

PCT

 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

 Internationales Büro

 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C22B 7/04, C21B 3/00, 11/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/15855 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT99/00224 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. September 1999 (14.09.99) (30) Prioritätsdaten: A 1556/98 15. September 1998 (15.09.98) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOLDER- BANK FINANCIERE GLARUS AG [CH/CH]; Insel 14, CH-8750 Glarus (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EDLINGER, Alfred [AT/CH]; Chilemattweg 31, CH-5400 Baden (CH). (74) Anwalt: HAFFNER, Thomas, M.; Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CZ, HU, MX, NZ, SK, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>

(54) Title: METHOD FOR REPROCESSING STEEL SLAGS AND FERRIFEROUS MATERIALS

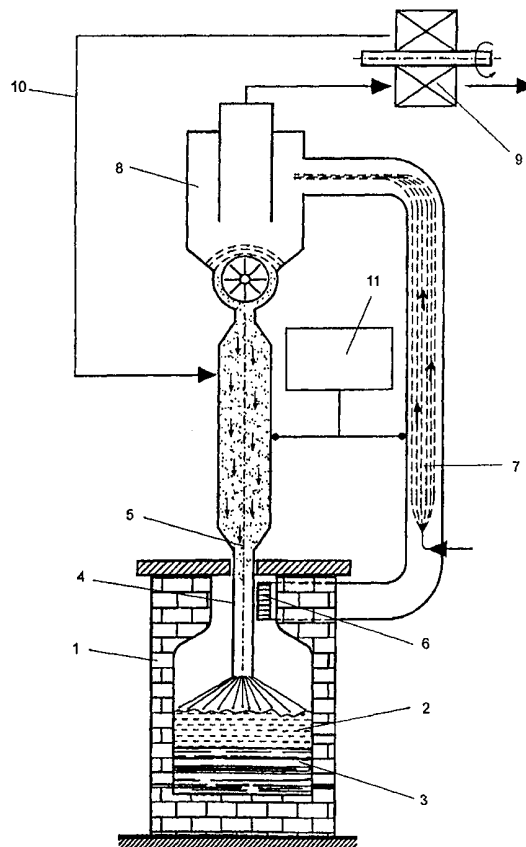
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFARBEITEN VON STAHLSCHLACKEN UND EISENTRÄGERN

(57) Abstract

The invention relates to a method for reprocessing steel slags and ferriferous materials, e.g. electric furnace slags, converter slags, fine ores, dusts from steel manufacturing, millscale for obtaining pig iron and environmentally safe slags, wherein a molten slag and an iron bath are used at a volume ratio ranging between 0.5:1 and 1.5:1, wherein carboniferous material is introduced in the bath and hot air is blown. A mixed slag is obtained from the initial slags and the ferriferous materials having alkalinity CaO/SiO_2 ranging between 1.2 and 2.5 and placed in a hearth type furnace or a ladle, wherein hot air for post-combustion of CO formed from the carbon in the bath is blown with a post-combustion degree of $\text{PC} = (\text{a}) (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})/(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$ between 0.70 and 0.85. The hot exhaust gases of the furnace or the ladle are evacuated tangentially to the axis of the mouth of the hot air feeding lance.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufarbeiten von Stahlschlacken und Eisenträgern, wie z.B. Elektroofen-, Konverter-Schlacken, Feinerzen, Stäuben aus der Stahlherstellung, Walzwerkzunder zur Gewinnung von Roheisen und umweltverträglichen Schlacken, wobei geschmolzenes Schlacken- und Eisenbad in einem Volumenverhältnis zwischen 0,5:1 und 1,5:1 eingesetzt werden und Kohlenstoffträger in das Bad eingebracht und Heißwind aufgeblasen wird. Aus den Ausgangsschlacken und Eisenträgern wird eine Mischschlacke mit einer Basizität CaO/SiO_2 zwischen 1,2 und 2,5 eingestellt, welche in einen Herdofen oder eine Pflanne verbracht wird, wobei Heißwind zur Nachverbrennung des aus dem Badkohlenstoff gebildeten CO mit einem Nachverbrennungsgrad $\text{PC} = \text{Formel (a): } (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})/(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$ zwischen 0,70 und 0,85 aufgeblasen wird. Die heißen Abgase des Ofens oder der Pflanne werden tangential zur Achse der Mündung der Heißwindzuführungs-lanze abgezogen.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zum Aufarbeiten von Stahlschlacken und Eisenträgern

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Aufarbeiten von Stahlschlacken und Eisenträgern, wie z.B. Elektroofen-, Konverter-Schlacken, Feinerzen, Stäuben aus der Stahlherstellung, 5 Walzwerkzunder zur Gewinnung von Roheisen und umweltverträglichen Schlacken.

Aus der WO 96/24696 ist ein Verfahren zur Herstellung von Roh- 10 eisen oder Stahl und Zementklinker aus Schlacken bekanntgeworden, bei welchem eisenoxidhaltige flüssige Schlacken, wie beispielsweise Stahlwerksschlacke, mit Eisenoxidträgern und Kalk vermischt wurde, worauf eine Ferritschlacke gebildet wurde. Diese Ferritschlacke wurde anschließend in einem Reduktionsreak- 15 tor unter Ausbildung eines Eisenbades und einer Sinterphase unter Verbrennung von Kohlenstoff reduziert, worauf die Sinterphase als Klinker ausgebracht wurde.

Schlacken weisen eine relativ geringe Wärmeleitfähigkeit und 20 eine gegenüber Eisen etwa 1,5 bis 2fache Wärmekapazität auf. Wesentlich für die Wirtschaftlichkeit eines derartigen Verfahrens ist die erzielbare Wärmeübertragung bzw. der sogenannte Nachverbrennungsgrad. Der Nachverbrennungsgrad ist hiebei wie folgt definiert:

25

$$\text{Nachverbrennungsgrad} = \frac{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}}{\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}} \text{ Gasphase}$$

Mit den bekannten Verfahrensweisen wurde bisher ein nur unzurei- 30 chender Nachverbrennungsgrad sichergestellt. Auch die

$$\text{Wärmeübertragung} = 1 - \frac{H_g - H_b}{H_{pc}}$$

35 H_g ... Enthalpie des Gases (bei Gastemperatur)

H_b ... Enthalpie des Gases (bei Schmelz-Temperatur)

H_{pc} .. Verbrennungs-Enthalpie (bei Schmelz-Temperatur)

ist bei den bekannten Verfahrensweisen für eine wirtschaftliche Verfahrensweise nicht ausreichend.

5 Thermische Wirkungsgrade von weit über 70 % werden weder bei konventionellen Hochofentechnologien, noch bei anderen Verfahren, wie beispielsweise Wirbelschichtverfahren erzielt. So ist es bereits bekannt, vorreduzierte und zumindest teilweise vorge-
10 blasen, wobei unter Reduktion der Charge Kohle in einer Wirbelschicht vergast wird und Schwammeisen eingeschmolzen und abgezogen wird. Derartige Einschmelzvergasungsreaktionen sind zu allem Überfluß in der Regel auf das gewünschte Roheisenausbringen optimiert, sodaß eine umweltverträgliche Schlacke nicht
15 gebildet wird.

In älteren Vorschlägen der Anmelderin sind bereits Verfahren der eingangs genannten Art zur Gewinnung von Roheisen und umweltver-
20 träglichen Schlacken beschrieben, bei welchen geschmolzenes Schlacken- und Eisenbad in einem Volumenverhältnis zwischen 0,5:1 und 1,5:1 eingesetzt werden und Kohlenstoffträger in das Bad eingebracht sowie Heißwind aufgeblasen wird.

Mit den bekannten Verfahren wurde neben einer Aufarbeitung von
25 Stahlschlacken, wie beispielsweise Elektroofenschlacken, in erster Linie auf die Aufarbeitung von Konverterschlacken abgezielt und es wurde, wenngleich nur fakultativ, auch Sauerstoff in das Bad eingeblasen. Konverterschlacken und insbesondere LD-Schlacken zeichnen sich gegenüber Elektroofenschlacken durch
30 eine wesentlich höhere Basizität CaO/SiO_2 von zumeist über 3 aus, wohingegen Elektroofenschlacken eine etwas geringere Basizität aufweisen. Mit Rücksicht auf die verschiedenen Möglichkeiten, wie sie in den älteren Vorschlägen aufgezeigt wurden, wurde in erster Linie auf die Führung des Verfahrens in einem
35 Konverter abgezielt und es wurde eine mehr oder minder aufwendige Blasttechnologie eingesetzt. Prinzipiell war dieses

ältere Verfahren naturgemäß aber auch für die Verwendung in Öfen oder Pfannen geeignet.

Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, die bekannten
5 Verfahren für die Verwendung vor allem mit Elektroofenschlacken zu verbessern und gleichzeitig mit geringerem apparativen Aufwand als gemäß den älteren Vorschlägen das Auslangen zu finden. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das Verfahren der eingangs genannten Art im wesentlichen darin, daß aus den
10 Ausgangsschlacken und Eisenträgern eine Mischschlacke mit einer Basizität CaO/SiO_2 zwischen 1,2 und 2,5 eingestellt wird und diese Schlacke in einen Herdofen oder eine Pfanne verbracht wird, daß Heißwind zur Nachverbrennung des aus dem Badkohlenstoff gebildeten CO mit einem Nachverbrennungsgrad $\text{PC} = \frac{V(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})}{V(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})}$ zwischen 0,70 und 0,85 aufgeblasen
15 wird und daß die heißen Abgase des Ofens oder der Pfanne tangential zur Achse der Mündung der Heißwindzuführungslanze abgezogen werden. Durch die Verwendung von Öfen bzw. Pfannen kommen wesentlich kostengünstigere Einrichtungen zum Einsatz, bei welchen auch der Kostenanteil der Feuerfestzustellung
20 wesentlich geringer ist. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß hier ein höherer Verschleiß von Feuerfestmaterialien ohne übermäßige Investitionen in Kauf genommen werden kann, wird somit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine wesentlich höhere Basizität von bis zu 2,5 für zulässig erachtet, sodaß ins-
25 besondere Elektroofenschlacken ohne Kalksatz bzw. ohne nennenswerte Absenkung der Basizität unmittelbar verwendet werden können. Gleichzeitig kann aber nun im Rahmen eines E-Stahlwerkes eine vollständige Beherrschung der in E-Stahlwerken anfallenden Abfallströme sichergestellt werden. Neben Elektroofenschlacke
30 fallen hier Pfannenschlacken, Stäube, Walzzunder und Ofenausbruchsmaterial als Abfälle an, welche unmittelbar mit dem erfindungsgemäßen Verfahren entsorgt bzw. verwertet werden können, wobei gleichzeitig ein im wesentlichen spurenelement-
35 freies, kostengünstiges, flüssiges Roheisen erzielt wird. Dadurch, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren die Nachverbrennung auf Werte von 0,7 bis 0,85 und insbesondere auf Werte um 0,8

gesteigert wird, gestaltet sich auch die Steuerung des erfindungsgemäßen Verfahrens wesentlich einfacher, da es lediglich erforderlich ist für die entsprechende Kohlenstoffzufuhr in das Bad zu sorgen und eine entsprechende Durchmischung von Schlacke und Bad sicherzustellen und das in der Schlacke gelöste CO in der Folge mit mit hoher Geschwindigkeit auftreffendem Heißwind nachzuverbrennen. Ein Einblasen bzw. Durchblasen von Sauerstoff oder Heißluft durch das Bad kann zur Gänze entfallen, sodaß der apparative Aufwand wesentlich verringert werden kann. Kohlenstoff kann prinzipiell über einfache Lanzen oder aber Bodendüsen zugeführt werden, wodurch sich die Kosten für die Pfanne bzw. den Ofen nicht wesentlich erhöhen. Kohlenstoff kann aber auch durch Tauchlanzen in das Bad eingeblasen werden. In besonders vorteilhafter Weise kann Kohlenstoff auch grobkörnig direkt auf das Schmelzbad von oben aufgegeben werden, wobei eine bodengeführte Pfanne eingesetzt werden kann. Wesentlich für die Effizienz der Nachverbrennung und damit die hohe Wärmeübertragung und den Verzicht auf eine zusätzliche Beheizung des Ofens bzw. der Pfanne durch externe Beheizungsmaßnahmen ist aber auch die erfindungsgemäß vorgeschlagene Ableitung der heißen Abgase des Ofens, welche erfindungsgemäß tangential zur Achse der Mündung der Heißwindzuführungslanze erfolgen soll. Mit einer derartigen Gasführung gelingt es nicht nur den gewünschten Nachverbrennungsgrad sicher zu erzielen, sondern auch den gewünschten Wärmeübergang zu gewährleisten, sodaß eine Reihe von Abfällen von Elektrostahlwerken, wie sie eingangs beschrieben wurden, kostengünstig entsorgt bzw. verwertet werden können.

Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die abgezogenen Abgase in einer weiteren, externen Nachverbrennungsstrecke mit Zusätzen aus der Gruppe Feinerze, Stäube, Walzzunder und ggf. weiterem Brennstoff versetzt werden und die erwärmten Feststoffe gemeinsam mit dem Heißwind auf die Schlacke aufgeblasen werden. In diese Nachverbrennungsstrecke können naturgemäß auch Abfallströme des Elektrostahlwerkes zumindest teilweise aufgeschmolzen werden, wobei aufgrund der Einstellung des Nachverbrennungsgrades im Ofen bzw. der Pfanne zwischen 0,7

und 0,85 hier noch eine hinreichende chemische Energie in den Abgasen enthalten ist, um eine derartige wirkungsvolle Nachverbrennung außerhalb des Ofens oder der Pfanne sicherzustellen. In weiterer Folge oder alternativ kann aber auch so vorgegangen werden, daß die Verbrennungsabgase der Nachverbrennungsstrecke über einen Heißzyklon zur Abscheidung der ggf. verflüssigten Feststoffe und einen Wärmetauscher zur Erwärmung des Heißwindes geführt werden, wodurch eine besonders hohe Energieausbeute erzielt wird.

10

Die teilweise kalten Abfallströme können mit Vorteil vor der Aufgabe aufgeschmolzen werden, wobei vorzugsweise so vorgegangen wird, daß die Zusätze in einem Schmelzzyklon aufgeschmolzen werden und in flüssiger Form den basischen Schlacken, wie z.B. Stahlschlacken oder Elektroofenschlacken, zugemischt werden, worauf die Mischschlacke in den Ofen bzw. die Pfanne verbracht und die heißen O₂-hältigen Treibgase des Schmelzzyklons als Heißwind auf die Schlacken aufgeblasen werden.

15

20 Eine wirkungsvolle Begrenzung der Nachverbrennung im Ofen bzw. der Pfanne und eine entsprechende Konvektion mit hoher Wärmeübertragung im Inneren des Gasraumes des Ofens oder der Pfanne kann noch dadurch verbessert werden, daß in der Leitung für die heißen Abgase des Ofens oder der Pfanne ein gegenüber dem Gasdruck im Gasraum des Ofens oder der Pfanne verringerter Druck eingehalten wird.

25

Insgesamt ergeben sich bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung in erster Linie Vorteile im Zusammenhang mit dem Betrieb eines E-Stahlwerkes, wobei konzentriert Zink bzw. zinkoxidhaltige Produkte, welche aus anfallenden Stäuben entstehen, vor Ort weiter veredelt oder direkt metallurgischen Verarbeitern übergeben werden können. Die stark basischen Hüttenreststoffe sowie Ausbruchsmaterialien, wie beispielsweise Ofenausbruchsmaterial, können durch Zugabe von kostengünstigen sauren Feinerzen zu einem hochwertigen Klinkerersatz und hochwertigen Roh-eisen umgewandelt werden. Zur Absenkung der Basizität der

30

35

Elektroofen- oder Konverterschlacken können mit Vorteil auch Hochofenschlacken eingesetzt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Es wurden Elektroofenschlacke, Pfannenschlacke, Ofenstäube sowie Feinerze der nachfolgenden Zusammensetzungen eingesetzt:

Elektroofenschlacke	
Komponente	Anteil (%)
CaO	35
SiO ₂	14
MgO	4
Al ₂ O ₃	6
MnO	5
TiO ₂	0,3
Cr ₂ O ₃	1
Na ₂ O	0,1
K ₂ O	0,1
P ₂ O ₅	1
FeO	32
Summe	98,50
C/S	2,50

10

15

20

Pfannenschlacke	
Komponente	Anteil (%)
Fe, FexOy	0,0
CaO	54,0
MgO	4,3
MnO	0,0
SiO ₂	20,0
Al ₂ O ₃	6,2
ZnO	0,0
TiO ₂	0,0
Cr ₂ O ₃	0,1
Na ₂ O	0,0
P ₂ O ₅	0,0
CaF	8,2
Rest	7,3 %
Total	100,0 %
C/S	2,7

Filterstaub	
Komponente	Anteil (%)
Fe, FexOy	19,2
CaO	14,3
MgO	0,0
MnO	2,4
SiO ₂	3,9
Al ₂ O ₃	2,6
ZnO	29,0
TiO ₂	0,0
Cr ₂ O ₃	0,5
Na ₂ O	1,0
P ₂ O ₅	0,4
H ₂ O	20,0
Rest	6,7
Total	100,0
C/S	3,7

In einem Elektroofenstahlwerk fallen derartige Einsatzmaterialien an, wobei Elektroofenschlacke üblicherweise in 10 bis 12facher Menge der Pfannenschlacke bzw. der Filterstäube anfällt. Zur Absenkung der Basizität wurde als saure Komponente eine Feinerzqualität der nachfolgenden Zusammensetzung eingesetzt:

Feinerz	
Komponente	Anteil (%)
Fe ₃ O ₄	81
Mn ₂ O ₃	0,3
P	3,5
SiO ₂	10
Al ₂ O ₃	1,7
CaO	2,3
MgO	1
Summe	99,8
C/S	0,23

10 Aus zementtechnologischen Gründen wurde für die Zielschlacke eine CaO zu SiO₂-Basizität von 1,5 und ein Al₂O₃-Gehalt zwischen 10 und 15 Gew.% eingestellt. Die Mischungsbilanz errechnet sich hierbei wie folgt:

$$15 \quad (C/S) = \frac{X \cdot CaO \text{ (Feinerz)} + CaO \text{ (Misch-Schlacke)}}{(X) \cdot SiO_2 \text{ (Feinerz)} + SiO_2 \text{ (Misch-Schlacke)}}$$

Daraus ergibt sich, abhängig von der Zielschlackenbasizität (C/S) der zuzusetzende Feinerzanteil (X) wie folgt:

$$20 \quad X = \frac{CaO \text{ (Mischschlacke)} - (C/S) \cdot SiO_2 \text{ (Mischschlacke)}}{(C/S) \cdot SiO_2 \text{ (Feinerz)} - CaO \text{ (Feinerz)}}$$

Bei einer Stahlwerksjahresproduktion von 60000 Jahrestonnen Elektroofenschlacke, 5000 Jahrestonnen Pfannenschlacke und 4500

Jahrestonnen Filterstaub ergibt sich eine Mischschlacke mit nachfolgender Analyse:

Mischschlacke	
Komponente	Anteil (%)
CaO	36
SiO ₂	15
MgO	3,9
MnO	4,6
FeO	29
Al ₂ O ₃	6
ZnO	2
TiO ₂	0,3
Cr ₂ O ₃	0,9
Na ₂ O	0,1
P ₂ O ₅	0,9
CaF ₂	0,6
Summe	99,3
C/S	2,4

5

Zur Einstellung der gewünschten Zielbasizität von 1,5 wurde 1 t Mischschlacke mit 1,06 t Feinerz verblasen, womit sich eine Vorschlackenanalyse wie folgt ergibt:

10

15

20

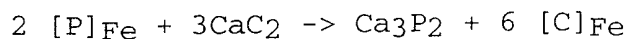
Vorschlacke	
Komponente	Anteil (%)
CaO	19
SiO ₂	12,7
MgO	2,5
MnO	2,4
FeO	57
Al ₂ O ₃	3,9
ZnO	1
TiO ₂	0,15
Cr ₂ O ₃	0,45
Na ₂ O	0,05
P ₂ O ₅	0,45
CaF ₂	0,3
Summe	99,9
C/S	1,5

- Nach weitestgehender Reduktion dieser Schlacke, beispielsweise in einer Reduktionspfanne, ähnlich einer bodengespülten, sekundärmetallurgischen Pfanne wurde folgende Schlackenzusammensetzung und folgende Eisenbadzusammensetzung erzielt:

Schlacke	
Komponente	Anteil (%)
CaO	49,2
SiO ₂	32,9
MgO	6,4
Al ₂ O ₃	10,1
TiO ₂	0,4
Na ₂ O	0,1
CaF ₂	0,8
Summe	99,9
C/S	1,5

Eisen	
Komponente	Anteil (%)
Mn	3,8
Cr	0,6
P	0,4
C	4
Fe	91

Insgesamt ergibt sich somit aus 1 t Vorschlacke 0,386 t Schlacke und 0,442 t Eisenbad, wobei das erzielbare Eisen sich dadurch auszeichnet, daß es weder Kupfer noch Zinn enthält. Durch
 5 Zwischenfrischen und Bildung kleiner hochkonzentrierter Spezial-
 schlackenmengen können die Elemente Mangan, Chrom und Phosphor
 aus einer derartigen Badzusammensetzung in konventioneller Weise
 leicht entfernt werden. Die selektive P-Abtrennung kann in
 vorteilhafter Weise unter reduzierenden Bedingungen vorgenommen
 10 werden:



sodaß "hochchromhaltiges" Roheisen für den Elektroofen verfügbar
 wird.

15 Aus diesem Ausführungsbeispiel ergibt sich, daß die Abfallströme
 eines Elektroofenstahlwerkes in einfacher Weise beherrscht
 werden können. Neben den eingangs genannten Zusätzen und Stäuben
 können natürlich auch Filterstaubschmelzen aus Müllver-
 brennungsanlagen erfolgreich eingesetzt werden, wobei allerdings
 20 darauf geachtet werden muß, daß es sich hier um weitgehend
 schwermetallfreie Filterstaubschmelzen handeln soll. Eine
 übliche Zusammensetzung derartiger Filteraschen oder Flugaschen
 aus thermischen Kraftwerken ist nachfolgend angegeben:

Asche	
Komponente	Anteil (%)
L.o.I.	7
SiO ₂	24,4
Al ₂ O ₃	11,8
Fe ₂ O ₃	2,3
CaO	12,7
MgO	2,0
SO ₃	13,3
K ₂ O	5,2
Na ₂ O	5,9
TiO ₂	1,2
Mn ₂ O ₃	0,12
P ₂ O ₅	1,1
Cl	5,5
Cd	0,06
Cr	0,13
Cu	0,37
Ni	0,03
Pb	2
Zn	3
Summe	98,11
C/S	0,52

Wenn derartige Flugaschen bzw. Müllverbrennungsfilteraschen eingesetzt werden, um die Basizität auf Werte zwischen 1,5 und 1,2 abzusenken, gilt nach den eingangs angestellten Berechnungsmethoden, daß je t Elektroofenschlacke etwa 0,35 t der aus Müllverbrennungsanlagen gewonnenen Schlackenschmelze eingesetzt werden müssen. Die Schlackenschmelze, wie sie aus Müllverbrennungsanlagen hergestellt wurde, wies die nachfolgende Zusammensetzung auf:

Schlackenschmelze	
Komponente	Anteil (%)
SiO ₂	36
Al ₂ O ₃	17
Fe ₂ O ₃	3
CaO	18
MgO	3
S	1
K ₂ O	7,6
Na ₂ O	8
TiO ₂	1,7
Mn ₂ O ₃	0,17
P ₂ O ₅	1,16
Cr	0,15
Cu	0,15
Pb	0,15
Zn	0,15
Summe	97,23

Die erzielte Mischschlacke wies nachfolgende Zusammensetzung auf:

Mischschlacke	
Komponente	Anteil (%)
CaO	30
SiO ₂	20
MgO	3,8
Al ₂ O ₃	9
Mn ₂ O ₃	3,8
TiO ₂	0,7
S	0,3
Cr ₂ O ₃	1
Cu	0,04
Pb	0,04
Zn	0,04
Na ₂ O	2,2
K ₂ O	2
P ₂ O ₅	1
Fe ₃ O ₄	24,7
Summe	98,62
C/S	1,5

Nach Reduktion dieser Mischschlacke wurde neben einem Metallbad die nachfolgende Endschlacke gebildet:

5

Endschlacke	
Komponente	Anteil (%)
CaO	44
SiO ₂	29,4
MgO	5,6
Al ₂ O ₃	13,2
TiO ₂	1
Na ₂ O	3
K ₂ O	3
Summe	99,2
C/S	1,5

Aus 1 t Mischschlacke wurden 0,68 t dieser Schlacke sowie 0,23 t eines Eisenbades gebildet, dessen Richtanalyse wie folgt bestimmt wurde:

Eisenbad	
Komponente	Anteil (%)
Mn	10
Cr	4,4
Cu	0,15
P	4,3
C	4
Fe	76

5

Bedingt durch die Verwendung von Müllverbrennungsaschen wurde nun ein Eisenbad mit Restkupfer ausgebildet, wobei der Kupferwert für eine Reihe von Produkten als akzeptabel einzustufen sein dürfte. Auch hier empfiehlt es sich das gebildete Eisenbad
10 zwischenzufrischen, um auf diese Weise zumindest die Verschlackung von Mangan, Chrom und Phosphor in Spezialschlacken zu erzielen, wofür konventionelle Verfahrensweisen eingesetzt werden können. Die bei derartigen Frischverfahren gebildete Spezialschlacke enthält relativ hohe Anteile an Schadstoffen,
15 die aber gesondert verwertet werden können.

In der Pfanne bzw. im Ofen können somit auch Schlacken und Stäube anderer Verbrennungsanlagen, wie beispielsweise Müllverbrennungsanlagen oder thermischen Kraftwerken in einfacher Weise
20 mitentsorgt werden, wobei, wie eingangs erwähnt, die erfindungsgemäße Verfahrensführung ihre wirtschaftlich besonders hohe Bedeutung in erster Linie in Elektroofenstahlwerken besitzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit Hilfe der in der
25 Zeichnung schematisch dargestellten Vorrichtung durchgeführt werden. In der Zeichnung zeigt Fig. 1 eine erste Ausführung einer Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und Fig. 2 eine zweite Ausbildung der Vorrichtung.

In Fig. 1 ist mit 1 ein Herdofen bezeichnet, in welchem die Schlacke 2 auf der Eisenvorlage 3 aufschwimmt. Über die Zuführungslanze 4 wird Heißwind zur Nachverbrennung des aus dem Badkohlenstoff gebildeten CO aufgeblasen, wobei die heißen Abgase des Ofens 1 tangential zur Achse 5 der Mündung der Heißwindzuführungslanze 4 über eine Öffnung 6 abgezogen werden. In der Nachverbrennungsstrecke 7 werden die abgezogenen Abgase mit Zusätzen aus der Gruppe Feinerze, Stäube, Walzzunder und ggf. weiteren Brennstoff versetzt und über einen Heißzyklon 8 zur Abscheidung der ggf. verflüssigten Feststoffe und einen Gasregenerativwärmetauscher 9 geführt. Im Gasregenerativwärmetauscher 9 wird Kaltluft erwärmt, worauf der Heißwind der Zuführungslanze 4 über eine Leitung 10 zugeführt wird und gemeinsam mit dem im Heißzyklon 8 abgeschiedenen verflüssigten Feststoffen auf das Schlackenbad 2 aufgeblasen wird. Zwischen Heißwindzuführungslanze 4 und der Nachverbrennungsstrecke 7 kann zusätzlich noch ein Staubregenerativwärmetauscher 11 angeordnet sein.

In Fig. 2 ist eine abgewandelte Ausbildung der Einrichtung gemäß Fig. 1 dargestellt, wobei für gleiche Teile die Bezugszeichen beibehalten wurden. Bei dieser Ausbildung werden die über die Öffnung 6 des Ofens 1 abgezogene Verbrennungsabgase unmittelbar einem Gasregenerativwärmetauscher zur Erwärmung des Heißwindes zugeführt. Heißwind wird über eine Leitung 12 einem Schmelzzyklon 13 zugeführt, in welchem die über die in die Leitung 12 mündende Leitung 17 eingebrachten Zusätze aufgeschmolzen werden. Die verflüssigten Zusätze werden in einer Pfanne 14 mit der über die Leitung 15 zugeführten Stahlschlacke vermischt, worauf die gebildete Mischschlacke in den Ofen 1 verbracht wird, wie schematisch mit 16 angedeutet ist. Die heißen O₂-hältigen Treibgase des Schmelzzyklons 13 werden über die Zuführungslanze 4 als Heißwind auf die Schlacken 2 aufgeblasen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Aufarbeiten von Stahlschlacken und Eisen-
trägern, wie z.B. Elektroofen-, Konverter-Schlacken, Feinerzen,
5 Stäuben aus der Stahlherstellung, Walzwerkzunder zur Gewinnung
von Roheisen und umweltverträglichen Schlacken, wobei geschmol-
zenes Schlacken- und Eisenbad in einem Volumenverhältnis
zwischen 0,5:1 und 1,5:1 eingesetzt werden und Kohlenstoffträger
in das Bad eingebracht und Heißwind aufgeblasen wird, dadurch
10 gekennzeichnet, daß aus den Ausgangsschlacken und Eisenträgern
eine Mischschlacke mit einer Basizität CaO/SiO_2 zwischen 1,2 und
2,5 eingestellt wird und diese Schlacke in einen Herdofen oder
eine Pfanne verbracht wird, daß Heißwind zur Nachverbrennung des
aus dem Badkohlenstoff gebildeten CO mit einem Nachver-
15 brennungsgrad
$$\text{PC} = \frac{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}}{\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}}$$
 zwischen 0,70 und 0,85
aufgeblasen wird und daß die heißen Abgase des Ofens oder der
Pfanne tangential zur Achse der Mündung der Heißwindzuführungs-
lanze abgezogen werden.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
abgezogenen Abgase in einer Nachverbrennungsstrecke mit Zusätzen
aus der Gruppe Feinerze, Stäube, Walzunder und ggf. weiterem
Brennstoff versetzt werden und die erwärmten Feststoffe
gemeinsam mit dem Heißwind auf die Schlacke aufgeblasen werden.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
die Verbrennungsabgase der Nachverbrennungsstrecke über einen
Heißzyklon zur Abscheidung der ggf. verflüssigten Feststoffe und
einen Wärmetauscher zur Erwärmung des Heißwindes geführt werden.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet,
daß die Zusätze in einem Schmelzzyklon aufgeschmolzen werden und
in flüssiger Form den basischen Schlacken, wie z.B. Stahl-
schlacken oder Elektroofenschlacken, zugemischt werden, worauf
35 die Mischschlacke in den Ofen bzw. die Pfanne verbracht und die
heißen O_2 -hältigen Treibgase des Schmelzzyklons als Heißwind auf
die Schlacken aufgeblasen werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Leitung für die heißen Abgase des Ofens oder der Pfanne ein gegenüber dem Gasdruck im Gasraum des Ofens oder der Pfanne verringerter Druck eingehalten wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffträger in grobkörniger Form auf das Schmelzbad von oben aufgegeben wird.

10

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Absenkung der Basizität Hochofenschlacken zugesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphor aus dem Metallbad unter reduzierenden Bedingungen mit Kalziumcarbid abgetrennt wird.

15

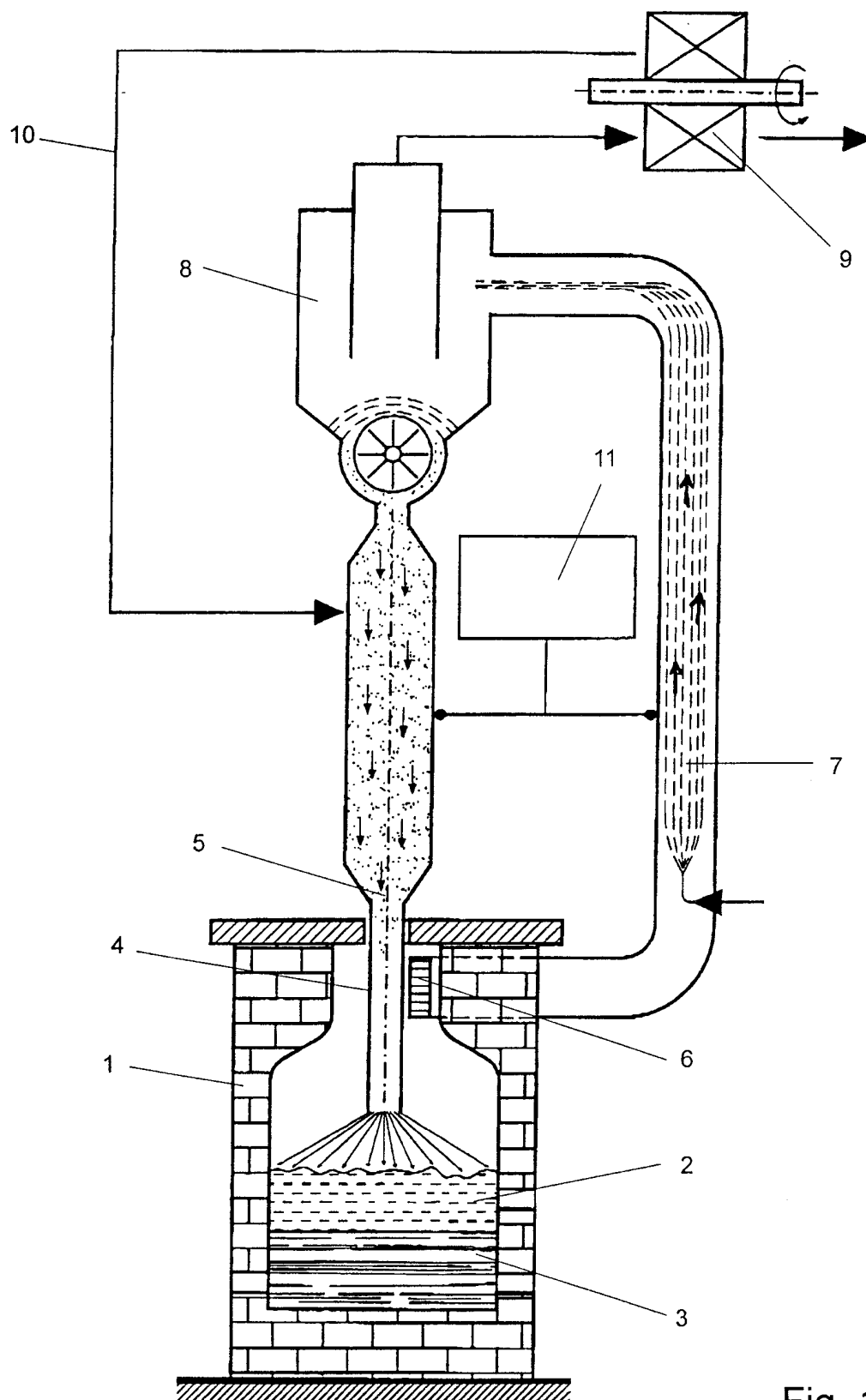
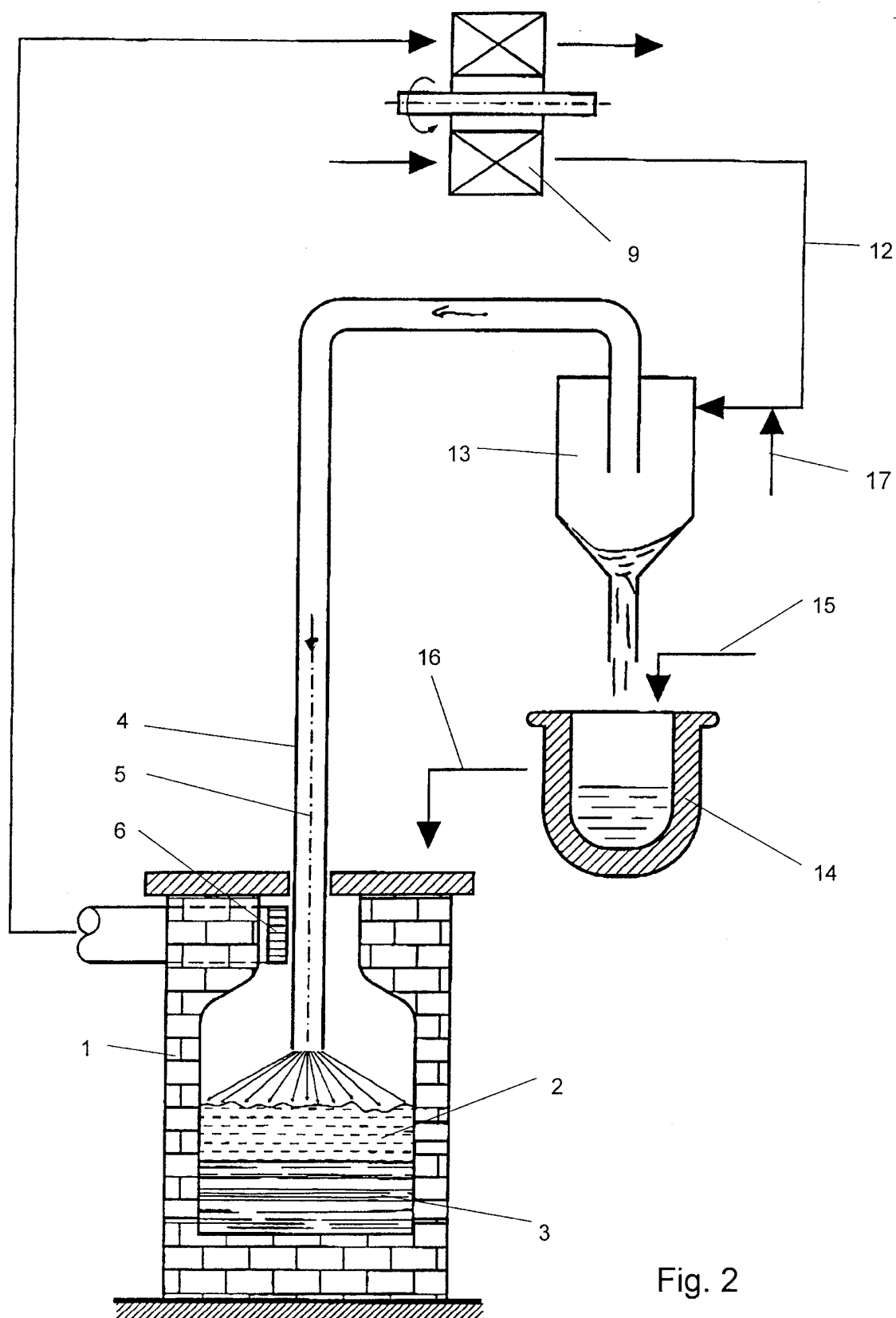


Fig. 1



PCT/AT 99/00224

IPC 7 C22B7/04 C21B3/00 C21B11/08

IPC 7 C21B C22B

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 14381 A (EDLINGER ALFRED ;HOLDERBANK FINANC GLARUS (CH)) 25 March 1999 (1999-03-25)	1, 3, 8
A	abstract page 1, line 4 - line 8 page 3, line 7 - line 23 page 4, line 21 - line 36 page 7, line 11 - line 35 Seite 9, Konvertorabgas, Zusammensetzung page 12, line 29 -page 15, line 18 claims 1,2,14-16; figures	2, 4, 7
A	DE 37 39 344 A (KLOECKNER HUMBOLDT DEUTZ AG) 20 October 1988 (1988-10-20) abstract claims 1,9,13,20,28-32; figures	1-4

-/-

X Patent family members are listed in annex.

"&" document member of the same patent family

11/01/2000

Ceulemans, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/AT 99/00224

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 46717 A (EDLINGER ALFRED ;HOLDERBANK FINANC GLARUS (CH)) 11 December 1997 (1997-12-11) the whole document	1-3
A	US 4 000 886 A (JOHNSON FRANK N) 4 January 1977 (1977-01-04) column 1, line 6 - line 14 column 3, line 22 - line 25	5
A	US 4 102 675 A (MIYASHITA YOSHIO ET AL) 25 July 1978 (1978-07-25) claims 1,3,4	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/AT 99/00224

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9914381	A	25-03-1999	AU 8964198	A	05-04-1999
			EP 0938591	A	01-09-1999
			AT 405649	B	25-10-1999
			AT 803298	A	15-02-1999
DE 3739344	A	20-10-1988	AU 1233888	A	29-09-1988
WO 9746717	A	11-12-1997	DE 19624428	A	02-01-1998
			AT 97996	A	15-08-1999
			AU 3158997	A	05-01-1998
			BR 9702296	A	20-07-1999
			CA 2228154	A	11-12-1997
			CN 1198189	A	04-11-1998
			CZ 9800164	A	15-07-1998
			EP 0842301	A	20-05-1998
			HR 970303	A	30-06-1998
			HU 9901576	A	28-09-1999
			JP 2966112	B	25-10-1999
			JP 11500187	T	06-01-1999
			NO 980409	A	31-03-1998
			SK 6698	A	02-12-1998
US 4000886	A	04-01-1977	NONE		
US 4102675	A	25-07-1978	JP 51121030	A	22-10-1976
			JP 55023781	B	25-06-1980
			CA 1075471	A	15-04-1980
			DE 2616784	A	28-10-1976
			FR 2307875	A	12-11-1976

PCT/AT 99/00224

IPK 7 C22B7/04 C21B3/00 C21B11/08

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C21B C22B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 99 14381 A (EDLINGER ALFRED ; HOLDERBANK FINANC GLARUS (CH)) 25. März 1999 (1999-03-25)	1, 3, 8
A	Zusammenfassung Seite 1, Zeile 4 - Zeile 8 Seite 3, Zeile 7 - Zeile 23 Seite 4, Zeile 21 - Zeile 36 Seite 7, Zeile 11 - Zeile 35 Seite 9, Konvertorabgas, Zusammensetzung Seite 12, Zeile 29 - Seite 15, Zeile 18 Ansprüche 1, 2, 14-16; Abbildungen	2, 4, 7
A	DE 37 39 344 A (KLOECKNER HUMBOLDT DEUTZ AG) 20. Oktober 1988 (1988-10-20) Zusammenfassung Ansprüche 1, 9, 13, 20, 28-32; Abbildungen	1-4

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Y Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

7. Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"I" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

*) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Abendedatum des Internationalen Rechercheberichts

20. Dezember 1999

11/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ceulemans, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 46717 A (EDLINGER ALFRED ; HOLDERBANK FINANC GLARUS (CH)) 11. Dezember 1997 (1997-12-11) das ganze Dokument ---	1-3
A	US 4 000 886 A (JOHNSON FRANK N) 4. Januar 1977 (1977-01-04) Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 14 Spalte 3, Zeile 22 - Zeile 25 ---	5
A	US 4 102 675 A (MIYASHITA YOSHIO ET AL) 25. Juli 1978 (1978-07-25) Ansprüche 1,3,4 -----	6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/AT 99/00224

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9914381 A	25-03-1999	AU 8964198 A	05-04-1999
		EP 0938591 A	01-09-1999
		AT 405649 B	25-10-1999
		AT 803298 A	15-02-1999
DE 3739344 A	20-10-1988	AU 1233888 A	29-09-1988
WO 9746717 A	11-12-1997	DE 19624428 A	02-01-1998
		AT 97996 A	15-08-1999
		AU 3158997 A	05-01-1998
		BR 9702296 A	20-07-1999
		CA 2228154 A	11-12-1997
		CN 1198189 A	04-11-1998
		CZ 9800164 A	15-07-1998
		EP 0842301 A	20-05-1998
		HR 970303 A	30-06-1998
		HU 9901576 A	28-09-1999
		JP 2966112 B	25-10-1999
		JP 11500187 T	06-01-1999
		NO 980409 A	31-03-1998
		SK 6698 A	02-12-1998
US 4000886 A	04-01-1977	KEINE	
US 4102675 A	25-07-1978	JP 51121030 A	22-10-1976
		JP 55023781 B	25-06-1980
		CA 1075471 A	15-04-1980
		DE 2616784 A	28-10-1976
		FR 2307875 A	12-11-1976