

Brevet N° **83361**  
 du **13.05.81**  
 Titre délivré : **1980**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre  
 de l'Économie et des Classes Moyennes  
 Service de la Propriété Intellectuelle  
 LUXEMBOURG

*Ag. M.*

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

- Continental Alloys S.A. (1)  
 B.P. 40, L - 210 DOMMELDANGE (2)  
 représentée par Monsieur René NEYEN, ingénieur (2)
- dépose(nt) ce treize mai 1980 quatre vingt-un (3)  
 à *15* heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg : (4)
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)  
 Verfahren zum Erhöhen der Ausbeuten im Rahmen von metallothermischen  
 Prozessen.
2. la délégation de pouvoir, datée de Luxembourg le 07 mai 1981  
 3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires;  
 4. 1 planches de dessin, en deux exemplaires;  
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
- le déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) : (5)  
 Monsieur Aloyse TANSON  
 50 rue Tinant  
 L - 2622 LUXEMBOURG
- revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)  
 déposée(s) en (7)  
 le (8)  
 au nom de (9)  
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (10)  
 Administration Centrale de l'ARBED, Case Postale 1802, Luxembourg (10)  
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les  
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)  
 Le Mandataire

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à *15* heures



Pr. le Ministre  
 de l'Économie et des Classes Moyennes,

P. A.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Patentanmeldung

Anmelder : Continental Alloys S.A.

B.P. 40

2010 Dommeldange

Grand-Duché de Luxembourg

Verfahren zum Erhöhen der Ausbeuten im Rahmen  
von metallothermischen Prozessen

Verfahren zum Erhöhen der Ausbeuten im Rahmen von metallothermischen Prozessen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erhöhen der Aus-  
5 beuten im Rahmen von metallothermischen Prozessen, bei denen Gemische aus Metallen, Metalloxyden und Reduktionsmitteln gezündet werden, wobei Metallschmelzen und Schlackenschmelzen entstehen.

Die metallothermischen Prozesse, wie insbesondere das alumino- sowie  
10 das silico-thermische Verfahren zum Reduzieren von Metalloxyden zu Metallen, sind seit langem bekannt. So werden z.B. Chrommetall und Legierungen wie Ferrovanadium (FeV) und Ferroniobium (FeNb), alumino-thermisch und Ferromolybdän (FeMo) silicothermisch hergestellt. Ferro- wolfram (FeW) wird alumino-silicothermisch hergestellt.

15

Der Ablauf solcher Verfahren vollzieht sich üblicherweise diskontinu-  
ierlich und zwar wird ein fertig zubereitetes Gemisch aus Metalloxyd  
Reduktionsmittel (Al, Si) und evtl. Metall (Fe) in ein ortsfestes oder  
verfahrbares Reaktionsgefäß eingebracht und gezündet. Hierzu verwendet  
20 man generell chemische oder elektrische Starter.

Ist die Zündung eingeleitet, so läuft die gewünschte Reaktion mit Vehe-  
renz und hoher Geschwindigkeit ab; Eingriffe sind praktisch unmöglich,  
da das Reaktionsgefäß aus Sicherheitsgründen mit einer möglichst dicht  
25 anliegenden Abzugshaube abgedeckt werden muss, um die heißen Abgase einer Gasreinigungsanlage zuführen zu können.

Nach 2-4 Minuten hat sich die Metallphase von der Schlackenphase ge-  
trennt und man lässt den Inhalt des Reaktionsgefäßes abkühlen und er-  
30 starren. Frühestens nach Erkalten der Schlacke und des Metalls lässt

sich gemäss dem Stand der Technik die Ausbeute lediglich ermitteln, während Massnahmen zur Erhöhung derselben, wie bereits angedeutet, nicht möglich sind.

- 5 Die hier in Frage kommenden Metalloxyde sind teure Substanzen, die in den entsprechenden Erzen in zum Teil verschwindend geringen Konzentrationen vorliegen.

Das Ziel der Erfindung bestand demnach darin ein Verfahren vorzuschla-  
10 gen, das es erlaubt, die traditionellen Metall-Ausbeuten in entscheidendem Mass zu verbessern. Dieses Ziel wird erreicht durch das erfindungsgemässe Verfahren, das vorsieht ein Gemisch aus Metalloxyden und Reduktionsmitteln sowie evtl. Eisen zuzünden, wobei eine Metallschmelze sowie eine Schlackenschmelze entstehen, und das dadurch gekennzeichnet  
15 ist, dass man nach dem Abbrand die noch flüssige Schlacke zum Erhöhen ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit einem geeigneten Mittel, vorzugsweise Flusspat versetzt, dass man die Schmelze elektrothermisch erhitzt und sie während einem empirisch ermittelten Zeitraum mit zusätzlichem Reduktionsmittel behandelt, bis nahezu das gesamte, noch in der Schla-  
20 cke befindliche Metalloxyd umgesetzt und das entstandene Metall in die Metallphase abgewandert ist.

Der Grundgedanke der zur Entwicklung des erfindungsgemässen Verfahrens geführt hat, geht davon aus, dass es nicht sinnvoll ist, zum Beeinflus-  
25 sen der Ausbeuten bei einem metallothermischen Prozess in die Prozessphase einzugreifen, während welcher die eigentliche Reaktion abläuft. Viel ergiebiger muss es sein, wenn man diese Reaktion ablaufen lässt und die entstandenen Produkte zu einem Zeitpunkt in welchem sie noch beeinflusst werden können, einer spezifischen Behandlung unterwirft.  
30 Dieser Zeitpunkt ist im wesentlichen dann gegeben, wenn sowohl die Metall- als auch die Oxydphase im flüssigen Zustand vorliegen. Die spezifische Behandlung besteht erfindungsgemäss in einem Nachreduzieren der Schlackenschmelze unter Heizen und Umrühren.

- 35 So sieht das erfindungsgemässe Verfahren vor, dass man zum Erhitzen der Schmelze und zum gleichzeitigen Rühren der geschmolzenen Schlacke zumindest ein Elektrodenpaar in die Schlacke taucht und mit einem Zwei-

phasen-Strom von etwa 65 V/12500 A versorgt, wobei man vorzugsweise wassergekühlte Graphitelektroden verwendet.

Die einzelnen Verfahrensschritte werden anhand der Beschreibung der 5 Zeichnungen erläutert, in denen die Fig. 1,2 und 3 schematische Darstellungen der einzelnen Prozess-Phasen zeigen.

Die Fig. 1 zeigt ein Reaktionsgefäss (0), das auf nicht dargestellten Schienen verfahrbar angeordnet ist. Das Gefäss wird mit einem Gemisch 10 (1) aus Metalloxyd wie z.B. Nb2O5, Eisen in der Form von Pulver oder feinen Schrotten sowie Aluminiumpulver gefüllt. Das Gemisch (1) kann ein Gewicht von mehr als 3t aufweisen.

Nach dem Verfahren des Reaktionsgefässes (0) unter eine heb- und senk- 15 bare Schutz- und Absaughaube (20), wird wie in Fig. 2 dargestellt, das Gemisch (1) gezündet. Hierbei reagiert der Gefässinhalt heftig, die Haube (20) wird abgesenkt, nach 2-4 Minuten angehoben und das heisse Gefäss rasch zu der nächsten, in Fig. 3 dargestellten Prozesstrufe verfahren.

20

Inzwischen ist die Reaktion abgeklungen, die Schlacken (2) und die Metallphase (3) liegen noch weitgehend in flüssiger Form vor. Die Schlacke (2) wird mit Calciumfluorid (CaF<sub>2</sub>) versetzt und dadurch ihre Leitfähigkeit erhöht. Dann werden in die Schlacken (2) ein oder mehrere 25 Elektrodenpaare (30) eingetaucht, die mit einem Leistungs-Transformator (31) verbunden sind. Letzterer liefert einen Zweiphasenstrom von etwa 65 V/12500A. Der nun folgende Prozess begreift ein kontinuierliches elektrothermisches Heizen der Schlacken sowie des Metallbades, nach dem bekannten ES-Modus, wobei es innerhalb der Schlacken zu einer ausgepräg- 30 ten Bewegung kommt. In der Tat induzieren die von den Elektroden ausgehenden Magnetfelder in den leitfähigen Schlacken Ströme, die in Analogie zur Rührtechnik, so wie sie in den Stranggiesskokillen üblich ist, wirken. Bei Versuchen die zum Zweck hatten, das Heizen mit Hilfe starker Gasbrenner als Alternative zum elektrischen Heizen zu erproben, 35 musste festgestellt werden, dass die Schlacken wärmeisolierend wirken. Jedenfalls konnten die zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens notwendigen Wärmemengen nur unter hohem Aufwand erzielt werden, so

dass die Heizung über Elektroden sich als vorteilhafter erwies.

Zur praktischen Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens gehört selbstverständlich eine Prozesskontrolle. Erfindungsgemäss wird vorge-  
5 sehen, dass man im Verlauf des Nachreduzierens der Schlacken mit einem Reduktionsmittel Schlackenproben entnimmt und die Gehalte an nicht umgesetztem Reduktionsmittel sowie Metalloxyd ermittelt. In der Tat muss man das erfindungsgemässe Behandeln von Metalloxyden mit metallischem Aluminium oder Silizium sorgfältig durchführen, wobei insbesondere zu  
10 beachten ist, dass einerseits immer genügend Reduktionsmittel zur Verfügung steht, um die Nachreduktion aufrechtzuerhalten. Gleichzeitig ist die Verwendung von Ueberschüssen zu vermeiden, da eine hohe Aufnahme von Aluminium oder Silizium in dem herzustellenden Metall bzw. der Ferrolegierung nicht erwünscht ist.

15

Ueberschüsse an Aluminium bzw. Silizium garantieren zwar bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens hervorragende Ausbeuten, doch geschieht dies auf Kosten der Qualität des Endproduktes, wenn dieses weder hoch Al- noch Si-haltig sein soll.

20

Jedenfalls ist es erfordert, den Zeitpunkt der Schlackenproben-Entnahme sowie die Mengen der bereits erfolgten Zugaben festzuhalten und auf diesem Wege Erfahrungswerte zu sammeln, die es gestatten, das Verfahren ohne analytische Kontrolle durchzuführen und die Zugabe an Reduktions-  
25 mittel rein zeitmässig zu regeln.

Die durch das erfindungsgemässe Verfahren erzielbaren Vorteile lassen sich wie folgt zusammenfassen :

30 Betrachtet man bspw. die Herstellung von Ferroniob ( $\text{FeNb}$ ) ausgehend von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Eisen und Aluminium, so sind gemäss dem Stand der Technik in den Schlacken rund 6% Nb vorhanden. Das erfindungsgemässe Verfahren gestattet es, den Gehalt an Nb in den Schlacken praktisch auf Null zu reduzieren, wobei man allerdings eine relativ hohe Al-Konzentration im End-  
35 produkt in Kauf nehmen müsste. Sieht man jedoch von einer drastischen Nachreduktion ab, so lassen sich die Nb-Gehalte in den Schlacken auf 1,5-2% Nb verringern, ohne dass es zu qualitätskritischen Aufnahmen an

Al im Endprodukt kommt. Somit können dank den erfindungsgemässen Verfahren Nb-Ausbeuten oberhalb 98% erreicht werden. Die Nachreduktion gemäss der Erfindung dauert im vorliegenden Fall nur 20-35 Minuten.

- 5 Nicht unerheblich ist schliesslich die Tatsache, dass das erfindungsgemässe Verfahren es gestattet, diese hohen Ausbeuten zu erreichen, ohne von dem traditionellen und unter bequemen Bedingungen durchführbaren "top-firing" abzuweichen, bei dem das Ausgangsgemisch von oben her gezündet wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erhöhen der Ausbeuten im Rahmen von metallothermischen  
Prozessen zum Herstellen von Metallen sowie Ferrolegierungen, das  
5 vorsieht ein Gemisch aus Metalloxyden, Reduktionsmitteln und evtl.  
Eisen zu zünden, wobei eine Metallschmelze sowie eine Schlacken-  
schmelze entstehen, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Ab-  
brand die noch flüssige Schlacke zum Erhöhen ihrer elektrischen  
Leitfähigkeit mit einem geeigneten Mittel, vorzugsweise Flusspat  
10 versetzt, dass man die Schmelze elektrothermisch erhitzt und sie  
während einem empirisch ermittelten Zeitraum mit zusätzlichem Re-  
duktionsmittel behandelt, bis nahezu das gesamte, noch in der  
Schlacke befindliche Metalloxyd umgesetzt und das entstandene Metall  
in die Metallphase abgewandert ist.  
15
2. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum  
Erhitzen der Schmelze und zum gleichzeitigen Rühren der geschmolze-  
nen Schlacke zumindest ein Elektrodenpaar in die Schlacke taucht  
und mit einem Zweiphasen-Strom von etwa 65 V/12500 A versorgt.  
20
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
man wassergekühlte Elektroden vorzugsweise aus Graphit verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass man  
25 zum Verhindern einer übermäßigen Aufnahme von nicht umgesetztem  
Reduktionsmittel in die Metallphase, im Verlauf des Behandeln der  
Schlackenschmelze mit einem Reduktionsmittel Schlackenproben ent-  
nimmt, den Zeitpunkt der Entnahme festhält und auf Grund der in den  
Proben ermittelten Gehalte an nicht umgesetztem Reduktionsmittel  
30 sowie Metalloxyd, die Zugabe weiterer bestimmter Mengen an Reduk-  
tionsmittel vornimmt bzw. abbricht.



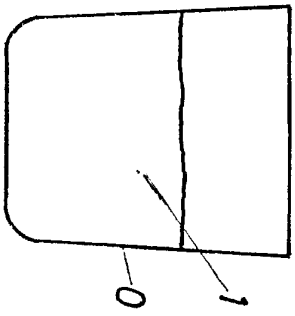


FIG. 1

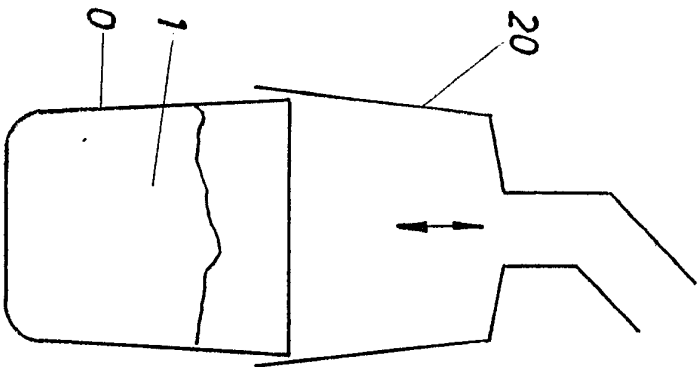


FIG. 2

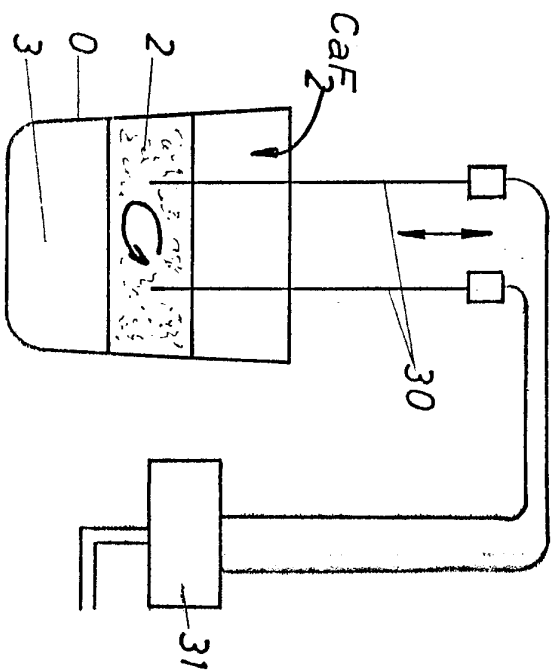


FIG. 3