder Hauptbestandteil des Zuschlagstoffes, dessen Gehalt in der Metallschmelze zu erhöhen ist, zumindest ein oder mehrere Übergangsmetalle. Das Übergangsmetall mit höchstem Gehalt oder die Übergangsmetalle können jeweils einzeln oder in Summe  $\geq 25$ –30 Gew.-% oder 40–50 Gew.-% vorzugsweise  $\geq 60$ –70 Gew.-% bezogen auf den Gesamtmetallgehalt des Zuschlagstoffes vorliegen, wobei hier sämtliche Metalle, einschließlich Fe und Schlacke bildende Metalle wie Ca, Mg usw. umfasst sind. Das oder die Übergangsmetalle sind vorzugsweise solche, die unter den vorliegenden Verfahrensbedingungen in Kontakt mit der Schmelze oder nach Einbringung in die Schmelze reduzierbare Oxide darstellen, so dass das mindestens eine Übergangsmetall durch schmelzmetallurgische Reaktion mit der Schmelze in metallischer Form in die Schmelze übergeht. Die Schmelze wirkt somit auf das Übergangsmetalloxid, welches durch Kalzinierung des Zuschlagstoffes entsteht, oder ggf. auf den Zuschlagstoff selber reduzierend. Vorzugsweise weist das in oxidischer und/oder metallischer Form vorliegende Übergangsmetall zudem einen nicht zu hohen oder praktisch vernachlässigbaren Dampfdruck auf, so dass Verluste durch verdampfendes Metall und/oder Metalloxid vermieden oder gering gehalten werden. Dies schließt Verluste aufgrund eines Materialaustrages des Metalloxides oder auch des Zuschlagstoffes selber durch die entweichenden Kalzinierungsgase mit ein. Wesentlicher Bestandteil oder Hauptbestandteil des Zuschlagstoffes kann zumindest ein Übergangsmetall sein wie beispielsweise Ni, Co, V, Mo, Mn, Cr, Ti, Zr, W, Nb, Ta oder eine Kombination derselben, vorzugsweise ist das Übergangsmetall Ni, Co, Mo oder V, insbesondere Ni oder Mo. Gegebenenfalls können Ni und Co in Kombination vorliegen, wobei Ni oder Co der Hauptbestandteil sein kann.

**[0033]** Zur Herstellung Nickel- und/oder Cobalt-haltiger Zuschlagstoffe ist es besonders vorteilhaft, Auslaugungen von Lateriterzen oder lateritähnlichen Erzen einzusetzen, z. B. Saprolith. Bevorzugt ist jedoch das am stärksten verwitterte Produkt Laterit.

**[0034]** Bei lateritischen Nickelerzen können zwei Arten unterschieden werden, ein sehr eisenreichen Ni-Limonit-Erz mit ca. 1 bis 2 Gew.-% Nickel, gebunden an Goethit, oder Nickel-Silikat-Erze mit oftmals mehr als 2 Gew.-% Nickel, das in Silikaten insbesondere an Serpentin gebunden ist. Es versteht sich, dass für andere Übergangsmetalle andere geeignete Quellen, insbesondere auch Erze, einzusetzen sind.

**[0035]** Zur Auslaugung von Ni/Co können insbesondere Säuren eingesetzt werden, beispielsweise Schwefelsäure. Die Auslaugung erfolgt vorzugsweise durch Haldenlaugung (heap leaching). Die Auslaugung kann allgemein bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck erfolgen, beispielsweise durch Hochdrucksäurelaugung (high pressure acid leaching). Gegebenenfalls können auch andere Verfahren wie biologische Auslaugungsverfahren, Ammoniak/Ammonium-Auslaugung und dergleichen eingesetzt werden. Dies kann allgemein auch für andere Übergangsmetalle gelten, die aus Erzen oder anderen Quellen gewonnen werden. Vorzugsweise erfolgt die Auslaugung ohne Verwendung von Sulfiden und/oder Chloriden, was auch für die anderen Verfahrensschritte zur Herstellung des Zuschlagstoffes gelten kann.

**[0036]** Aus der entstehenden Lösung bzw. Lauge kann zuvor durch geeignete Verfahren Kobalt abgetrennt werden, beispielsweise mittels geeigneter Komplexbildner wie Phosphonsäuren usw. Dies gilt allgemein auch für die Abtrennung anderer unerwünschter Komponenten wie unerwünschter Legierungsbestandteile, sowohl für die Herstellung von Ni-haltigen oder auch anderen Übergangsmetallhaltigen Zuschlagstoffen. Gegebenenfalls können anschließend auch Nickel und Kobalt gemeinsam ausgefällt werden, um sogenannte gemischte Niederschläge (MHP) zu ergeben. Dies gilt für andere gemischte Übergangsmetallniederschläge entsprechend.

**[0037]** Der nickelhaltige Zuschlagstoff kann einen Nickelgehalt von  $\geq 5$ –10 Gew.-% aufweisen, beispielsweise  $\geq 15$  bis 17 Gew.-% oder  $\geq 20$  bis 23 Gew.-%, gegebenenfalls auch  $\geq 25$  bis 27 Gew.-%, einschließlich des Gehaltes an Restfeuchte oder jeweils bezogen auf einen Stoff mit einer Restfeuchte von ca. 0 Gew.-%. Der Nickelgehalt liegt typischerweise bei  $\leq 50$ –55 Gew.-% oder auch  $\leq 40$ –45 Gew.-%, kann ggf. aber auch bis ca.

60–65 Gew.-% oder höher betragen. Die Angaben beziehen sich auf den in dem schmelzmetallurgischen Verfahren einzusetzenden Zuschlagstoff. Entsprechendes kann auch für Co-haltige Zuschlagstoffe oder andere Zuschlagstoffe mit Übergangsmetallen der ersten Übergangsmetallperiode wie V usw. gelten, einschließlich gemischter Zuschlagstoffe mit zwei oder mehr Legierungsbestandteilen wie Ni/Co-Zuschlagstoffen, wobei für Übergangsmetalle höherer Perioden wie z. B. Mo entsprechendes unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Atomgewichte des Übergangsmetalls der höheren Periode zu dem der ersten Periode wie z. B. Ni gilt.

**[0038]** Die folgenden Angaben beziehen sich insbesondere auf einen Ni/Co-haltigen Zuschlagstoff, der insbesondere durch Lateritauslaugung erzeugt wird, sie können jedoch auch allgemein im Rahmen der Erfindung gelten.

**[0039]** Der Zuschlagstoff kann chemisch gebundenes Wasser in Form von Kristallwasser und/oder Hydroxidgruppen mit einem Anteil von 5–10 oder bis 11 Gew.-% oder  $\geq 15$  bis 21 Gew.-%, gegebenenfalls auch  $\geq 25$  bis 30 Gew.-% oder  $\geq 35$ –40 Gew.-% enthalten, was auch allgemein für im Rahmen der Erfindung einsetzbare Zuschlagstoffe gelten kann. Vorzugsweise enthält der Zuschlagstoff nicht mehr als 50–55 Gew.-% oder 60–65 Gew.-% Wasser (einschließlich in gebundener Form). Liegt der Zuschlagstoff als Carbonat oder gemischtes Hydroxid/Carbonat vor, so gelten die Gehalte entsprechend für den Gehalt an CO<sub>2</sub> und/oder chemisch gebundenes Wasser.

**[0040]** Der Schwefelgehalt des Zuschlagstoffes ist vorzugsweise  $\leq 5$ –10 Gew.-%, insbesondere  $\leq 4$  Gew.-% oder  $\leq 2$ –3 Gew.-%. Vorzugsweise ist der Schwefelgehalt  $\leq 0,5$ –1 Gew.-% oder  $\leq 0,2$ –0,3 Gew.-%. Entsprechendes kann auch für den Gehalt an Cl gelten. Dies kann jeweils allgemein im Rahmen der Erfindung gelten.

**[0041]** Soll der Zuschlagstoff allein der Zulegierung von Nickel, Vanadium und/oder Molybdän in der Schmelze dienen, so beträgt der Co-Gehalt vorzugsweise  $\leq 2,5$ –2 Gew.-%,  $\leq 1,75$ –1,5 Gew.-% oder  $\leq 1,25$ –1 Gew.-%. Insbesondere gilt dies, wenn der Zuschlagstoff der Zulegierung von Nickel dient und z. B. Ni als Hauptbestandteil vorliegt. Der Co-Gehalt ist daher unkritisch in Bezug auf andere Co-Quellen der Schmelze, so dass in Bezug auf die Menge, in welcher der Zuschlagstoffes in dem jeweiligen Verfahren eingesetzt werden kann, keine Restriktionen gegeben sind, um unerwünscht hohe Co-Gehalte zu vermeiden.

**[0042]** Vorzugsweise wird der Gehalt an P, Cu, Sn, Pb, Nb, As, Cd und/oder Pd in dem Zuschlagstoff auf solche Werte begrenzt, das der Menge des zu der jeweiligen Schmelze zuzugebenden Zuschlagstoffes nicht begrenzt ist, um die Obergrenzen der genannten Komponenten in der Schmelze einhalten zu können. Soll durch den Zuschlagstoff nur Ni zulegiert werden, gilt dies auch für die Komponenten Co, V, Mo, und umgekehrt. Dadurch, dass der Zuschlagstoff über eine wässrige Lösung des jeweils gewünschten Übergangsmetalls gewonnen werden kann, können die Gehalte der genannten Komponenten vergleichsweise einfach durch bekannte Maßnahmen kontrolliert werden.

**[0043]** Der Zuschlagstoff kann neben dem Hauptlegierungsbestandteil weitere Legierungsbestandteile enthalten, wie beispielsweise Kobalt (im Falle eines Ni-Zuschlagstoffes) oder Nickel (im Falle eines Co-Zuschlagstoffes), Mangan usw., wenn diese Elemente für den jeweiligen Verwendungszweck erwünscht oder nicht störend sind. Im Falle eines durch Laterit-Laugung gewonnen Ni- und/oder Co-haltigen Zuschlagstoffes können weiterhin enthalten sein Mangan (beispielsweise  $\geq 0,25$  bis 5 Gew.-% oder  $\geq 1$  bis 2 Gew.-%), wobei der Gehalt  $\leq 7,5$  bis 10 Gew.-% oder  $\leq 5$  Gew.-% betragen kann, Kobalt mit Anteilen von  $\geq 0,1$  bis 0,25 Gew.-% oder  $\geq 0,75$  Gew.-%, wobei der Kobaltgehalt  $\leq 3$  bis 5 Gew.-% oder  $\leq 2$  Gew.-% liegen kann. Der Gehalt an Legierungsbildnern, einschließlich Eisen, kann hierbei  $\geq 1$  bis 2 Gew.-% oder  $\geq 3$  Gew.-% liegen und kann  $\leq 15$  Gew.-%,  $\leq 10$  bis 12 Gew.-% oder auch  $\leq 8$  bis 10 Gew.-% betragen. Dies auch allgemein im Rahmen der Erfindung gelten.

**[0044]** Der Zuschlagstoff kann des Weiteren Schlacke bildende Bestandteile wie Ca, Mg enthalten. Der Gehalt der Schlacke bildenden Bestandteile oder der Gehalt an Ca und/oder Mg in dem Zuschlagstoff kann  $\geq 0,5$  bis 1 Gew.-% oder 1,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise  $\geq 3$  bis 5 Gew.-% betragen, bezogen auf den Zuschlagstoff frei von Restfeuchtigkeit und jeweils bezogen auf das Gewicht des Metalls. Die Schlacke bildenden Bestandteile bzw. Ca und/oder Mg können in einer für das schmelzmetallurgische Verfahren geeigneten Form vorliegen, z. B. als Oxid, Hydroxid und/oder Carbonat aber auch Silikat. Der Gehalt an Schlacke bildenden Bestandteilen kann  $\leq 25$  Gew.-% oder  $\leq 15$  bis 20 Gew.-%, insbesondere  $\leq 10$  bis 12 Gew.-% oder  $\leq 6$  bis 8 Gew.-% betragen bezogen auf den in dem Verfahren zu verwendenden Zusatzstoff ohne Restfeuchte betragen. Die angegebenen Gehalte können sich jeweils einschließlich Mn, Cr, Si, Ti, Si und/oder Fe verstehen oder ausgenommen diese. Das oben Gesagte kann allgemein im Rahmen der Erfindung gelten.



**[0045]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert, wobei die Figur eine schematische Darstellung des Schmelzgefäßes (Konverter) mit Zuführeinrichtung des Zuschlagstoffes in Form einer Lanze darstellt.

**[0046]** [Fig. 1](#) zeigt eine Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei in einem Schmelzgefäß **1**, z. B. in Form eines Konverters, eine Metallschmelze **2** bereitgestellt wird, die von einer Schlacke **3** abgedeckt wird. Die Schmelze kann eine Eisenlegierung darstellen, z. B. eine solche zur Herstellung eines Ni-legierten Stahls mit einem Nickelgehalt von 1,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere gängiger Ni- oder Cr/Ni-Stähle wie 18/8 Cr/Ni-Stahl und/oder von Stählen mit einem P- und S-Gehalt von jeweils < 0,005 Gew.-% oder < 0,0035 Gew.-% was unabhängig von dem Ausführungsbeispiel gelten kann. Die Schlacke stellt hierbei eine zur Herstellung der jeweiligen Legierung übliche Schlacke dar, beispielsweise enthaltend hohe Anteile von Chromoxid, MgO, CaO und/oder SiO<sub>2</sub>, die neben der Abdeckung der Schmelze in die Metallurgie der Schmelze eingreifen kann.

**[0047]** Als Zuführeinrichtung zur Einbringung des Zuschlagstoffes in die Schmelze ist eine oberhalb der Schlacke angeordnete vorzugsweise wassergekühlte Lanze **4** vorgesehen, die vorzugsweise in den oberen Bereich des Schmelzgefäßes **1** eindringt. Die Lanze **4** besteht aus einem Zentralrohr **5** zum Eindüsen des festen Zuschlagstoffes in die Schmelze, welches außenseitig von einem Außenrohr **6** oder einer Mehrzahl von umfänglich um das Zentralrohr angeordneten Einzelrohren umgeben ist, beispielsweise von  $\geq 2-3$  oder  $\geq 4-6$  Einzelrohren. Die Rohrenden können mit düsenartigen Austrittsöffnungen, z. B. in Form Lavaldüsen versehen sein, um den Zuschlagstoff mit hoher Geschwindigkeit, vorzugsweise Überschallgeschwindigkeit, in die Schmelze eindüsen zu können. Der feste, pneumatisch förderbare Zuschlagstoff wird somit, gegebenenfalls mittels eines geeigneten Fördergases wie Sauerstoff, durch das Zentralrohr in die Schmelze eingedüst, durch die Außenrohre **6** wird ein Gasstrom in Richtung auf die Metallschmelze ausgestoßen, welcher den aus dem Zentralrohr **5** austretenden Feststoffstrom ummantelt und fokussiert. Der Gasmantel **7** dient hierbei zum einen dazu, den Feststoffstrom **8** von der Umgebung stofflich abzuschirmen und ferner zu fokussieren, insbesondere auch im Hinblick auf den hohen Anteil an flüchtigen Bestandteilen, die während der Kalzinierung des Zuschlagstoffes entstehen. Insbesondere dient der Gasstrom auch dazu, die Schlacke zumindest nahezu oder vollständig zu durchdringen und hierdurch einen schlackefreien Brennfleck **9** zu erzeugen, bei welchem die Metallschmelze **2** somit freiliegt. Die Temperatur der Schmelze im Bereich des Brennfleckes kann hierbei beispielsweise 2.400 bis 2.600°C betragen.

**[0048]** Der Zuschlagstoff wird hierbei mit einer derartigen Geschwindigkeit in die Schmelze eingedüst, dass eine Kalzinierung des Zuschlagstoffes unter Abspaltung von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und gegebenenfalls anderer flüchtiger Bestandteile, erst bei oder nach Austritt des Zuschlagstoffes aus der Lanzendüse erfolgt. Die Zersetzung des Zuschlagstoffes erfolgt hierbei aufgrund der hohen Umgebungstemperaturen, z. B. der Abstrahlwärme der Schmelzgefäßwandung **1a**, der Metallschmelze und dergleichen überwiegend oder vollständig auf dem Weg von der Lanzendüse **4a** zum Schmelzbad hin. Etwaige nicht-kalzinierbare Anteile des Zuschlagstoffes werden im Brennfleck **9** bzw. der Aufprallzone **10** auf die Metallschmelze kalzinieren. Bei der Kalzinierung werden somit sämtliche flüchtigen Bestandteile wie H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und dergleichen verflüchtigt, so dass lediglich die nicht flüchtigen Bestandteile wie Metalloxide in die Schmelze eintreten und von dieser aufgenommen werden.

**[0049]** Das über den Feststoffstrom durch das Zentralrohr **5** mit durchgeführte Gas kann Luft, ein gegenüber Luft Sauerstoff angereichertes Gas oder Inertgas sein. Das durch die Außenrohre **6** durchgeführte Ummantelungsgas kann Luft, ein gegenüber Luft Sauerstoff angereichertes Gas oder reiner Sauerstoff darstellen, ein Inertgas sein oder Gemische aus diesen. Der Sauerstoffgehalt ist an die jeweiligen Prozessbedingungen wie beispielsweise den Wärmehaushalt des schmelzmetallurgischen Verfahrens anzupassen. Gegebenenfalls können mit dem Zuschlagstoffstrom weiteren Feststoffe wie Legierungsbestandteile, Schlackebildner oder dergleichen der Schmelze zugeführt werden, ohne dass dies zwingend notwendig ist. Vorzugsweise enthält der Zuschlagstoffstrom keine Reduktionsmittel wie Kohlenstoff, Ferrosilicium, Aluminium oder dergleichen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere ein AOD-Verfahren darstellen, gegebenenfalls auch ein elektrometallurgisches Verfahren.

**[0050]** Überraschenderweise hat es sich herausgestellt, dass die Zuführung von Zuschlagstoffen zur Einstellung des Legierungsgehaltes der Schmelze unter Verwendung hoch wasserhaltiger Stoffe möglich ist, wodurch die Herstellungskosten der jeweiligen Legierung deutlich vermindert werden können, insbesondere, da der Zuschlagstoff kostengünstig herstellbar und weitere kostenaufwändige Verfahrensschritte wie eine Schlackenarbeit zur Reduzierung des Schwefelgehaltes der Schmelze usw. vermieden werden können. Eine derartige Prozessführung ist insbesondere dadurch gegeben, dass der Zuschlagstoff unmittelbar in den sehr heißen, schlackefreien Brennfleck eingedüst wird.

**[0051]** Der Zuschlagstoff kann insbesondere durch Auslaugung von Lateriten erhalten werden, beispielsweise durch Auslaugung mittels Schwefelsäure bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck, gegebenenfalls aber auch durch andere Laugungsverfahren. Aus der sauren Lauge kann der nickelhaltige Zuschlagstoff anschließend durch geeignete Fällungsmittel wie eine MgO und/oder CaO-Aufschlammung, durch Zugabe von Carbonaten wie Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Dolomit usw., durch Zugabe von Ammoniak oder Ammoniumverbindungen ausgefällt werden, um im Wesentlichen ein Nickelhydroxid, Nickelcarbonat oder gemischtes Nickelhydroxid/carbonat zu erzeugen. Die Umsetzung mit dem Fällungsmittel kann bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 30–80°C oder höher, in geeigneten Zeiträumen von beispielsweise einigen Minuten bis 1 Stunde erfolgen. Gegebenenfalls kann in einem vorhergehenden Prozessschritt Kobalt durch geeignete Verfahren, beispielsweise durch Extraktionsverfahren abgetrennt werden.

**[0052]** Der Zuschlagstoff kann auf eine Restfeuchte vorgetrocknet werden, die eine pneumatische Förderung desselben ermöglicht. Als Restfeuchte ist hierbei physikalisch gebundenes Wasser zu verstehen, welches bei Temperaturen von  $\leq 120$  bis 150°C in einem geeigneten Zeitraum, beispielsweise in ein bis zwei Stunden, entfernbar ist. Der Zuschlagstoff kann für eine Schwerkraftförderung geeignet aufbereitet werden.

**[0053]** Gegebenenfalls kann der Zuschlagstoff mechanisch aufgearbeitet werden, um eine geeignete Korngröße oder Zerteilung zu erhalten, gegebenenfalls auch kompaktiert oder agglomeriert werden.

**[0054]** Im Falle eines nickelhaltigen Zuschlagstoffes beträgt der Nickelgehalt desselben typischerweise ca. 15 bis 55 Gew.-%, insbesondere ca. 20 bis ca. 40 Gew.-%, bezogen auf den vorgetrockneten Zuschlagstoff (ohne Restfeuchte). Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser in Form von Kristallwasser und/oder Hydroxidgruppen beträgt typischerweise 30 bis 50 Gew.-% oder auch 40 bis 50 Gew.-%. Es versteht sich, dass gegebenenfalls der Zuschlagstoff bei höheren Temperaturen vorkalziniert werden kann, um den Wasser- und/oder Carbonatgehalt zu vermindern, ohne dass dies zwingend notwendig ist.

**[0055]** Im Nachfolgenden seien zwei typische Analysen des nickelhaltigen Zuschlagstoffes angegeben. Die Produkte wurden jeweils erhalten durch Auslaugung von Lateriten mittels 80%-iger Schwefelsäure bei 90°C für 0,5 Stunden (ca. 20 g Erz, aufgeschlämmt in 80 g Wasser; 100 g Schwefelsäure). Laugungszeiten von  $< 1$  oder  $< 0,75$  Stunden haben sich allgemein als vorteilhaft herausgestellt. Die Lauge wurde mittels Dolomit teilweise neutralisiert und anschließend mit einer MgO-Aufschlammung versetzt, um einen Nickelhydroxid-Niederschlag zu erzeugen.

**[0056]** Der abfiltrierte Niederschlag wurde auf eine Restfeuchte von jeweils ca. 1,5 Gew.-% getrocknet (bei 120°C für 2 Stunden), der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser betrug 55 Gew.-% (Zusammensetzung 1) bzw. 45 Gew.-% (Zusammensetzung 2), jeweils berechnet als Gewichtsverlust des auf eine Restfeuchte von ca. 0 Gew.-% getrockneten Materials nach Thermolyse bei 750°C für 4 Stunden bis zur Gewichtskonstanz. Es versteht sich, dass das thermolysierte Material noch einen Gehalt an Carbonat oder anderen Bestandteilen enthalten kann, die sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen.

**[0057]** Es versteht sich, dass die Zusammensetzung des Zuschlagstoffes je nach eingesetztem Erz oder nickelhaltigen Ausgangsprodukt schwanken können. Die folgenden Analyseangaben beziehen sich auf ein Material, welches auf bei 120°C für 2 Stunden auf eine Restfeuchte von ca. 0 Gew.-% getrocknet wurde (d. h. einschließlich Kristallwasser).

Zusammensetzung 1 (Angaben in Gew.-%)

Ni	24
Al	0,75
Ca	0,75
Co	1,5
Cr	$< 0,05$
Fe	0,75
Mn	4,0
Mg	6,0
Wassergehalt (Kristallwasser)	50

## Zusammensetzung 2 (Angaben in Gew.-%)

Ni	38
Al	< 0,05
Ca	2
Co	0,5
Cr	< 0,05
Fe	2,5
Mn	1,5
Mg	2,5
Wassergehalt (Kristallwasser)	40

**[0058]** Es versteht sich, dass allgemein außer Erzen gegebenenfalls auch andere Stoffe zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Zuschlagstoffe eingesetzt werden können, aus denen in entsprechender Weise nickelhaltige oder allgemein übergangsmetallhaltige Zuschlagstoffe herstellbar sind, und bei welchen die Übergangsmetalle vorzugsweise durch geeignete Auslaugung auf Basis eines wasserhaltigen Laugungsmittels gewonnen werden können.

**[0059]** Weiterhin versteht es sich, dass das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf die Verwendung Ni/Co-haltiger Zuschlagstoffe begrenzt ist, sondern auch andere Legierungsbestandteile, insbesondere Übergangsmetalle wie Mo, V oder dergleichen in entsprechender Form der Metallschmelze zugefügt werden können. Vorzugsweise werden hierbei jeweils die Zuschlagstoffe jeweils von der Oberseite des Schmelzgefäßes her in diese in einen Bereich der Metallschmelze von sehr hoher Temperatur eingedüst werden, im Falle von Schlacke bedeckten Schmelzen in einen schlackefreien Brennfleck.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Metallschmelze enthaltend zumindest ein Basismetall und zumindest einen weiteren Legierungsbestandteil, wobei die Herstellung in einem Schmelzgefäß mit der Schmelze abdeckender Schlacke erfolgt, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein den Legierungsbestandteil enthaltender Zuschlagstoff mit einem Gehalt von  $\geq 5\text{--}10$  Gew.-% des weiteren Legierungsbestandteils,  $\geq 5\text{--}10$  Gew.-% schmelzmetallurgisch unbedenklicher flüchtige Bestandteile,  $\leq 5$  Gew.-% Schwefel und gegebenenfalls Anteile an weiteren Legierungsbestandteilen und/oder Schlackebildnern der Schmelze zugeführt wird, um diese mit dem Legierungsbestandteil anzureichern.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der den Legierungsbestandteil enthaltende Zuschlagstoff mittels eines Gasstromes unter Erzeugung eines schlackefreien Brennfleckes der schlackebedeckten Metallschmelze direkt dieser zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennfleck eine Temperatur von  $\geq 1.750^\circ\text{C}$  aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff derart der Schmelze zugeführt wird, dass eine Kalzinierung oder Zersetzung des Zuschlagstoffes zumindest im wesentlichen erst bei oder nach Austritt aus einer vorgesehenen Zuführvorrichtung und vor oder beim Auftritt auf die Metallschmelze oder in einer Aufprallzone erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff in einem Feststoffstrom der Schmelze zugeführt wird, der von einem Gasstrom ummantelt ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Ummantelungsgasstrom einen Sauerstoffgehalt von  $\geq 25$  Gew.-% aufweist oder zumindest im wesentlichen Sauerstoff ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Ummantelungsgas zu 75 Gew.-% zumindest ein Inertgas enthält oder zumindest im wesentlichen aus einem oder mehreren Inertgasen besteht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffstrom, welcher den den Legierungsbestandteil enthaltenden Zuschlagstoff enthält, weitere Legierungsbestandteile enthaltende Zuschlagstoffe und/oder metallurgisch wirksame Stoffe und/oder Schlacke bildende Stoffe enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der den legierenden Zuschlagstoff enthaltende Feststoffstrom  $\leq 10$  Gew.-% Reduktionsmittel, einschließlich Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffe und Ferrosilicium, enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $\geq 5$  bis 10 Gew.-% des Legierungsbestandteils, welcher Hauptbestandteil des Zuschlagstoffes ist, über den Zuschlagstoff der Schmelze zugeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff Nickel und/oder Kobalt als Hauptlegierungsbestandteil enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff im Wesentlichen ein kristallwasserhaltiges Salz, Hydroxid, Carbonat oder gemischtes Hydroxid/Carbonat ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff zu  $\geq 70$ –80 Gew.-% aus den Bestandteilen (1) bestimmungsgemäß erwünschte Legierungsbestandteile, (2) flüchtig Bestandteile ohne negative schmelzmetallurgische Eigenschaften und (3) Schlackebildern besteht.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ein AOD-Verfahren ist.

15. Übergangsmetallhaltiger Zuschlagstoff zur Herstellung übergangsmetallhaltiger Legierungen in schmelzmetallurgischen Verfahren, wobei der Zuschlagstoff als Feststoff mit einem Übergangsmetallgehalt von  $\geq 10$  Gew.-%, einem Anteil flüchtigen Bestandteilen, insbesondere an chemisch gebundenem Wasser in Form von Kristallwasser und/oder Hydroxidgruppen von  $\geq 10$  Gew.-%, einem Schwefelgehalt von  $\leq 5$  Gew.-% und einem Gehalt von weiteren Legierungsbestandteilen und/oder an Schlackebildnern von  $\geq 2$  Gew.-% vorliegt.

16. Zuschlagstoff nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetall Nickel, Cobalt, Vanadium oder Molybdän ist oder eine Kombination von zwei oder mehreren derselben.

17. Zuschlagstoff nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetall Nickel und/oder Cobalt ist.

18. Zuschlagstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Nickel, Cobalt, Vanadium und/oder Molybdän einzeln oder in Kombination in dem Zuschlagstoff 15 bis 60 Gew.-% beträgt.

19. Zuschlagstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff  $\geq 20$  Gew.-% chemisch gebundenes Wasser in Form von Kristallwasser und/oder Hydroxidgruppen aufweist.

20. Zuschlagstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Schwefelgehalt  $\leq 2$  Gew.-% beträgt.

21. Zuschlagstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an weiteren Legierungsbestandteilen  $\geq 3$  Gew.-% beträgt.

22. Zuschlagstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Schlackebildnern  $\leq 20$  Gew.-% beträgt.

23. Zuschlagstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff in pneumatisch oder durch Schwerkraft förderbarem oder kompaktiertem Zustand vorliegt.

24. Zuschlagstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff erhältlich ist oder erhalten ist durch Auslaugung von Lateriterzen oder Laterit-ähnlichen Erzen, vorzugsweise mittels Säuren.

25. Zuschlagstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff erhältlich ist oder erhalten ist durch Hydroxid- und/oder Carbonatfällung aus wässriger Lösung, gegebenenfalls nach vorhergehender Aufbereitung der Lösung.

26. Zuschlagstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Zuschlagstoff nach thermischer Behandlung bei 750°C bis zur Gewichtskonstanz einen Gewichtsverlust von 20 bis 60 Gew.-% erfährt.

27. Verwendung eines Zuschlagstoffes nach einem der Ansprüche 15 bis 26 in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig. 1

