

(19)



REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer: **AT 408 438 B**

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 8029/2000  
(22) Anmeldetag: 28.01.2000  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.04.2001  
(45) Ausgabetag: 26.11.2001

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C04B 5/06**  
C04B 7/147, C21B 3/06, 5/04

(56) Entgegenhaltungen:  
WO 98/45218A2 DE 3931024C1

(73) Patentinhaber:  
"HOLDERBANK" FINANCIERE GLARUS AG  
CH-8750 GLARUS (CH).

(54) VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON PUZZOLANISCHEN ODER HYDRAULISCHEN ZUMAHLSTOFFEN FÜR DIE ZEMENTINDUSTRIE AUS BASISCHEN OXIDISCHEN SCHLACKEN

(57) Bei einem Verfahren zum Herstellen von puzzolanischen oder hydraulischen Zumahlstoffen für die Zementindustrie aus basischen oxidischen Schlacken, insbesondere Stahlschlacken, unter Verwendung eines Metallbades zum Reduzieren von Metalloxiden der Schlacken, wird die Basizität der flüssigen Schlacken durch Zusatz von sauren Korrekturstoffen, wie z.B. Quarzsand und/oder Hochofenschlacke und/oder SiO<sub>2</sub>-haltige Korrekturstoffe, vor der Reduktion auf einen Wert eingestellt, welcher 0,1 bis 0,5 unter dem Basizitätswert (CaO/SiO<sub>2</sub>) der Zielschlacke liegt.

**AT 408 438 B**

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von puzzolanischen oder hydraulischen Zuschlagstoffen für die Zementindustrie aus basischen oxidischen Schlacken.

Aus der EP 666 930 B1 ist bereits ein Verfahren bekanntgeworden, bei welchem Stahlschlacken unter Verwendung von Roheisen und insbesondere des im Roheisen vorhandenen Kohlenstoffgehaltes reduziert wurden, wodurch zum einen ein Frischen des Roheisenbades bewirkt wird und gleichzeitig Eisenoxid aus der Stahlschlacke zu Eisen reduziert wird und in das Metallbad gelangt. Oxidische Schlacken und insbesondere Stahlwerksschlacken weisen nun je nach ihrem Metalloxidgehalt und ihrer Basizität eine mehr oder minder hohe Viskosität auf, wodurch bei vergleichsweise hohen Temperaturen gearbeitet werden muß, um eine entsprechend dünnflüssige Schlacke aufrecht zu erhalten. Wenn derartige Schlacken darüberhinaus im Hinblick auf eine zementtechnologisch interessante Zusammensetzung durch entsprechende Korrekturstoffe angepaßt werden, führt das häufig zu Schlacken, welche bei üblichen Temperaturen aufgrund der hohen CO-Bildung aus dem Badkohlenstoff zu verstärktem Schäumen neigen. Wenn derartig auftretende Schäume stabil sind, führt dies zu einem verminderten Stoffaustausch zwischen Metall und Schlacke und damit zu einer deutlich verringerten Reduktionsrate, wodurch die Behandlungszeit wesentlich verlängert wird. Wenn gleichzeitig mit relativ hohem Kohlenstoffgehalt des Metallbades gearbeitet wird, kann dies zu besonders heftigen Reaktionen in der Grenzfläche führen, welche ein starkes Schäumen und auch einen unerwünschten Schlackenauswurf bewirken können.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, die anfängliche Reaktionsrate und die Behandlungszeit beim Aufarbeiten derartiger basischer oxidischer Schlacken herabzusetzen und gleichzeitig bei geringerem Temperaturniveau eine sichere und rasche Umsetzung und insbesondere Reduktion von Metalloxiden in der Schlacke zu bewirken. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß die Basizität der flüssigen Schlacken durch Zusatz von sauren Additiven, wie z.B. Quarzsand und/oder Hochofenschlacke und/oder SiO<sub>2</sub>-haltige Korrekturstoffe, vor der Reduktion auf einen Wert eingestellt wird, welcher 0,1 bis 0,5 unter dem Basizitätswert (CaO/SiO<sub>2</sub>) der Zielschlacke liegt. Durch die Absenkung der Basizität der flüssigen Schlacken auf relativ geringe Werte und insbesondere geringere Werte als sie in der Folge für eine zementtechnologische Verwertung wünschenswert erscheinen, kann unmittelbar eine auch bei tieferen Temperaturen dünnflüssige Schlacke erzielt werden, welche nur geringe Neigung zum Schäumen aufweist. Aufgrund der Absenkung der Basizität und der damit verbundenen Erniedrigung der Viskosität in Abhängigkeit vom Temperaturniveau ergibt sich eine deutlich höhere Reduktionsrate und damit eine raschere Umsetzung, bei welcher insbesondere Eisen- und Manganoxide rasch zu metallischem Eisen und metallischem Mangan reduziert werden. Ebenso werden Oxide von Chrom, Nickel, Vanadium und anderen Metallen reduziert. Mit der Abnahme des Metalloxidgehaltes verringert sich naturgemäß der Kohlenstoffumsatz des Badkohlenstoffes zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, sodaß die Gefahr eines Schäumens der Schlacke wesentlich zurückgeht. Wenn entsprechende Mengen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt werden, verringert sich die Viskosität zusätzlich und es genügt eine geringere Absenkung der Basizität zur Erzielung der gewünschten Reaktionsrate.

In vorteilhafter Weise wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Folge so vorgegangen, daß die Basizität der Schlacken am oder nahe dem Ende der Reduktionsphase auf die gewünschte Zielbasizität zwischen 1,1 und 1,5 eingestellt wird. Aufgrund der verringerten Kohlenstoffumsätze und der auf diese Weise geringeren Neigung zur Schaumbildung kann somit gegen Ende der Reduktion bereits die zementtechnologisch gewünschte Zielbasizität eingestellt werden, wobei diese Zugabe im Konverter erfolgen kann, in welchem die Reduktion der Stahlschlacken vorgenommen wurde.

Für die Einstellung einer bevorzugten zementtechnologischen Zusammensetzung der Schlacken ist neben der Einstellung einer Zielbasizität auf Werte zwischen 1,1 und 1,5 in der Regel auch eine Anhebung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes wünschenswert, wobei zu diesem Zwecke beispielsweise Bauxit zugesetzt werden kann. Für eine rasche Umsetzung in der Reduktionsphase ist es vorteilhaft, wenn auch die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Korrekturstoffe bereits zu Beginn der Behandlung zugesetzt werden, wobei mit Vorteil so vorgegangen wird, daß Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Korrekturstoffe, wie z.B. Bauxit, zumindest teilweise vor der Reduktion der Schlacken zugesetzt werden. Durch Zusatz einer Teilmenge der für die Einstellung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes erforderlichen Additive vor der Reduktion wird eine sichere Durchmischung in der Schlacke bei gleichzeitiger Abnahme der Schlackenviskosität während des Reduktionsvorganges sichergestellt, wobei diese Teilmenge zwischen der Hälfte und drei

Viertel des benötigten Zusatzes an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Additiven bevorzugt betragen kann.

In besonders einfacher Weise kann die Zielbasizität durch Zusatz von gebranntem Kalk und/oder CaO-haltigen Korrekturstoffe eingestellt werden.

Die Absenkung der Basizität vor der Reduktion auf Werte nahe dem Neutralpunkt bringt auch besondere Vorteile in bezug auf die Standzeiten einer nicht basischen Feuerfestausmauerung mit sich.

Mit Vorteil wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens so vorgegangen, daß die Zielbasizität ab einem Zeitpunkt angesteuert wird, zu welchem der Metalloxidgehalt und insbesondere die Summe der Eisen-, Mangan-, Chrom-, Nickel- und Vanadiumoxidgehalte der Schlacke 3,5 Gew.% unterschreitet. Ab dem Absinken des Metalloxidgehaltes auf Werte von unter 3,5 Gew.% wird, wie bereits erwähnt, aufgrund des wesentlich geringeren Backkohlenstoffumsatzes ein Schäumen bereits weitestgehend vermieden, sodaß bereits ab diesem Zeitpunkt die Zugabe der für die Ansteuerung der Zielbasizität und der Ansteuerung der zementtechnologischen Zusammensetzung erforderlichen Additive zugesetzt werden können, ohne daß dies das Verfahren nachteilig beeinflußt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

In einem Konverter wurde auf 10 t Roheisen 3 t einer Schlacke mit nachfolgender Zusammensetzung aufgegeben:

20

Schlacke	
	Gew. %
CaO	47,8
SiO <sub>2</sub>	26,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9
MgO	8,9
TiO <sub>2</sub>	1,3
FeO	1,7
MnO	1,4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,8

25

30

35

Dem Metallbad wurde während des Reduktionsvorganges Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffträgern zugeführt. Durch Einsatz von Kohle und Sauerstoff wurde die erforderliche Temperatur für die Aufrechterhaltung einer flüssigen Schlacke gewährleistet und das erforderliche Reduktionspotential zur Verfügung gestellt. Die Schlackenviskosität wurde durch Einblasen von 770 kg Quarzsand auf einen Wert von 1,1 abgesenkt und 494 kg Bauxit zugesetzt, wobei sich eine Schlacke am Beginn der Schmelzreduktion ausbildete, welche die nachfolgende Zusammensetzung aufwies:

40

45

50

55

Schlackenzusammensetzung vor der Schmelzreduktion	
	Gew. %
CaO	35,5
SiO <sub>2</sub>	32,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,4
MgO	5,5
TiO <sub>2</sub>	0,4
FeO	15,4
MnO	1,6

Schlackenzusammensetzung vor der Schmelzreduktion	
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,1

5  
10  
15  
Gegen Ende der Reduktionsphase, in welcher insbesondere der FeO-Gehalt von 15,4 Gew.% auf Werte unter 1 % abgesenkt werden konnte und der Manganoxidgehalt im wesentlichen halbiert werden konnte, wurde die gewünschte Schlackenendzusammensetzung durch Hinzufügen von 265 kg gebranntem Kalk und 330 kg Bauxit eingestellt. Der insgesamt relativ tiefe Metalloxidgehalt von etwa 1,7 Gew.% und geringer Badkohlenstoffumsatz zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gegen Ende der Reduktionsphase verhindert zu diesem Zeitpunkt das Schäumen bis zum Ende der Behandlung. Die Zusammensetzung der Zielschlacke, welche sich durch hervorragende zementtechnologische Eigenschaften auszeichnet, konnte wie folgt erhalten werden:

Schlackenzusammensetzung nach der Schmelzreduktion	
	Gew. %
CaO	44,7
SiO <sub>2</sub>	34,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,5
MgO	4,3
TiO <sub>2</sub>	0,3
FeO	0,8
MnO	0,9
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,3

20  
25  
30  
Insgesamt wurde somit im Rahmen dieses Verfahrens die Schlackenbasizität um einen Wert von 0,2 unter den Wert der Zielbasizität abgesenkt, wodurch ein Schäumen und ein unerwünschter Schlackenauswurf sicher verhindert werden konnte.

Beispiel 2:

35  
In einem Konverter wurde auf 10 Tonnen Roheisen 4 Tonnen einer Schlacke folgender Zusammensetzung im flüssigen Zustand chargiert:

Schlacke	
	Gew. %
CaO	47,8
SiO <sub>2</sub>	26,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9
MgO	8,9
TiO <sub>2</sub>	1,3
FeO	1,7
MnO	1,4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,8

55  
Die oben aufgeführte Schlacke wurde durch Einsatz von Kohle und Sauerstoff einem Schmelz-

reduktionsprozeß unterworfen.

Vorher wurde jedoch die Chemie der Schlacke so verändert, daß die Viskosität erniedrigt wird. Dies erfolgte durch Zugabe von 867 kg Quarzsand und 980 kg Bauxit.

Gleichzeitig ergibt sich bereits durch den Kontakt der metalloxidhaltigen Schlacke mit dem kohlenstoffhaltigen Eisenbad eine Reduktionsreaktion.

Beide Effekte (Einstellung von Basizität und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt sowie die einsetzende Reduktion) führten zu folgender Zusammensetzung vor Beginn der eigentlichen Schmelzreduktionsbehandlung:

Schlackenzusammensetzung vor der Schmelzreduktion	
	Gew. %
CaO	35,6
$\text{SiO}_2$	35,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,1
MgO	6,7
$\text{TiO}_2$	1,4
FeO	1,3
MnO	1,0
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	4,1
CaO/ $\text{SiO}_2$	1,0

Nach Ende der Reduktionsphase wurde die gewünschte Schlackenendzusammensetzung durch Hinzufügen von 828 kg gebranntem Kalk und 237 kg Bauxit eingestellt.

Die Zusammensetzung der Endschlacke wurde wie folgt bestimmt:

Schlackenzusammensetzung nach der Schmelzreduktion	
	Gew. %
CaO	45,0
$\text{SiO}_2$	31,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,4
MgO	5,9
$\text{TiO}_2$	1,3
FeO	1,1
MnO	0,8
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,03
CaO/ $\text{SiO}_2$	1,4

#### PATENTANSPRÜCHE:

- Verfahren zum Herstellen von puzzolanischen oder hydraulischen Zusatzstoffen für die Zementindustrie aus basischen oxidischen Schlacken, insbesondere Stahlschlacken, unter Verwendung eines Metallbades zum Reduzieren von Metalloxiden der Schlacken, dadurch

gekennzeichnet, daß die Basizität der flüssigen Schlacken durch Zusatz von sauren Korrekturstoffen, wie z.B. Quarzsand und/oder Hochofenschlacke und/oder  $\text{SiO}_2$ -haltige Korrekturstoffe, vor der Reduktion auf einen Wert eingestellt wird, welcher 0,1 bis 0,5 unter dem Basizitätswert ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) der Zielschlacke liegt.

- 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basizität der Schlacken am oder nahe dem Ende der Reduktionsphase auf die gewünschte Zielbasizität zwischen 1,1 und 1,5 eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltige Korrekturstoffe, wie z.B. Bauxit, zumindest teilweise vor der Reduktion der Schlacken zugesetzt werden.
- 10
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zielbasizität durch Zusatz von gebranntem Kalk und/oder  $\text{CaO}$ -haltigen Korrekturstoffen eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zielbasizität ab einem Zeitpunkt angesteuert wird, zu welchem der Metalloxyd Gehalt und insbesondere die Summe der Eisen-, Mangan- Chrom- und Vanadiumoxyd Gehalte der Schlacke 3,5 Gew.% unterschreitet.
- 15
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basizität bei Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Erzielung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes von 12 bis 15 Gew.% in geringerem Maße abgesenkt wird als bei geringeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten.
- 20

**KEINE ZEICHNUNG**

25

30

35

40

45

50

55