



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 412 481 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 996/2003
(22) Anmeldetag: 30.06.2003
(42) Beginn der Patentdauer: 15.08.2004
(45) Ausgabetag: 25.03.2005

(51) Int. Cl.⁷: **C22B 7/04**
C22B 7/02, C21B 3/06

(73) Patentinhaber:
PATCO ENGINEERING GMBH
CH-6300 ZUG (CH).

(54) VERFAHREN ZUM AUFBEREITEN VON SCHLACKEN UND STÄUBEN AUS DER EDELSTAHLHERSTELLUNG

(57) Bei einem Verfahren zum Aufbereiten von Schlacken und Stäuben aus der Edelstahlherstellung zu hydraulisch aktiven Zementzuschlagstoffen und Vorlegierungen zur Edeltahlerzeugung, bei welchem die schmelzflüssigen Schlacken und Stäube bei Temperaturen zwischen 1500° C und 1800° C über einem kohlenstoffhaltigen Eisenbad reduziert werden, wird der CO₂-Partialdruck über dem Bad kontrolliert und unter einem temperaturabhängigen Maximalwert gehalten, wobei der Partialdruck-Maximalwert 15 Vol.% bei 1500° C und 20 Vol.% bei 1800° C nicht übersteigen soll.

AT 412 481 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Aufbereiten von Schlacken und Stäuben aus der Edelstahlherstellung zu hydraulisch aktiven Zementzuschlagstoffen und Vorlegierungen zur Edeltahlerzeugung.

Für Stahlschlacken wurde in der WO 00/65108 A1 bereits vorgeschlagen, die flüssigen Schlacken bzw. Eisenträger, wie beispielsweise Elektroöfen-, Konverterschlacken, Stäube aus der Stahlherstellung, Walzwerkzunder oder sekundär metallurgische Rückstände mit Chromerzen oder chrom- und/oder nickelhaltigen Stäuben umzusetzen, wobei Badtemperaturen zwischen 1600°C und 1800°C bevorzugt eingehalten werden sollten. Zu diesem Zwecke wurde bei der Aufarbeitung derartiger Stahlschlacken ein kohlenstoffhaltiges Eisenbad vorgelegt, wobei durch Reduktion eine hochwertige Ferrochromlegierung aus den Chromerzen bzw. den chrom- und/oder nickelhaltigen Stäuben gewonnen werden konnte, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wesentlich verbessert wird.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich nun unmittelbar auf Schlacken und Stäube aus der Edelstahlherstellung und damit auf spezielle Stahlschlacken. Entsprechend der Zusammensetzung derartiger Ausgangsprodukte, müssen Chromerze bzw. chrom- und/oder nickelhaltige Stäube nicht mehr zugesetzt werden, wenn es bei der Aufarbeitung von Schlacken und Stäuben aus der Edeltahlerstellung um die Rückgewinnung der Legierungselemente des jeweiligen Edelstahles geht. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens lässt sich aber beispielsweise durch Zusatz von Cr-, V-, Mo-, Nb- Erzen bzw. Konzentrationen weiter verbessern. Wie bereits für Stahlschlacken vorgeschlagen, gelingt eine derartige Rückreduktion von relativ unedlen Legierungsbestandteilen nur bei relativ hohen Temperaturen, wobei bei Badtemperaturen von über 1600°C Schlackenendchromgehalte von weit unter 500 ppm erzielbar sind, wobei Chrom nahezu quantitativ in das kohlenstoffhaltige Eisenbad reduziert wird. Wie in der WO 00/65105 A1 im Zusammenhang mit Stahlschlacken bereits ausgeführt, kann das erforderliche hohe Temperaturniveau für die Rückreduktion von Chrom aus Chromstäuben nur durch eine entsprechende Nachverbrennung gewährleistet werden, wobei weiters ein entsprechend rascher Stoffaustausch gewährleistet werden muss.

Mit der vorliegenden Erfindung soll dieses bekannte Verfahren für Edeltahlschlacken bzw. Stäuben weiter verbessert werden, wobei insbesondere die Gefahr einer Rückoxidation von Legierungselementen bei der zur Erzielung der hohen Temperaturen erforderlichen Nachverbrennung verhindert werden soll.

Die Erfindung zielt somit darauf ab, die Edeltahlelemente weitestgehend quantitativ aus der Schlacke in ein Metallbad zu reduzieren, sodass unmittelbar Schlacken gebildet werden können, welche als hydraulisch aktive Zementzuschlagstoffe ohne Umweltbelastung eingesetzt werden können.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen darin, dass der CO₂-Partialdruck über dem Bad kontrolliert wird und unter einem temperaturabhängigen Maximalwert gehalten wird, wobei der CO₂-Partialdruck-Maximalwert 15% des Gesamtdruckes bei 1500° C und 20% des Gesamtdruckes bei 1800° C nicht übersteigen soll. Erfindungsgemäß wurde somit erkannt, dass thermische Energie erforderlichenfalls weitgehend in Form von elektrischer Energie bzw. induktiv eingebracht und/oder entsprechende Brennstoffe gewählt werden müssen, um zu verhindern, dass das bei den entsprechend hohen Temperaturen bei der Nachverbrennung gebildete CO₂ wiederum oxidierend wirkt und zu einer neuerlichen Verschlackung der unedleren Legierungselemente führt. Erfindungsgemäß wird diese Rückverschlackung durch eine Kontrolle des CO₂-Partialdruckes und eine entsprechende Begrenzung des Maximalwertes gelöst, wobei sich gezeigt hat, dass die Gefahr einer Rückoxidation durch CO₂ bei höheren Temperaturen geringer wird, da überraschender Weise die entsprechend heißeren Legierungsmetalle sich edler verhalten als bei niedrigeren Temperaturen. In diesem Sinne wird erfindungsgemäß der CO₂-Partialdruck-Maximalwert bei Temperaturen von 1500°C auf 15% des Gesamtdruckes in der Gasphase beschränkt, wohingegen der entsprechende Grenzwert bzw. CO₂-Partialdruck-Maximalwert bei 1800°C 20% des Gesamtdruckes betragen darf, um sicher zu verhindern, dass eine Rückoxidation in die Schlacke erfolgt.

Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass das kohlenstoffhaltige Fe-Bad induktiv beheizt wird und im Gasraum eine Nachverbrennung des gebildeten CO zu CO₂ unter Berücksichtigung der maximalen CO₂-Partialdrücke vorgenommen wird. Durch die induktive Beheizung des kohlenstoffhaltigen Eisenbades kann ein erheblicher Teil der erforderlichen thermi-

schen Energie ohne CO_2 Bildung aufgebracht und die Nachverbrennung entsprechend geführt werden, um den Wärmebedarf ergänzend zu decken.

Um sicherzustellen, dass die entsprechend gereinigten und von Edstahllegierungselementen freien Schlacken ohne Bedenken als hydraulisch aktive Zementzuschlagstoffe eingesetzt werden können, wird mit Vorteil das Verfahren so geführt, dass die Basizität (CaO/SiO_2) der gebildeten Schlacke durch SiO_2 -Zusatz auf Werte zwischen 1 und 1,6 und der Al_2O_3 -Gehalt auf Werte nach der Reduktion zwischen 6 und 18 Gew.% eingestellt wird.

Insgesamt wird somit, wie bei den bekannten Verfahren zur Schlackenaufbereitung, mit einem sogenannten Eisenbadreaktor gearbeitet, wobei im Regulus Vanadin, Chrom und andere Legierungsmetalle vor allem in der Karbidform vorliegen, wohingegen beispielsweise Nickel sich in der kohlenstoffhaltigen Resteisenschmelze unmittelbar löst. Bei induktiver Erhitzung auf eine Eisenbadtemperatur von über 1500°C wird während des Reduktionsprozesses Kohlenstoff verbraucht und muss über Lanzen, Unterbaddüsen oder dergleichen ergänzt werden, wodurch gleichzeitig eine entsprechende Turbulenz an der Grenzfläche zwischen Schlacke und Eisenschmelze, und damit eine hohe Reaktionsfläche, erzielt werden kann. Um die entsprechende Temperatursteigerung auf max. 1800°C zu gewährleisten, kann das bei der Reduktion gebildete Kohlenmonoxid zumindest teilweise entsprechend den Vorgaben für den Partialdruck-Maximalwert zu CO_2 nachverbrannt werden. In diesem Sinne kann auch in den Eisenbadreaktornachverbrennungsraum Brennstoff eingespritzt werden und teilverbrannt werden, um die entsprechenden CO_2 -Partialdruck-Maximalwerte zu gewährleisten. Die Partialdrucke der jeweiligen Verbrennungsprodukte H_2O bzw. CO_2 im Falle einer Teilnachverbrennung bedürfen im Hinblick auf das von der Ausgangsanalyse abhängige Reduktionspotential der reduzierten Metalle, wie beispielsweise Nickel, Chrom, Vanadin oder dergleichen, einer präzisen Kontrolle. Bei 1680°C darf z.B. der CO_2 -Partialdruck keinesfalls größer als 18% des Gesamtdruckes betragen, um eine Rückverschlackung zu verhindern. Je unedler die jeweiligen Metalle desto niedriger ist der jeweils zulässige CO_2 -Partialdruck, wobei unedle Metalle bei entsprechend höheren Temperaturen sich edler verhalten. In aller Regel wird der nicht durch partielle Verbrennung oder Nachverbrennung eingebrachte Teil der Energie zwischen 40% und 60% des Gesamtwärmebedarfs betragen, wobei diese Werte von der jeweiligen Edstahlschlackenanalyse abhängig sind.

Wesentlich für die Verwendbarkeit als hydraulisch aktiver Zementzuschlagstoff ist in diesem Zusammenhang vor allem die Einstellung der Schlackenbasizität auf Werte zwischen 1 und 1,6 sowie die Einstellung des Al_2O_3 -Gehaltes nach der Reduktion auf Werte zwischen 6 und 18 Gew.%. Entsprechend günstige Parameter für die Erzielung hoher Frühfestigkeit und hoher Endfestigkeit lassen sich durch entsprechende Kontrolle weiterer Schlackenbestandteile erzielen. Insbesondere ist es besonders vorteilhaft das Verfahren so durchzuführen, dass der MgO -Gehalt der Schlacken nach der Reduktion unter 20 Gew.%, der TiO_2 -Gehalt unter 2 Gew.% und der Fe_xO_y -Gehalt unter 2 Gew.% gehalten wird. Bei entsprechender Einstellung des CO_2 -Partialdruck-Maximalwertes lässt sich der Gehalt an Schwermetallen in der Schlacke nach der Reduktion weit unter 800 ppm halten, sodass beim Einsatz derartiger hydraulisch aktiver Zementzuschlagstoffe keine nennenswerte Beeinträchtigung der Umwelt erfolgt. Übliche Nachverbrennungsverfahren, wie sie bisher Verwendung finden, führen zu CO_2 -Gehalten von etwa 80 Vol.%, wobei zu berücksichtigen ist, dass das bei den hohen Temperaturen gebildete CO_2 sich nicht mehr mit dem Badkohlenstoff ins Gleichgewicht setzt und somit eine, dem Boudouard'schen Gleichgewicht entsprechende Verteilung zwischen CO und CO_2 nicht eintritt.

Bei der Aufarbeitung von Halogeniden, und insbesondere fluoridhaltigen Schmelzen, wird mit Vorteil so vorgegangen, dass die Schmelzen durch Aufblasen oder Einblasen von Wasserdampf oder wasserstoffhaltigen Brennstoffen und Verbrennungssauerstoff unter Bildung von Halogenwasserstoff umgesetzt werden, wobei intermediär gebildetes CaO mit sauren Bestandteilen der Schlacke wie Al_2O_3 oder SiO_2 neutralisiert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand einer in der Zeichnung schematisch dargestellten Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens näher erläutert. In der Zeichnung ist mit 1 ein Einschmelzzyklon bzw. ein Schmelzbrenner bezeichnet, welchem die Edstahlstäube und additive Zusatzbrennstoffe und Verbrennungssauerstoff aufgegeben werden. Verbrennungsabgase entstehen in diesem Brenner bei Temperaturen zwischen 1600°C und 1700°C und werden über die Leitung 2 abgezogen, wohingegen die Aufgabe der Ausgangs-

materialien schematisch über die Leitungen 3 und 4 angedeutet ist.

Die geschmolzene Schlacke gelangt über einen Bodenauslass 5 in eine Pfanne 6. Sofern hier ein hoher Fluoridgehalt vorliegt, erfolgt das bevorzugte Einblasen von Wasserdampf oder wasserstoffhaltigen Brennstoffen, welches über die Leitung 7 erfolgt. In der Pfanne 6 wird hierbei CaF_2 mit H_2O zu CaO und 2HF umgesetzt, wobei das intermediär gebildete CaO rasch mit den sauren Bestandteilen der Schmelze, wie beispielsweise Al_2O_3 und SiO_2 reagiert und auf diese Weise neutralisiert wird. In analoger Weise werden z.B. MgCl_2 oder CaCl_2 mit H_2O zu MgO bzw. CaO und 2HCl umgesetzt. Der gebildete Fluorwasserstoff gelangt über die Leitung 8 und eine Wasserquechke in einen Reaktor 9, wobei durch neuerliche Umsetzung mit CaO hier wiederum CaF_2 bzw. Fluss-Spat gewonnen werden kann. Der Pfanne wird Edelstahlschlacke unmittelbar über eine Rinne 10 aufgegeben, da diese Edelstahlschlacke in der Regel flüssig anfällt und lediglich die Edelstahlstäube bzw. Additive mit dem Schmelzbrenner 1 aufgeschmolzen werden müssen.

Die die Pfanne 6 verlassende, von Fluorid befreite, Schlacke gelangt über eine Leitung 11 bzw. eine Rinne in einen Induktionseisenbadreaktor 12, in welchem ein kohlenstoffhaltiges Eisenbad 13 vorgelegt ist. Die flüssige Schlacke 14 wird über dem Eisenbad reduziert, wobei der auf diese Weise verbrauchte Kohlenstoffgehalt des Eisenbades durch Einblasen von Kohlenstoff und Erdgas über eine Lanze 15 ergänzt wird. Um eine Rückoxidation hier zu verhindern, kann der Kohlenstoff mit Inertgasen oder Erdgas eingestoßen werden. Um über der flüssigen Schlacke 14 eine entsprechende Temperatur zu gewährleisten, wird Heißwind über die Leitung 2 zugeführt, wobei bei Heißwindtemperaturen von 1100°C bis 1200°C Verbrennungstemperaturen bis etwa 2000°C erzielt werden können, und wobei dieser Heißwind oder Heißwindsauerstoffgemische durch eine entsprechende Verfahrensführung, abhängig von der Menge an Zusatzbrennstoff und Sauerstoff, im Einschmelzreaktor 1 hohe Mengen an CO und nur geringe Mengen an CO_2 enthält. Das auf diese Weise in den Induktionseisenbadreaktor eingebrachte, in hohem Ausmaße CO haltige Gas sowie das bei der Reduktion aus dem kohlenstoffhaltigen Eisenbad gebildete CO , wird in der Folge zur Erhöhung der Temperatur nachverbrannt, wofür über eine Lanze 16 Sauerstoff eingeblasen wird. Die Nachverbrennung wird hierbei so geführt, dass die Partialdrücke temperaturabhängig 15% des Gesamtdruckes bei 1500°C und 20% des Gesamtdruckes bei 1800°C nicht übersteigen.

Die Schlacke bzw. die gebildete Vorlegierung wird gesondert abgestochen, wobei die Schlacke über die Leitung 17 unmittelbar einem Granulator 18 zugeführt werden kann. Anstelle eines Granulators 18 kann auch eine entsprechende Zerstäubung zu kleinsten Partikeln vorgenommen werden, wodurch unmittelbar Zement bzw. zementartige Produkte erzielt werden. Die Eisenbadlegierung enthält neben Eisen, Chrom, Nickel und Kohlenstoff und kann als Vorlegierung bei der Edelstahlherstellung neuerlich Verwendung finden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Aufbereiten von Schlacken und Stäuben aus der Edelstahlherstellung zu hydraulisch aktiven Zementzuschlagstoffen und Vorlegierungen zur Edeltahlerzeugung, bei welchem die schmelzflüssigen Schlacken und Stäube bei Temperaturen zwischen 1500°C und 1800°C über einem kohlenstoffhaltigen Eisenbad reduziert werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass der CO_2 -Partialdruck über dem Bad kontrolliert wird und unter einem temperaturabhängigen Maximalwert gehalten wird, wobei der CO_2 -Partialdruck-Maximalwert 15% des Gesamtdruckes bei 1500°C und 20% des Gesamtdruckes bei 1800°C nicht übersteigen soll.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das kohlenstoffhaltige Fe-Bad induktiv beheizt wird und im Gasraum eine Nachverbrennung des gebildeten CO zu CO_2 unter Berücksichtigung der maximalen CO_2 -Partialdrücke vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Basizität (CaO/SiO_2) der gebildeten Schlacke durch SiO_2 -Zusatz auf Werte zwischen 1 und 1,6 und der Al_2O_3 -Gehalt auf Werte nach der Reduktion zwischen 6 und 18 Gew.% eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der MgO -Gehalt der Schlacken nach der Reduktion unter 20 Gew.%, der TiO_2 -Gehalt unter 2 Gew.% und der Fe_xO_y -Gehalt unter 2 Gew.% gehalten wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gehalt an Schwermetallen in der Schlacke nach der Reduktion unter 800 ppm gehalten wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass halogenid-hältige Schmelzen durch Aufblasen oder Einblasen von Wasserdampf oder wasserstoffhäftigen Brennstoffen und Verbrennungssauerstoff zur Bildung von Halogenwasserstoff umgesetzt werden, wobei intermediär gebildete Oxide, wie z.B. CaO oder MgO, mit sauren Bestandteilen der Schlacke wie A_2O_3 oder SiO_2 neutralisiert wird.

HIEZU 1 BLATT ZEICHNUNGEN

