

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(11) Nummer: **AT 406 369 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1100/98
(22) Anmeldetag: 24.06.1998
(42) Beginn der Patentdauer: 15.09.1999
(45) Ausgabetag: 25.04.2000

(51) Int. Cl.⁷: **C04B 7/52**
C04B 7/14, B02C 19/06

(30) Priorität:

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

(56) Entgegenhaltungen:

(72) Erfinder:

(54) VERFAHREN ZUM ZERKLEINERN UND REDUZIEREN VON METALLOXIDHALTIGEN SCHLACKEN

(57) Bei einem Verfahren zum Zerkleinern und Reduzieren von metalloxidhaltigen Schlacken zur Herstellung von latenthdraulischen Bindemitteln, Klinker oder Zementzumischstoffen werden die metalloxidhaltigen Schlacken in einer Strahlmühle (1) eingebracht. Gemeinsam mit den Schlacken werden Reduktionsmittel, insbesondere Kohlenstoffträger, eingebracht. Die Strahlmühle (1) wird mit heißen Verbrennungsabgasen betrieben.

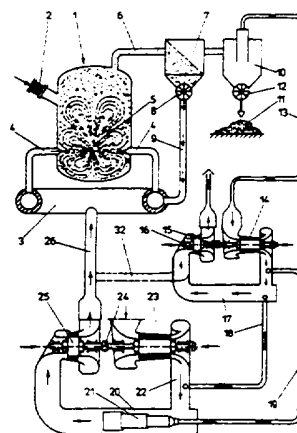


FIG.1

AT 406 369 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Zerkleinern und Reduzieren von metalloxidhaltigen Schlacken zur Herstellung von latenthdraulischen Bindemitteln, Klinker oder Zementzumischstoffen.

Für das Vermahlen von körnigem Mahlgut wurden bereits Strahlmühlen vorgeschlagen, welche üblicherweise mit Preßluft betrieben werden. Das in derartigen Strahlmühlen gemahlene Gut wird unter Zwischenschaltung eines Siebers ausgetragen, worauf das abgezogene Material je nach Mahlgut und Mahlzeit in unterschiedlicher Feinheit abgezogen werden kann. Das Grobgut kann hierbei vom unmittelbar an den Mahlraum angeschlossenen Sieber in den Mahlraum rückgeschleudert werden.

Für das Vermahlen von nassen Hüttensanden sowie Klinker bzw. Kalkstein wurde in einem älteren Vorschlag der Anmelderin bereits vorgeschlagen, anstelle von Preßluft heiße Verbrennungsabgase einer Brennkammer oder Brennkraftmaschine einzudüsen. Zur Verbesserung der Energiebilanz wurde gleichzeitig in den Mahlraum Wasser und/oder Wasserdampf eingebracht. Besonders vorteilhaft wurden im Rahmen dieses älteren Vorschlages Lorinstrahlrohre zur Herstellung der heißen Verbrennungsabgase eingesetzt. Bei dieser Verfahrensweise wurde eine ggf. erforderliche Trocknung aufgrund der feuchten Ausgangsprodukte unmittelbar beim Mahlvorgang erzielt, wobei beim Einsatz von Kalkstein oder Kalkmergel als Mahlgut bei Temperaturen um 700° C bereits eine zumindest teilweise Kalzinierung beobachtet wurde, durch welche CO₂ gebildet wurde, welches die erforderliche Wirbelschicht und die für das nachfolgende Sieben erforderliche Gasmenge gewährleistete.

Gemäß einem weiteren älteren Vorschlag der Anmelderin wurde das Prinzip der Vermahlung mittels einer Strahlmühle auf schwer zu vermahlende Ausgangsmaterialien, wie beispielsweise RESH bzw. Shredderleichtfraktionen, ausgedehnt. RESH bzw. Shredderleichtfraktionen zeichnen sich aufgrund eines hohen Anteiles an elastischen Komponenten dadurch aus, daß ihre Desintegration und Zerkleinerung auf mechanischem Wege mit zusätzlichen Problemen behaftet ist. Im Rahmen dieses älteren Vorschlages wurden wiederum Verbrennungsabgase oder aber auch Heißwind in eine Gegenstromstrahlmühle eingebracht, wobei die Gegenstromstrahlmühle nunmehr gleichzeitig die Funktion eines Wirbelschichtvergasers ausübte. Zur Verbesserung der Desintegration wurde in den Mahlraum Kalziumkarbonat eingebracht, wobei durch die Temperaturen der Verbrennungsabgase die in den Ausgangsmaterialien enthaltenen Anteile an organischen Substanzen und insbesondere an elastischen, gummihaltigen Materialien zu einem Synthesegas vergast wurden, welches im wesentlichen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht. Für eine derartige Vergasung in der Wirbelschicht sind Temperaturen von über 450°C erforderlich, wobei dieses ältere Verfahren so geführt wurde, daß eine quantitative Verbrennung nicht erzielt wurde, sodaß ein Synthesegas mit noch hohem Heizwert gebildet wurde. Das gebildete zerkleinerte Produkt, welches je nach der aufgegebenen Menge an Kalziumkarbonat entsprechend CaO-haltig war, konnte in der Folge zusätzlich mit Al₂O₃ versetzt werden und wurde außerhalb des Verfahrens einer Schmelzreduktion unterworfen. Die Schmelzreduktion erfolgte in einer gesonderten metallurgischen Einrichtung, insbesondere über einem Eisenbad, in einem Eisenbadreaktor.

Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, metalloxidhaltige Schlacken unmittelbar während des Zerkleinerungsvorganges zu reduzieren und für die Herstellung von latenthdraulischen Bindemitteln oder Zementzumischstoffen geeignet zu machen. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß die metalloxidhaltigen Schlacken in einer Strahlmühle eingebracht werden, daß gemeinsam mit den Schlacken Reduktionsmittel, insbesondere Kohlenstoffträger, eingebracht werden und daß die Strahlmühle mit heißen Verbrennungsabgasen betrieben wird. Dadurch, daß die metalloxidhaltigen Schlacken gemeinsam mit Reduktionsmitteln in die Strahlmühle eingetragen werden und die Strahlmühle mit heißen Verbrennungsabgasen betrieben wird, kann gleichzeitig mit der Desintegration und Zerkleinerung in der Strahlmühle eine Direktreduktion mit hohem Wirkungsgrad vorgenommen werden. Durch die gleichzeitige Mahlung entstehen während des Mahlvorganges laufend neue Reaktionsflächen, wodurch es möglich wird, bei wesentlich geringeren Temperaturen bereits eine effiziente Direktreduktion zu erzielen. Gleichzeitig findet bei der Umsetzung eine vergasende Mahlung statt, wobei eine reduzierende Atmosphäre gebildet wird, welche aus der Vergasung der eingebrachten Reduktionsmittel mit Sauerstoff resultiert. Die laufend gebildeten frischen Reaktionsflächen führen zu einer intensiven Gas-Feststoffreaktion, wodurch sich eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ergibt. Während konventionelle Direktreduktionsanlagen für Eisenerze, beispielsweise zwischen 650° und 850° C in Abhängigkeit vom CO/H₂-Verhältnis betrieben

werden, wobei die Körnung des in derartig Direktreduktionsanlagen eingesetzten Eisenerzes üblicherweise in der Größenordnung von mm liegt, kann beim erfindungsgemäßen Mahlvorgang das Mahlgut wesentlich kleiner, nämlich im μm -Bereich vorliegen. Die frisch gebildeten Oberflächen des Korngutes bilden gewissermaßen reduktionskatalytische Effekte aus, sodaß der Reduktionsvorgang bei hohen Umsatzraten schon bei Temperaturen von unter 400°C mit hinreichender Geschwindigkeit abläuft. Dies hat insbesondere auf die CO-Ausbeute nach dem Baur-Glaessner-Diagramm überaus positive Effekte. Aufgrund der relativ niederen Betriebstemperatur können konventionelle Mühlen ohne nennenswerte Adaptierungen eingesetzt werden. Mit dem Mahl Vorgang wird unmittelbar ein Klinkermetallstaubgemenge, insbesondere Eisenstaubgemenge, gebildet, welches nach dem Mahlvorgang in einfacher Weise getrennt werden kann.

Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß das in der Mahlkammer der Strahlmühle gebildete Synthesegas nach Verbrennung im Kreislauf geführt und nach einer Druckerhöhung, insbesondere durch Zufuhr von Druckluft, zur Teil Verbrennung in die Strahlmühle rückgeführt wird. Auf diese Weise kann das gebildete Synthesegas in besonders wirtschaftlicher Weise zum Betrieb der Strahlmühle herangezogen werden und der entsprechende Gasdruck für das Eindüsen der Gase in die Strahlmühle ohne zusätzliches Energieeinbringen erzielt werden.

In besonders vorteilhafter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß das die Mahlkammer verlassende Gas über einen Separator zur Abtrennung von Grobgut, welches der Strahlmühle rückgeführt wird, und eine Entstaubungseinrichtung, beispielsweise einen Heißzyklon, geführt und nach der Verbrennung der Strahlmühle rückgeführt wird. Der Separator zur Abtrennung von Grobgut erlaubt die unmittelbare Rückführung von Überkorn, wohingegen die Entstaubungseinrichtung unmittelbar den Austrag staubförmiger Produkte gewährleistet, welche in Abhängigkeit vom Metalloxyidgehalt der Ausgangsschlacke im Anschluß an die Reduktion derartiger Metalloxide eine entsprechende Menge an Metallstäuben, insbesondere Eisenstaub, enthalten. Mit Vorteil gelingt die Trennung von Schlacken bzw. Klinker und Eisenstaub oder anderen Metallstäuben dadurch, daß die staubförmigen Produkte aus der Entstaubungseinrichtung einer Sichtung und/oder Magnetscheidung zur Abtrennung metallischer Anteile unterworfen werden und daß das verbleibende Produkt als latenthdraulisches Produkt oder als Zuschlag für latenthdraulische Bindemittel weiterverwendet wird. Bei nichtmagnetischen Metallen, bei welchen der Einsatz einer Magnetscheidung nicht in Betracht kommt, kann die Sichtung als Windsichtung, unter Verwendung pneumatischer Impulse oder als Aerozyklonierung ausgebildet werden. Die verbleibende Schlacke kann unmittelbar die Qualität eines Klinkers oder aber auch die Qualität einer Hochofenschlacke oder synthetischer Puzzolane aufweisen.

Als Reduktionsmittel kommen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl gasförmige als auch flüssige oder auch feste Brennstoffe in Frage. Besonders geeignet sind naturgemäß Abfallbrennstoffe unterschiedlicher Provenienz. Als gasförmige Reduktionsmittel, welche gemeinsam mit den metalloxydhaltigen Schlacken oder aber gemeinsam mit den heißen Verbrennungsabgasen in den Mahlraum eingebracht werden können, kommen hiebei in erster Linie Pyrolysegas oder aber auch Erdgas in Betracht. Erdgas wird hiebei zu Spaltgas ($\text{CO} + \text{H}_2$) umgesetzt, wohingegen Pyrolysegas (C_xH_y) auch durch Einbringen fester alternativer Brennstoffe unmittelbar im Mahlraum gebildet und vergast ($\text{CO} + \text{H}_2$) werden kann. Als flüssige Reduktionsmittel kommen Lösungsmittel, Schweröle oder aber auch Gebrauchttöle in Betracht, wobei eine Ölvergasung im Mahlraum vorgenommen werden kann. Feste Brennstoffe können gemeinsam mit metalloxydhaltigen Schlacken chargiert werden, wobei hier insbesondere Kohle minderer Qualität, Abfallkunststoffe, dioxinbeladener Aktivkoks, trockene Papier-Schlämme, Brennstoff aus Müll (BRAM), Altholz oder aber auch diverse RESH-Fraktionen zum Einsatz gelangen können.

Als Treibgasgenerator können konventionelle Gasturbinen und Turbolader, beispielsweise in Kombination mit Synthesegas und Luftverdichtern eingesetzt werden. Zur Reduktion des Stickstoffanteiles des Treibgases kann aber auch technischer Sauerstoff zugesetzt werden, wie dies bei Turbinenbrennkammern üblich ist. Auch die Zugabe von Wasser in Turbinenbrennkammern zur Herstellung der als Treibgas eingesetzten Verbrennungsabgase erhöht sowohl den mechanischen Turbinenwirkungsgrad als auch die Energiedichte des Mahlvorganges. Hier können mit organischen Abfällen kontaminierte Abwässer aus der chemischen und pharmazeutischen Industrie eingedüst werden, wobei die Zugabe von Wasser naturgemäß auf die Erfordernisse des Direktreduktionsvorganges im Mahlraum abgestimmt werden müssen.

In besonders vorteilhafter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die Temperatur in der reduzierenden Atmosphäre der Strahlmühle zwischen 350°C und 600°C

gehalten wird. Insgesamt kann somit die Direktreduktion bei wesentlich geringeren Temperaturen erfolgreich durchgeführt werden. Mit Vorteil werden erfindungsgemäß als Kohlenstoffträger gemeinsam mit den Schlacken, insbesondere Stahlschlacken, kohlenstoffhaltigen Müllverbrennungsschlacken oder nichteisenmetallurgischen Schlacken, Abfallstoffe wie RESH (beim Schreddern von Autos anfallende Schredderleichtfraktion), Altöle, Asphalt od. dgl., zugesetzt.

Eine Verbesserung der Energiebilanz läßt sich in einfacher Weise dadurch erreichen, daß ein Teilstrom des im Kreislauf geführten Synthesegases über einen Gaskompressor und eine Brennkammer geführt wird und über eine Gasturbine einer weiteren Strahlmühle zugeführt wird. Eine derartige weitere Strahlmühle kann mit Turbinenabgasen, insbesondere den nach vollständiger Verbrennung im Kreislauf geführten Synthesegasen betrieben werden, wobei beispielsweise ein Vormahlen und ggf. ein gleichzeitiges Kalzinieren vorgenommen werden kann, wenn in einem derartigen Mahlraum einer weiteren Strahlmühle CaCO_3 eingebracht wird.

Wie bereits erwähnt, ist es besonders vorteilhaft das erfindungsgemäße Verfahren so durchzuführen, daß in die Brennkammer Wasser, insbesondere Abwasser, eingebracht wird.

Beim Einsatz von Feststoffreduktionsmitteln kann direkt Mischzement gebildet werden. Nach der Abtrennung von Eisenpulver, wie es beispielsweise beim Einsatz von LD-Schlacken gebildet wird, kann beispielsweise Gips in Mengen von etwa 5 Gew % als Erstarrungsregler zugesetzt werden. Beim Einsatz von Flugstäuben aus Kohle befeuerten Kraftwerken kann direkt ein Puzzolanmischzement gebildet werden.

Auch der Einsatz von schwefelhaltigen Reduktionsmitteln, wie beispielsweise von minderwertiger Kohle, kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders vorteilhaft erfolgen. Schwefel wird direkt an das Mahlgut gebunden und es kann somit eine aufwendige Abgasentschwefelungsanlage entfallen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen einer Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

In der Zeichnung zeigt Fig. 1 eine schematische erste Ausführungsform einer Gegenstrahlmühle, welche erfindungsgemäß betrieben wird und Fig. 2 eine abgewandelte Ausbildung, bei welcher zwei Strahlmühlen als Strahlmühlenkaskade geschaltet zum Einsatz gelangen.

In Fig. 1 ist eine Gegenstromstrahlmühle schematisch mit 1 angedeutet. Der Strahlmühle werden über eine Zellradschleuse 2 Stahlschlacke und feste Brennstoffe aufgegeben. Über eine Ringleitung 3 und Düsen 4 werden Verbrennungsabgase in den Mahlraum 5 eingebracht, in welchem eine reduzierende Vergasung und Vermahlung erfolgt. Für die Vergasung des Kohlenstoffanteiles der Charge muß eine entsprechende O_2 -Menge bereitgestellt werden, welche als Überschußluft mit den Verbrennungsabgasen eingebracht werden kann. Das gemahlene Feingut wird über die Leitung 6 abgezogen und gelangt in einen Separator 7, wobei Grobgut über eine Schleuse 8 und die Leitung 9 der Ringleitung 3 und damit den Düsen wiederum rückgeführt wird, um sie einer weiteren Vermahlung mit erhöhtem Mahlwirkungsgrad zu unterwerfen.

Das aus dem Separator abgezogene Feingut gelangt in eine Entstaubungseinrichtung 10, wobei das staubförmige gemahlene Produkt 11 über eine Zellradschleuse 12 ausgetragen wird. Das staubförmige Produkt kann in der Folge einer konventionellen Trennung von metallischen und nichtmetallischen Anteilen unterworfen werden, sodaß im Falle des Einsatzes von Stahlschlacken neben Eisenstaub unmittelbar Klinkerstaub erzeugt werden kann.

Das aus der Strahlmühle 1 abgezogene Synthesegas gelangt nach der Entstaubung über eine Leitung 13 zu einem Gaskompressor 14. Das Synthesegas besteht hierbei im wesentlichen aus CO , H_2 und N_2 , wobei der Kompressor in besonders einfacher Weise durch Verbrennung einer Teilmenge des Synthesegases selbst betrieben werden kann. Zu diesem Zweck ist der Gaskompressor 14 über eine Welle 15 mit einer Abgasturbine 16 gekoppelt. Die Abgasturbine 16 wird mit den Verbrennungsabgasen einer Brennkammer 17 betrieben, welcher eine Teilmenge des Synthesegases zugeführt wurde, wobei naturgemäß zusätzliche Verbrennungsluft eingebracht wird. Diese zusätzliche Verbrennungsluft gelangt über die Leitung 18 in die Brennkammer 17.

Ein weiterer Teil des Synthesegases gelangt über die Leitung 19 zu einer weiteren Brennkammer 20, in welcher eine Verbrennung unter Druck erfolgt. Es sind hierbei Flammenrohre 21 vorgesehen, wobei der Druck in der Brennkammer 20 durch Einspeisen von Preßluft über die Leitung 22 aus einem Gaskompressor 23 zugeführt wird. Der Gaskompressor 23 ist wiederum über eine Welle 24 mit einer weiteren Gasturbine 25 gekoppelt, wobei die Gasturbine 25 mit den

Abgasen der Brennkammer 20 betrieben wird. Die Verbrennungsabgase werden über die Leitung 26 in die Ringleitung 3 zu den Düsen 4 der Gegenstrommühle 1 rückgeführt.

Bei der Ausbildung nach Fig. 2 sind zwei Strahlmühlen in Kaskade geschaltet, wobei lediglich in der ersten Strahlmühle 1, welche im übrigen im wesentlichen der Ausbildung nach Fig. 1 entspricht, unter Vergasung der eingebrachten Brennstoffe reduzierend gemahlen wird. Die zweite Strahlmühle 27 kann prinzipiell ohne O₂-Überschuß stöchiometrisch betrieben werden. Unter Ausnutzung der Energie von überschüssigem Spaltgas dient diese zweite Gegenstromstrahlmühle 27 lediglich der besseren Energieausnutzung.

Das aus der ersten Strahlmühle 1 über den Separator 7 und die Entstaubung 10 abgezogene Spaltgas gelangt über die Leitung 13 wiederum zu einem Gaskompressor 14, welcher nun unmittelbar über eine Welle mit dem weiteren Kompressor 23 für die Erzeugung von Druckluft gekuppelt sein kann. Die Welle ist schematisch mit 28 angedeutet. In die Brennkammer 20 kann zusätzlich Abfallwasser über eine Leitung 29 eingedüst werden. Im übrigen entspricht der Aufbau und die Beschaltung der Gegenstromstrahlmühle 1 der Ausbildung nach Fig. 1.

Eine Teilmenge des Synthesegases gelangt nun nach dem Gaskompressor 14 nicht in die Leitung 19 zur Brennkammer 20, sondern in eine Leitung 30 zu einem weiteren Gaskompressor 31 und über analoge Bauteile, wie sie im Zusammenhang mit der Strahlmühle 1 beschrieben wurden, in die zweite Strahlmühle 27. Die analogen Bauteile sind hierbei wiederum mit den Bezugszeichen der Fig. 1 bezeichnet. In der zweiten Brennkammer 20, welcher wiederum über die Leitung 29 Abwasser zugeführt werden kann, kann nun ohne weiteres zur vollständigen Nutzung der chemischen Energie des Synthesegases eine vollständige Verbrennung vorgenommen werden, sodaß im Mahlraum der zweiten Gegenstromstrahlmühle 27 eine neutrale Atmosphäre vorliegt. Der zweiten Gegenstrommühle kann hierbei feste Schlacke beliebiger Provenienz zugeführt werden, wobei dann, wenn eine reduzierende Atmosphäre nicht erforderlich ist, hier auch keine Reduktionsmittel mehr aufgegeben werden müssen. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Abgase der zweiten Strahlmühle 17 nach Verlassen der zweiten Entstaubung 10 unmittelbar in die Atmosphäre abgegeben werden. Ein derartiges vollständig oxidiertes Produkt besteht weitestgehend aus CO₂, H₂O und N₂ und kann bei Temperaturen von etwa 400° C unmittelbar in die Atmosphäre abgegeben werden. Aus der zweiten Entstaubung wird wiederum gemahlenes Produkt 11 abgezogen, wobei ein derartiges Produkt, dann, wenn in der zweiten Strahlmühle 27 keine Reduktion stattfand, nicht mehr einer Abtrennung von metallischen Bestandteilen unterworfen werden muß.

In Analogie zum Gaskompressor 31 in Fig. 2 kann auch bei der Ausbildung nach Fig. 1 ein Turboladerprinzip eingesetzt werden. Hiefür kann komprimiertes Synthesegas über eine in Fig. 1 strichliert angedeutete Zweigleitung 32 unter Umgehung der Brennkammer 17 der Abgasturbine 16 zugeführt werden, wodurch das Synthesegas aus der Leitung 13 komprimiert wird.

Ausführungsbeispiel:

Zum Einsatz gelangte direkt kalte LD-Schlacke. Diese Konverterschlacke wies folgende Zusammensetzung auf:

LSD	
Komponente	Anteil(%)
P ₂ O ₅	1,65
CaO	49
Al ₂ O ₃	0,81
SiO ₂	15,6
MnO	3,53
FeO	22,8
MgO	2,2
Cr ₂ O ₃	0,2
CaO/SiO ₂	3,14

Nach der Mahlreduktion hatte der Schlackenstaub praktisch Klinkerzusammensetzung

Komponente	Anteil (%)
CaO	68
Al ₂ O ₃	1,3
SiO ₂	22,5
MnO	1,5

FeO	1,3
MgO	3,2

Ein wesentlicher Vorteil dieser Mahlreduktion ist die Direkt-Feststoff-Reduktion im Mahlraum. Dabei fällt das Eisenpulver phosphorfrei an, da die Feststoff-Diffusion P/Fe sehr lange Zeiten benötigen würde. Bei der anschließenden Pulver-Magnet-Separation wird nur das Eisen separiert, da Phosphor magnetisch inaktiv ist. Der Phosphor kann anschließend z.B. über den Dichte-Unterschied (Windsichtung) oder über das unterschiedliche elektrostatische Verhalten von den erhaltenen Klinkermineralien entfernt werden.

Energie-Bilanz

Als Mahlreduktionsmittel kam stückige Kohle zum Einsatz. Vereinfachend wird nur das gebildete Kohle- CO unter Vernachlässigung des ebenfalls gebildeten H₂ als reduktionswirksam angesehen.

Die verwendete Kohle hat 15 % Aschenanteil (trocken) sowie einen unteren Heizwert (Hu) von 30 MJ/kg, entsprechend 8,4 KWh/kg.

Um 1 t LDS zu mahlen, werden ca. 120 KWh an thermischer Energie benötigt.

Um 1 t LDS auf ca. 530° Direkt-Reduktions-Temperatur zu erwärmen, werden ca. 294 KWh/t LDS an thermischer Energie benötigt.

Reduktion- Kohle- Bedarf: Aus 1 t LDS müssen reduziert werden

16,5 kg P₂O₅

25,3 kg MnO

FeO

2 kg Cr₂O₃

Das Reduktionsschema kann wie folgt dargestellt werden:

P₂O₅ + 5CO -> 2 P + 5 CO₂

MnO + CO -> Mn + CO₂

FeO + CO -> Fe + CO₂

Cr₂O + 3CO -> 2 Cr + 3CO₂

Dies bedeutet folgende CO- Verbräuche für

16,5 kg P₂O₅ 16,5 kg CO

35,3 kg MnO 14,1 kg CO

228 kg FeO 88,9 kg CO

2 kg Cr₂O₃ 1,1 kg CO

Total werden somit stöchiometrisch 120,6 kg CO entsprechend 4,3 kmol CO entsprechend 96,5 Nm³ CO benötigt.

Nach Baur- Glaessner hat das nach der Reduktion abziehende Gas im Gleichgewicht noch 50 Vol. % CO, um alles FeO zu metallisieren.

Außerdem ist die Direkt-Reduktion von FeO mit CO exotherm.

1 kg Kohle entwickelt ca. 1,86 kg CO. Somit werden also zur Reduktion von 1 t LDS nach Baur- Glaessner 130 kg Kohle benötigt.

Kohlebilanz Somit ergibt sich folgender Kohlenverbrauch für 1 t LDS

spezifische Mahlarbeit: 120 KWh/t LDS -> 14,3 kg Kohle

thermische Energie: 294 KWh/t LDS -> 35 kg Kohle

Reduktionskohle -> 130 kg Kohle

Bei der Reduktion der Schlacke wird folgende Enthalpiemenge (H 298) frei:

FeO + CO -> Fe + CO₂ (H= 17KJ/mol CO)

Laut vorgängiger Berechnung werden 4,3 Kmol CO/t LDS umgesetzt, dies bedeutet, daß pro t LDS 73 MJ oder 20 KWh Wärme frei wird. Dies entspricht einem Gegenwert von ca. 2,5 kg Kohle/t Schlacke.

Somit wird der Kohleverbrauch auf ca. 150 kg pro t Stahlschlacke geschätzt.

Daneben entstehen ca. 182 kg Eisenpulver pro t LDS.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Zerkleinern und Reduzieren von metalloxidhaltigen Schlacken zur Herstellung von latenthdraulischen Bindemitteln, Klinker oder Zementzumischstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die metalloxidhaltigen Schlacken in einer Strahlmühle eingebracht werden, daß gemeinsam mit den Schlacken Reduktionsmittel, insbesondere Kohlenstoffträger, eingebracht werden und daß die Strahlmühle mit heißen Verbrennungsabgasen betrieben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Mahlkammer der Strahlmühle gebildete Synthesegas nach Verbrennung im Kreislauf geführt und nach einer Druckerhöhung, insbesondere durch Zufuhr von Druckluft, zur Verbrennung in die Strahlmühle rückgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das die Mahlkammer verlassende Gas über einen Separator zur Abtrennung von Grobgut, welches der Strahlmühle rückgeführt wird, und eine Entstaubungseinrichtung, beispielsweise einen Heißzyklon, geführt und nach der Teil Verbrennung der Strahlmühle rückgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die staubförmigen Produkte aus der Entstaubungseinrichtung einer Sichtung und/oder Magnetscheidung zur Abtrennung metallischer Anteile unterworfen werden und daß das verbleibende Produkt als latenthdraulisches Produkt oder als Zuschlag für latenthdraulische Bindemittel weiterverwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der reduzierenden Atmosphäre der Strahlmühle zwischen 350° C und 600° C gehalten wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenstoffträger gemeinsam mit den Schlacken, insbesondere Stahlschlacken, Müllverbrennungsschlacken oder nichteisenmetallurgischen Schlacken, Abfallstoffe wie RESH, Altöle, Asphalt od.dgl., zugesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom des im Kreislauf geführten Synthesegases über einen Gaskompressor und eine Brennkammer geführt wird und über eine Gasturbine einer weiteren Strahlmühle zugeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in die Brennkammer Wasser, insbesondere Abwasser, eingebracht wird.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

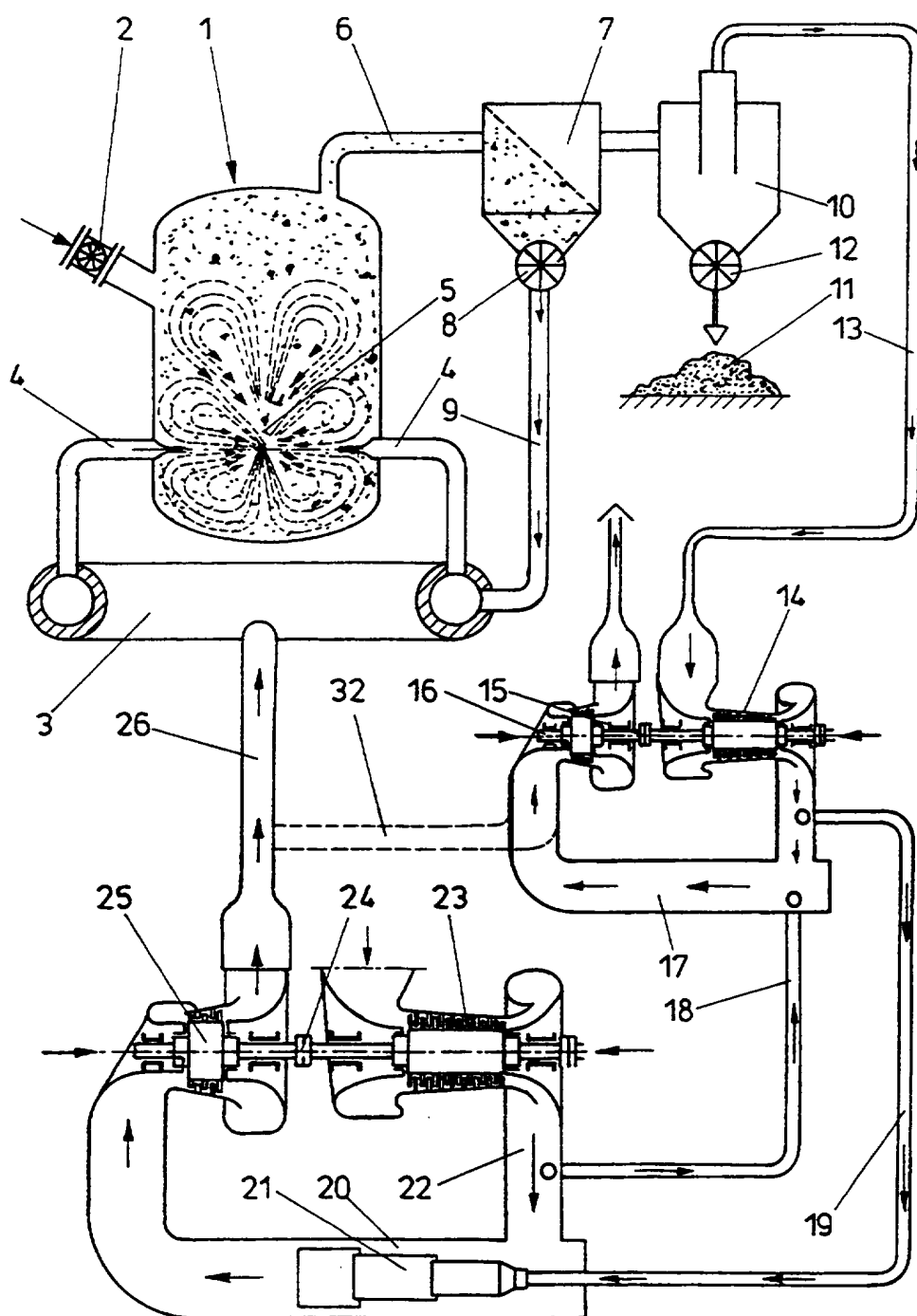


FIG.1

