

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
24. Juli 2014 (24.07.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/111334 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C22B 9/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/050455

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Januar 2014 (13.01.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 000 527.2
15. Januar 2013 (15.01.2013) DE

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder : NOACK, Hans-Peter [DE/DE];
Weidengrund 21, 44797 Bochum (DE).

(72) Erfinder: SCHMIDTGEN, Frank; Niebuhrstraße 36,
47138 Duisburg (DE).

(74) Anwalt: ISFORT, Olaf; Huestraße 23, 44787 Bochum
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR COVERING A METAL MELT AND COVERING MATERIAL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ABDECKUNG EINER METALLSCHMELZE UND ABDECKMATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to a method for insulating covering of a metal melt, wherein a granulate comprising silicon-oxide is poured onto the surface of the metal melt. According to the invention, the granulate comprises kieselguhr. The invention further relates to a granulate comprising kieselguhr as a covering agent for a metal melt, a method for producing the granulate from a filter cake comprising kieselguhr and the use of a filter material comprising up to 90% kieselguhr in the dry mass for producing a granulate for insulating covering of a metal melt.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur isolierenden Abdeckung einer Metallschmelze, wobei auf die Oberfläche der Metallschmelze ein siliziumoxidhaltiges Granulat aufgegeben wird. Die Erfindung schlägt vor, dass das Granulat Kieselgur enthält. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Kieselgur enthaltendes Granulat als Abdeckmittel für eine Metallschmelze, ein Verfahren zur Herstellung des Granulates aus einem Kieselgur enthaltenden Filterkuchen sowie die Verwendung eines in der Trockenmasse bis zu 90% Kieselgur enthaltenden Filtermaterials zur Herstellung eines Granulates zur isolierenden Abdeckung einer Metallschmelze.



WO 2014/111334 A2

Verfahren zur Abdeckung einer Metallschmelze und Abdeckmaterial

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur isolierenden Abdeckung einer Metallschmelze, wobei auf die Oberfläche der Metallschmelze ein siliziumoxidhaltiges Granulat aufgegeben wird.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Granulat als Abdeckmittel für eine Metallschmelze.

- 10 Bei der Verarbeitung von Metallschmelzen in Gießereien oder Stahlwerken hält man den Einfluss des aus der Umgebungsluft enthaltenen Sauerstoffs auf die Schmelze möglichst gering, indem man diese durch ein Abdeckmittel schützt.

- Gleichzeitig verhindert das Abdeckmittel den Wärmeverlust während des Transportes der Schmelze zu einer Weiterverarbeitungsvorrichtung und
15 gewährleistet die Vergießbarkeit des Metalls im Dauerbetrieb. Eine mögliche und einfache Verarbeitungsweise des Abdeckmittels ist das Aufbringen von isolierendem Schüttgut auf die Metallschmelze.

- Um einer Qualitätsverschlechterung des durch das Abdeckmittel isolierten Metalls vorzubeugen, sollte das Abdeckmaterial möglichst wenig chemisch
20 gebundenes Wasser bzw. Kristallwasser und - stahlqualitätsabhängig - keinen oder nur wenig Kohlenstoff enthalten.

Ein geläufig verwendetes Abdeckmittel ist Reisschalenasche, da diese sehr günstig herstellbar ist und hervorragende Isolationseigenschaften aufweist. Die

geringe Partikelgröße der Asche sowie deren geringes Schüttgewicht sind jedoch problematisch. Kommt die Asche mit dem heißen Stahl in Kontakt, fliegen die feinen Partikel, bedingt durch die Wärmekonvektion, auf, so dass die Handhabung während der Produktion schwierig ist. Eine gleichmäßige Verteilung des Materials auf der Metalloberfläche ist erschwert und es kommt zu unerwünschter Staubentwicklung. Die Reisschalenasche kann aufgrund des Gehalts an kristallinem Siliziumdioxid zudem Silikose beim Menschen auslösen, sobald die feinen Partikel über die Atemwege in den menschlichen Körper eintreten. Somit birgt die Verwendung der Reisschalenasche in sich eine Gesundheitsgefährdung.

Die DE 197 31 653 C2 schlägt ein Verfahren vor, das die Verarbeitung der Reisschalenasche zu Kügelchen oder Pellets vorsieht, wobei die Reisasche hier zunächst so verarbeitet wird, dass sie aus Partikeln mit einer Größe von 0,044 mm besteht und anschließend mit einer oberflächenaktiven Substanz vermischt wird. Die oberflächenaktive Substanz besteht aus Natriumalginat, Natriumsalz von Carboxymethylcellulose, Natriumhexametaphosphat und Mischungen derselben. Die Granulierung bzw. Pelletierung erfolgt mithilfe geläufiger Verfahren bei einer Prozesstemperatur zwischen 800 und 1400 °C.

Die DE 38 16 715 A1 offenbart ein Verfahren zur Abdeckung von Schmelzen mithilfe einer granulatartigen Masse, die aus Reisschalenasche, einem Bindemittel und einem Porenbildner hergestellt wird. Als Porenbildner kommen Tenside, Metalloxide sowie Wasserstoffperoxid in Frage. Die Herstellung der Granalien erfolgt bei Temperaturen bis zu 1200 °C.

Die DE 101 24 926 B4 beschreibt ein Verfahren zur thermisch isolierenden Abdeckung einer Metallbadoberfläche mit einem schüttfähigen Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial, welches wenigstens aus 40 Gew.-% Aluminiumoxid und zu wenigstens 40 Gew.-% aus Siliziumoxid besteht. Alternativ wird die Verwendung von zu Körnern verarbeitetem Blähschiefer vorgeschlagen.

Die EP1602425 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten aus amorphem Siliziumdioxidpulver, welches durch Zugabe von Wasser in einem Verhältnis von Feststoff zu Wasser von 1:0,25 bis 1:1,5 pelletiert wird.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Abdeckmittels für Metallschmelzen, das eine gleichmäßige Abdeckschicht bildet, nicht gesundheitsgefährdend ist und kostengünstig herstellbar ist.

5 Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung ein Verfahren zur isolierenden Abdeckung einer Metallschmelze gemäß Patentanspruch 1 sowie ein Granulat gemäß Patentanspruch 11 vor.

Gemäß der Erfindung wird ein siliziumoxidhaltiges, granuliertes Abdeckmittel verwendet, welches hauptsächlich aus Kieselgur besteht.

10 Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die erhebliche Reduzierung von gesundheitlicher Gefährdung. Das Abdeckmittel ist gut handhabbar, da es aufgrund seiner granulatformigen Beschaffenheit einfach dosierbar und auf die Metallschmelze, die sich z.B. in einem Stahlverteiler einer Stranggießanlage oder in einer Stahlgießpfanne befindet, auftragbar ist.

15 Aufgrund seiner geringen Dichte und der hochporösen Struktur, bedingt durch den hohen Kieselguranteil, gewährleistet das Abdeckmittel zudem eine hervorragende Wärmeisolation.

20 Bevorzugt enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Granulat bis zu 70 Prozent (Gewichtsprozent), vorzugsweise bis zu 80 Prozent, besonders bevorzugt bis zu 90 Prozent Kieselgur. Weitere Bestandteile mit niedrigem spezifischem Gewicht können enthalten sein, um ein gewünschtes Schüttgewicht einzustellen. Im Idealfall enthält das Granulat aber nahezu 100 Prozent Kieselgur, d.h. jedenfalls mindestens 90 Prozent. Zur Erzeugung des Granulates kann ein Anteil an Bindemittel von nur etwa 0,5 Prozent ausreichend sein.

25 Das Granulat kann bei einer möglichen Ausgestaltung der Erfindung als weiteren Bestandteil Zeolithe enthalten, die das Aufschmelzen des Granulates auf der Metallschmelze verhindern oder zumindest verlangsamen.

Das erfindungsgemäße Abdeckmittel kann mit Vorteil aus der Trockenmasse von Filtermaterialien gewonnen werden, welche als Abfallprodukt in der Getränkeindustrie anfallen. Dadurch können Kosten für Wiederaufbereitung bzw. Entsorgung gespart werden. Gleichzeitig wird eine kostengünstige Herstellung des Abdeckmittels erreicht.

Aufgrund der Korngrößenverteilung des Granulates wird eine Staubentwicklung verringert, wobei das granulierten Material bevorzugt eine Korngröße von 0,1 bis 20 mm, besonders vorzugsweise von 1 bis 15 mm hat.

Die Druckfestigkeit der Körner sollte dabei so gewählt sein, dass sie zertretbar sind, sodass im Falle von Körnern in Personenbereichen keine Unfallgefahr besteht.

Das Schüttgewicht des erfindungsgemäßen Granulats liegt bevorzugt zwischen 0,2 bis 0,6 kg/dm³, vorzugsweise zwischen 0,3 bis 0,4 kg/dm³. Aufgrund des geringen Schüttgewichts wird vermieden, dass das Abdeckmittel in eine Schlackeschicht auf der Metallschmelze einsinkt. Außerdem ergibt bereits eine vergleichsweise dünne Schicht des Abdeckmaterials auf der Metallschmelze eine gute thermische Isolierwirkung.

Bei einer bevorzugten Ausgestaltung enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Abdeckmaterial Kohlenstoff, vorzugsweise bis zu 10 Prozent. Durch den Gehalt an Kohlenstoff wird das Aufschmelzen des Granulates verzögert.

Die Herstellung des Granulates kann bei einem Ausführungsbeispiel der Erfindung aus Filterkuchen aus der Getränkeindustrie erfolgen, welche bis zu 90 Prozent Kieselgur und weitere Bestandteile, wie Perlit (z.B. bis zu 5 Prozent) enthalten.

Das Filtermaterial wird bevorzugt zunächst vorbehandelt, z.B. durch Pressen, um den Feuchtigkeitsgehalt auf ca. 30 bis 50 Prozent, bevorzugt 40 bis 45 Prozent, besonders bevorzugt auf 42 bis 43 Prozent einzustellen. Dieser Feuchtigkeitsgehalt eignet sich gut für die Granulierung des Materials. Das

Filtermaterial kann optional vorab in einer alkalischen Lösung oder in reinem Wasser (z.B. in einer Gegenspülanlage) gewaschen werden, um möglicherweise vorhandene organische Bestandteile und anderes Fremdmaterial zu entfernen. Die Granulierung des Filterkuchens erfolgt dann mit einem für die Granulation gängigen Verfahren (z.B. Wirbelschichtgranulation), wobei dem Filterkuchen Bindemittel zugesetzt wird. Vorzugsweise werden als Bindemittel Bentonit, Wasserglas, Polyvinylalkohol, Polysaccharide oder auch Zellulose oder diese Substanzen enthaltende Mischungen verwendet.

Das Granulat sollte nach seiner Herstellung einem Trocknungsprozess unterzogen werden. Das Material sollte bei der Aufgabe auf die Metallschmelze möglichst wenig Feuchtigkeit (weniger als 5 Prozent, bevorzugt weniger als 1 Prozent, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Prozent Restfeuchte) enthalten. Eine Trocknungstemperatur von mindestens 150°C, bevorzugt wenigstens 200°C ist vorteilhaft, um im Material verbliebende organische Substanzen auszutreiben. Durch Trocknung in einem Wirbelschichttrockner können verbliebende Feinanteile (insbesondere lungengängige Partikel) des Granulats entfernt werden. Das entfernte Material kann bei der Granulierung dem Prozess wieder zugeführt werden.

Erfindungsgemäß kann auch ein getrockneter Filterkuchen als Ausgangsmaterial verwendet werden. Diesem wird zum Granulieren entsprechend Wasser zugesetzt, um eine geeignete Granulierfeuchte einzustellen.

Der feuchte Filterkuchen kann mit Vorteil direkt durch Zusetzen von Bindemittel und Wasser in einen für die Granulation (z.B. Wirbelschichtgranulation) geeigneten Zustand gebracht werden. Eine Trocknung erfolgt dann ausschließlich nach der Granulation.

- Patentansprüche -

Patentansprüche

1. Verfahren zur isolierenden Abdeckung einer Metallschmelze, wobei auf die Oberfläche der Metallschmelze ein siliziumoxidhaltiges Granulat aufgegeben wird,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Granulat Kieselgur enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat bis zu 70%, vorzugsweise bis zu 80%, besonders bevorzugt bis zu 90% Kieselgur enthält.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat mindestens 90% Kieselgur enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat bis zu 5% Perlit enthält.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat aus einem Kieselgur enthaltenden Filtermaterial erhalten wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat ein Schüttgewicht von 0,2 bis 0,6 kg/dm³, vorzugsweise vom 0,3 bis 0,4 kg/dm³ aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat aufgrund seiner Korngrößenverteilung nicht staubt.

5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat Korngrößen von 0,1 bis 20 mm, vorzugsweise von 1 bis 15 mm aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Metallschmelze in einem Stahlverteiler oder in einer Stahlgießpfanne befindet.

10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat zur Verzögerung des Aufschmelzens Kohlenstoff und/oder Zeolithe enthält.

11. Granulat als Abdeckmittel für eine Metallschmelze,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
15 dass das Granulat Kieselgur enthält.

12. Verwendung eines in der Trockenmasse bis zu 90% Kieselgur enthaltenden Filtermaterials, bevorzugt eines Getränkefiltermaterials, zur Herstellung eines Granulates zur isolierenden Abdeckung einer Metallschmelze.

13. Verfahren zur Herstellung eines Granulates zur isolierenden
20 Abdeckung einer Metallschmelze, mit den Verfahrensschritten:

- Vorbehandeln eines Kieselgur enthaltenden Filterkuchens zur Einstellung eines vorgegebenen Feuchtigkeitsgehalts,
- Granulieren oder Pelletieren des vorbehandelten Filterkuchens.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der
25 Filterkuchen vor der Vorbehandlung gewaschen wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschen in einer Gegenspülanlage unter Verwendung von Wasser oder einer alkalischen Spüllösung erfolgt.

5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass zum Granulieren oder Pelletieren dem Filterkuchen ein Bindemittel zugesetzt wird.

17. Verfahren zur Herstellung eines Granulates zur isolierenden Abdeckung einer Metallschmelze, mit den Verfahrensschritten:

- 10 - Vermischen eines Kieselgur enthaltenden, feuchten Filterkuchens mit Bindemittel,
- Granulieren oder Pelletieren des mit Bindemittel vermischten Filterkuchens.

15 18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel Polyvinylalkohol, Polysaccharide, Wasserglas, Bentonit oder Zellulose enthält.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der granulierten oder pelletierten Filterkuchen getrocknet wird.