

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 833/2009**

(22) Anmeldetag: **28.05.2009**

(43) Veröffentlicht am: **15.12.2010**

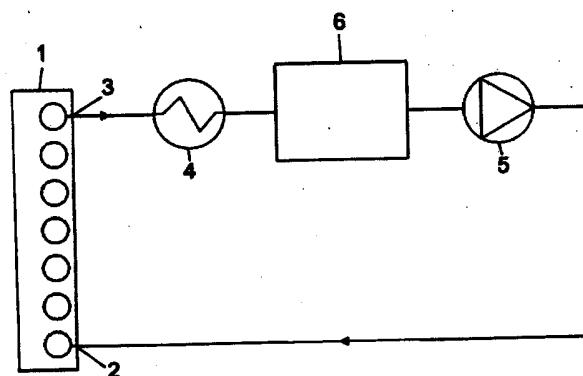
(51) Int. Cl.⁸: **C22B 9/00** (2006.01),
C09K 5/08 (2006.01),
C21C 5/46 (2006.01),
F27B 1/22 (2006.01),
F27B 1/24 (2006.01),
F27B 3/24 (2006.01),
F27B 3/26 (2006.01),
F27B 14/08 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

METTOP GMBH
A-8700 LEOBEN (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR KÜHLUNG EINES METALLURGISCHEN OFENS**

(57) Bei einem Verfahren zur Kühlung eines metallurgischen Ofens mit mindestens einem, von einem Kühlmedium durchströmten Kühlelement, wird ein Kühlmedium, das mindestens eine ionische Flüssigkeit enthält, vorzugsweise daraus besteht, durch das Kühlelement geleitet. Hierdurch werden die mit Wasserkühlung verbundenen Probleme, wie die Gefahr von Wasserstoffexplosionen und Beschädigungen der Ofenauskleidung, vermieden.



Zusammenfassung:**Verfahren zur Kühlung eines metallurgischen Ofens**

Bei einem Verfahren zur Kühlung eines metallurgischen Ofens mit mindestens einem, von einem Kühlmedium durchströmten Kühlelement, wird ein Kühlmedium, das mindestens eine ionische Flüssigkeit enthält, vorzugsweise daraus besteht, durch das Kühlelement geleitet. Hierdurch werden die mit Wasserkühlung verbundenen Probleme, wie die Gefahr von Wasserstoffexplosionen und Beschädigungen der Ofenauskleidung, vermieden.

Verfahren zur Kühlung eines metallurgischen Ofens

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

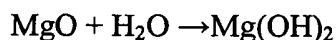
In der Regel wird in Kühlelementen in metallurgischen Öfen Wasser als Kühlmedium eingesetzt. Es gibt im Stand der Technik verschiedene Ausführungen von solchen Kühlelementen, die sich hinsichtlich Geometrie und Führung des Kühlmediums unterscheiden. Die Kühlelemente können an der Wand, in der Wand oder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

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

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

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

Ferner kann Wassereintritt in den Ofen zu großen Problemen mit dem Feuerfestmaterial der Ofenausmauerung führen, wenn - wie es insbesondere in der Nichteisenmetall- und Ferrolegierungsindustrie üblich ist - MgO-hältiges Material verwendet wird. Bei Kontakt mit Wasser kommt es zur Reaktion von Periklas (MgO) zu Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), d.h. Hydratation, und einer damit verbundenen Volumszunahme von bis zu 115 %:



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

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

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

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

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

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

Ionische Flüssigkeiten enthalten als Kationen, die insbesondere auch alkyliert sein können, zum Beispiel Imidazolium, Pyridinium, Pyrrolidinium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Piperidinium, Morpholinium, Ammonium oder Phosphonium, die mit einer Vielzahl unterschiedlicher Anionen, wie z.B. Sulfat-Derivaten, Phosphat-Derivaten, Halogeniden, fluorierten Anionen, beispielsweise Tetrafluorborat, Hexafluorborat, Trifluoracetat, Trifluormethansulfonat oder Hexafluorphosphat, Sulfonaten, Phosphinaten

oder Tosylaten, kombiniert werden können. Auch organische Anionen, wie Imide und Amide, können ionische Flüssigkeiten bilden.

Viele Vertreter dieser Verbindungsklasse zeichnen sich bereits ohne große strukturelle Optimierung durch vergleichsweise hohe Wärmekapazitäten und Wärmespeicherdichten, sowie hohe Thermostabilitäten aus. Außerdem besitzen ionische Flüssigkeiten einen vernachlässigbaren bzw. gar keinen Dampfdruck.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Beispiel:

In einem metallurgischen Ofen in Labormaßstab wurden 10 kg Kupfer aufgeschmolzen. Die Temperatur des Kupferschmelzbades betrug etwa $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Um den Schadensfall und einen Austritt des Kühlmediums aus einem defekten Kühlelement zu simulieren, wurde ein Stahlröhrchen in das Schmelzbad eingebracht und eine ionische Flüssigkeit mit Hilfe einer Schlauchpumpe unter Bad eingebracht. Als ionische Flüssigkeit wurden 2 l Triethylmethylphosphoniumdibutylphosphat eingesetzt. Die Durchflussgeschwindigkeit der ionischen Flüssigkeit betrug 200 ml/min.

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

In Fig. 1 ist ein erfindungsgemäßes geschlossenes Kühlkreislaufsystem dargestellt. Das Kühlmedium, das mindestens eine ionische Flüssigkeit enthält, tritt über den Zulauf 2 mit der Temperatur T_1 , z.B. Raumtemperatur bis etwa $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, in das Kühlelement 1 ein und durchströmt die im Kühlelement 1 angeordneten Kühlkanäle, bis es über den Ablauf 3 mit erhöhter Temperatur T_2 ($T_2 = T_1 + \Delta T$; z.B. $\Delta T = 0$ bis $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) wieder aus dem Kühlelement 1 austritt. In einem Wärmetauscher 4 wird das Kühlmedium wieder auf die für die entsprechende Kühlanwendung im Kühlelement 1 erwünschte Temperatur T_1 abgekühlt, wobei die abgegebene Wärmemenge ΔT z.B. zur Dampferzeugung genutzt werden kann. Für die Kreislaufführung des Kühlmediums ist nach dem Wärmetauscher 4 eine Pumpe 5 angeordnet. Im Kühlkreislauf ist außerdem ein Sammelbehälter 6 vorgesehen, z.B. zwischen dem Wärmetauscher 4 und der Pumpe 5, in dem das die ionische Flüssigkeit enthaltende Kühlmedium gesammelt wird und aus dem bei Bedarf Kühlmedium entnommen oder zu dem Kühlmedium hinzugefügt werden kann.

Patentansprüche:

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

005458

1/1

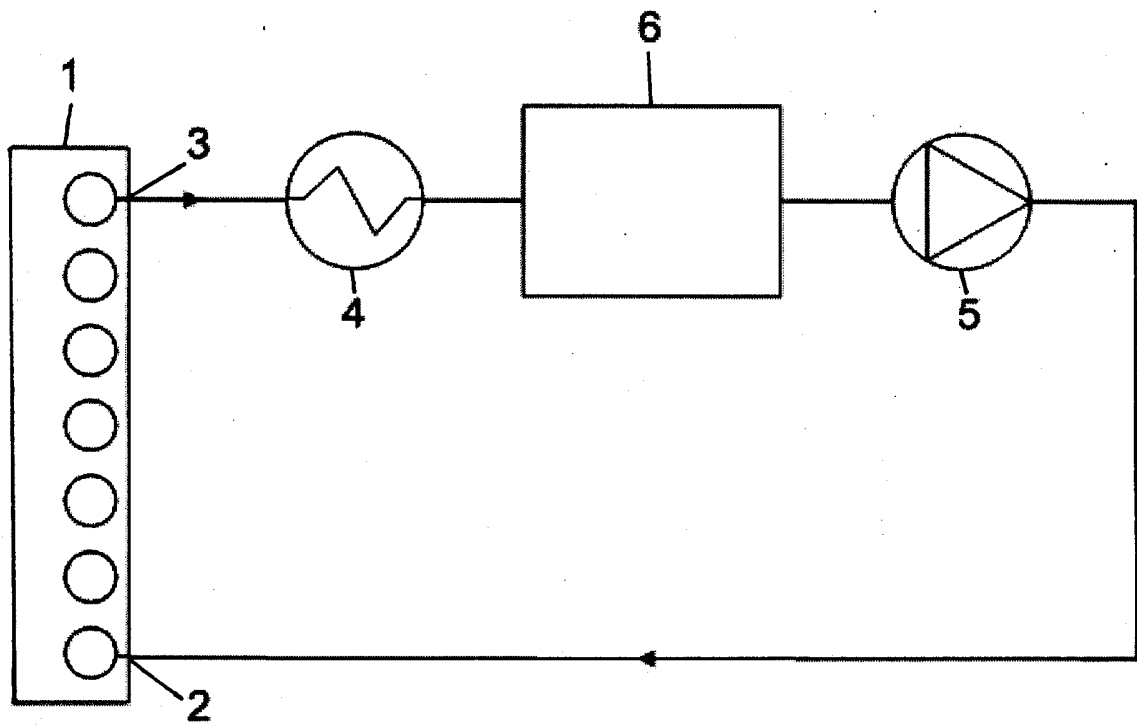


Fig. 1



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC⁸:
C22B 9/00 (2006.01); **C09K 5/08** (2006.01); **C21C 5/46** (2006.01); **F27B 1/22** (2006.01);
F27B 1/24 (2006.01); **F27B 3/24** (2006.01); **F27B 3/26** (2006.01); **F27B 14/08** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA:
C22B 9/00, C09K 5/08, C21C 5/46E, F27B 1/22, F27B 1/24, F27B 3/24, F27B 3/26, F27B 14/08

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
C22B, C09K, C21C, F27B

Konsultierte Online-Datenbank:
EPODOC, WPI, X-FULL, IPDL

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **28. Mai 2009** eingereichten Ansprüchen **1 - 9** erstellt.

Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	US 2275515 A1 (Dunham) 10. März 1942 (10.03.1942) <i>Beschreibung, S. 1, Sp. 1, Z. 33 - 55, Sp. 2., Z. 1 - 9, 46 - 55, S. 2, Sp. 1, Z. 1 - 9, 16 - 62, Sp. 2, Z. 46 - 75, S. 3, Sp. 1, Z. 1 - 25; Fig. 1, 2; Ansprüche 1 - 10</i> --	1, 2, 4, 5, 7, 8
A	DE 1103366 B1 (L. & C. Steinmüller GmbH) 30. März 1961 (30.03.1961) <i>Beschreibung, Sp. 2, S. 39 - 54, Sp. 3, Z. 1 - 2, 21 - 28, Sp. 7, Z. 1 - 6; Ansprüche 1, 4, 5</i> ----	1 - 10

Datum der Beendigung der Recherche:
19. November 2009

☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Prüfer(in):
Dr. AIGNER

¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung** für einen Fachmann **nahellegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das **von Bedeutung** ist (Kategorien X oder Y), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung **veröffentlicht** wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie X), aus dem ein **älteres Recht** hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.