



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 408 888 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 8002/2001
(22) Anmeldetag: 28.01.2000
(42) Beginn der Patentdauer: 15.08.2001
(45) Ausgabetag: 25.03.2002

(51) Int. Cl.⁷: **C21C 5/36**

(56) Entgegenhaltungen:
WO 97/46717A1 WO 99/14381A1

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

(54) VERFAHREN ZUM BEHANDELN VON SCHLACKEN ODER SCHLACKENGEMISCHEN

AT 408 888 B

(57) Bei einem Verfahren zum Behandeln von Schlacken oder Schlackengemischen mit einem Eisenoxidgehalt von > 5 Gew.%, insbesondere Stahlwerksschlacken, bei welchem die Stahlschlacken gegebenenfalls mit anderen Schlacken vermischt auf ein Metallbad aufgegeben werden, wird als Metallbad ein Stahlbad mit einem C-Gehalt von < 1,5 Gew.%, vorzugsweise < 0,5 Gew.%, eingesetzt und das Stahlbad nach der Aufgabe der Stahlschlacken auf über 2,0 Gew.% C, vorzugsweise > 2,5 Gew.% C, durch Einbringen von Kohlenstoff oder Kohlenstoffträgern aufgekocht.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Behandeln von Schlacken oder Schlackengemischen mit einem Eisenoxidgehalt von > 5 Gew.%, insbesondere Stahlwerksschlacken, bei welchem die Stahlschlacken gegebenenfalls mit anderen Schlacken vermischst auf ein Metallbad aufgegeben werden.

Aus der EP 666 930 B1 ist bereits ein Verfahren zum Herstellen von Stahl und hydraulisch aktiven Bindemitteln bekannt geworden, 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 der Kohlenstoffgehalt des Bades, beispielsweise auf unter die Hälfte des im Roheisen vorhandenen Kohlenstoffgehaltes, verringert wird, wobei gleichzeitig Eisenoxyd aus der Stahlschlacke zu Eisen reduziert wird und in das Metallbad gelangt. Das bekannte Verfahren wurde hierbei im wesentlichen dahingehend optimiert, daß mit geringen Mengen an flüssigem Roheisen große Mengen an Stahlschlacken, zumindest teilweise, reduziert werden konnten. Eine wesentliche Verkürzung des Verfahrens durch Einsatz größerer Mengen an flüssigem Roheisen gelingt bei diesem bekannten Verfahren nicht ohne weiteres, wobei zum einen flüssiges Roheisen üblicherweise mit vergleichsweise geringeren Temperaturen vorliegt, wodurch die rheologischen Eigenschaften von Schlacken problematisch werden können und zum anderen bei Aufgabe von flüssigen Stahlschlacken auf große Mengen flüssigen Roheisens eine ungemein heftige Reaktion beobachtet wird, welche bei ungünstigen rheologischen Eigenschaften der Schlacken zur Ausbildung unerwünschter Schaumschlacken oder zum Auswurf der Schlacke führen kann. Die Ausbildung derartiger Schaumschlacken führt in der Folge wiederum zu einer Verlangsamung der Reaktion, sodaß relativ lange Behandlungszeiten erforderlich werden.

Die Erfindung zielt nun darauf ab ein Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubilden, daß bei relativ kurzer Umsetzungszeit die im Zuge des Verfahrens entstehende Prozeßwärme optimal genutzt werden kann und eine dünnflüssige Stahlschlacke während der Reduktion aufrechterhalten werden kann, welche die Ausbildung von Schaumschlacken nachhaltig behindern und gleichzeitig lokale Überreaktionen mit unerwünschtem Auswurf von flüssiger Schlacke verhindert.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß als Metallbad ein Stahlbad mit einem C-Gehalt von $< 1,5$ Gew.%, vorzugsweise $< 0,5$ Gew.%, eingesetzt wird und daß das Stahlbad nach der Aufgabe der Stahlschlacken auf über $2,0$ Gew.% C, vorzugsweise $> 2,5$ Gew.% C, durch Einbringen von Kohlenstoff oder Kohlenstoffträgern aufgekohlt wird. Dadurch, daß zu Beginn der Schlackenreduktion ein Metallbad mit vergleichsweise geringerem Kohlenstoffgehalt, d.h. ein Stahlbad vorgelegt wird, werden lokale Überreaktionen und heftige Umsetzungen, bei welchen große Gasmengen gebildet werden, verhindert, sodaß die Ausbildung von Schaumschlacken nicht mehr beobachtet werden kann. Um nun ein derartiges Verfahren wirtschaftlich und weitestgehend autotherm zu führen, ist es besonders vorteilhaft, die im Verfahren entstehende Prozeßwärme unmittelbar zu nutzen. Mit Vorteil wird daher das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß ein Roheisenbad vorgelegt wird und mit Sauerstoff auf einen C-Gehalt von $< 0,5$ Gew.% gefrischt wird, wobei sich eine Badtemperatur von über 1570°C , insbesondere etwa 1620°C einstellt, daß auf das gefrischte Stahlbad flüssige Stahlschlacke aufgebracht wird und nach einem Temperatúrausgleich Kohlenstoff in das Bad eingetragen wird, wobei SiO_2 -haltige Korrekturstoffe, wie z.B. Hochofenschlacke, Quarzsand und/oder Al_2O_3 -haltige Korrekturstoffe, wie z.B. Bauxit, zur Absenkung der Basizität auf $< 1,5$ bzw. zur Einstellung eines Al_2O_3 -Gehaltes von > 10 Gew.% zugesetzt wird. Dadurch, daß die Ausbildung des Stahlbades, auf welches in der Folge die Stahlschlacken aufgegeben werden, unmittelbar als Vorstufe innerhalb des gleichen Verfahrens durch einen Frischvorgang erzielt wird, kann die beim Frischen entstehende Prozeßwärme, bei welcher das ursprüngliche Roheisenbad wesentlich aufgeheizt wird, unmittelbar für einen Temperatúrausgleich mit der aufzubringenden Stahlschlacke genutzt werden, wobei aufgrund der hohen Temperatur auch Korrekturstoffe, und insbesondere SiO_2 -haltige Korrekturstoffe, wie sie für die Einstellung der gewünschten Basizität erforderlich sind, unmittelbar aufgeschmolzen und in die Schlacke eingetragen werden können. Auf das entsprechend auf Temperaturen von über 1570°C durch den Frischvorgang erhitze Stahlbad wird somit entweder unmittelbar zumindest ein Teil der für die Einstellung der Basizität erforderlichen SiO_2 -haltigen Korrekturstoffe aufgebracht, sodaß diese Korrekturstoffe erhitzt und zumindest teilweise geschmolzen

werden, oder unmittelbar die Stahlschlacke aufgebracht, wobei gemeinsam mit der flüssigen Stahlschlacke die SiO_2 -haltigen Korrekturstoffe zugesetzt werden können. Durch den Zusatz derartiger SiO_2 -haltigen Korrekturstoffe und insbesondere durch die Möglichkeit hier gleichzeitig Additive, wie beispielsweise Kühlschrott oder Feinerz aufzubringen, wird die hohe latente Wärme des gefrischten Stahlbades unmittelbar im Prozeß genützt und es kann durch Zusatz von Eisenoxydträgern eine effiziente Steuerung der Temperatur vorgenommen werden, bei welcher gleichzeitig Eisenoxide weitestgehend reduziert werden und somit aus derartigen Eisenoxydträgern, welche üblicherweise nur schwer aufgearbeitet werden können, wie beispielsweise Feinerzen, eine hohe Menge an flüssigem Eisen gebildet wird.

Im Anschluß an das Aufbringen der Stahlschlacken erfolgt nun die kontinuierliche Anhebung des Kohlenstoffgehaltes des Stahlbades und die gewünschte Reduktionsarbeit, wobei Kohlenstoffträger in das Stahlbad eingeblasen werden. Das gebildete Kohlenmonoxyd kann in der Folge nachverbrannt werden, sodaß der Prozeß insgesamt weitestgehend autotherm geführt werden kann und auf zusätzliches Energieeinbringen verzichtet werden kann. Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren hiebei so durchgeführt, daß die Basizität auf 1,1 bis 1,4 und der C-Gehalt des Bades auf $> 2,5$ Gew.% eingestellt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit Vorteil so durchgeführt, daß die Stahlschlacke dem Stahlbad in einem Gewichtsmengenverhältnis von 1 : 3 bis 1 : 6, vorzugsweise etwa 1 : 4 zugesetzt wird, wobei mit der relativ hohen Menge an vorgelegtem Metallbad, welches sich nach dem Frischvorgang auf hohem Temperaturniveau befindet, die erforderliche Schmelzwärme für Zuschlagstoffe unmittelbar bereitgestellt werden kann. Insbesondere kann hiebei mit Vorteil Quarzsand in Mengen von 150 bis 250 kg/t Stahlschlacke und Bauxit in Mengen von 200 bis 300 kg/t Stahlschlacke zugesetzt werden, wobei bei der gewählten Zugabeart eine hinreichende Homogenisierung und damit ein vollständiges Aufschmelzen und Umsetzen der Zuschläge in der Schlacke gelingt, sodaß unmittelbar ein zementtechnologisch brauchbares Produkt erzielt werden kann.

In besonders vorteilhafter Weise werden den flüssigen Schlackengemischen Feinerze bzw. Eisenoxidträger zur Einstellung eines Eisenoxidgehaltes über 8 Gew.% zugesetzt, wodurch es gelingt gleichzeitig mit der gewünschten Reduktion der Stahlschlacke auch schwer aufzuarbeitende Erze im gleichen Verfahren zu reduzieren und diesen Zusatz zur Regelung der gewünschten Umsetzungstemperatur heranzuziehen. Zum gleichen Zweck können mit Vorteil im Metallbad während des oder im Anschluß an das Frischen(s) Additive wie z.B. Kühlschrott oder Feinerze eingeschmolzen werden.

In besonders vorteilhafter Weise können Eisenoxydträger mit saurer Gangart zugesetzt werden, wodurch gleichzeitig mit der Reduktion metallischen Eisens aus derartigen Eisenoxydträgern eine entsprechende Absenkung der Basizität auf zementtechnologisch wünschenswerte Zielbasizitäten gelingt. Mit Vorteil wird hiebei so vorgegangen, daß der Zusatz von Eisenoxidträgern, wie z.B. Schwacherzen oder Feinerzen mit saurer Gangart, nach der Aufgabe der flüssigen Schlacken oder Schlackengemische auf das Stahlbad zumindest teilweise gleichzeitig mit dem Aufkohlen des Stahlbades vorgenommen wird, wobei generell mit Vorteil den flüssigen Schlacken oder Schlackengemischen CaO -, Al_2O_3 - und/ oder SiO_2 -haltige Korrekturstoffe zugesetzt werden.

Insgesamt ergibt sich durch das in der ersten Stufe durchgeführte Frischen eine besonders günstige energetische Bilanz, wobei die beim Frischen des Roheisenbades freiwerdenden hohen Energiemengen innerhalb des Prozesses unmittelbar genutzt werden können.

Für die Einstellung der gewünschten Zielbasizität sind prinzipiell beliebige SiO_2 -reiche Schlacken geeignet und es können gegebenenfalls SiO_2 -haltige Korrekturstoffe eingesetzt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispieles näher erläutert.

In einem Konverter wurden 8 t flüssigen Roheisens durch Einbringen von 280 Nm^3 Sauerstoff über Bodendüsen in ein Stahlbad übergeführt. Das flüssige Roheisen, wies dabei einen Kohlenstoffgehalt von 3,9 Gew.%, einen Siliziumgehalt von etwa 0,3 Gew.% und Resteisen als Richtanalyse auf. Nach dem Frischen, bei welchem durch die exotherme Reaktion ausgehend von einer Badtemperatur von 1470°C eine Endtemperatur von 1620°C erreicht wurde, wies das flüssige Stahlbad einen Kohlenstoffgehalt von 0,3 Gew.%, einen Siliziumgehalt von 0,003 Gew.% und Resteisen auf. Auf dieses flüssige Stahlbad wurden in der Folge 2 t flüssiger Stahlschlacke chargiert. Die Stahlschlacke zeichnete sich durch nachfolgende Analyse aus:

	Gew. %
CaO	48.6
SiO ₂	19.1
Al ₂ O ₃	2.2
MgO	3.2
TiO ₂	1.5
FeO	22.7
MnO	2.7
CaO/SiO ₂	2.5

Aufgrund des relativ niedrigen Badkohlenstoffgehaltes des vorhandenen Stahlbades erfolgen unmittelbar im Anschluß an die Aufgabe der flüssigen Stahlschlacke wesentlich geringere Stoffumsätze bei der Reduktionsreaktion der in der Stahlschlacke enthaltenen Metalloxyde. Wenn unmittelbar Roheisen in den entsprechenden Mengenverhältnissen vorgelegt würde, würde es zu einer raschen Freisetzung von hohen CO-Mengen kommen, was zu starken Schlackenschäumen oder zu Schlackenauswurf führen könnte.

Nach der Aufgabe der Stahlschlacke auf das Stahlbad erfolgt ein Temperatenausgleich zwischen Schlacke und Metallbad, sodaß möglicherweise feste Schlackenanteile wiederum vollständig in den flüssigen Zustand übergeführt werden. Der Temperatenausgleich führt zu Temperaturen um 1500° C.

Im Anschluß an den erfolgten Temperatenausgleich wurden 580 kg Kohle mit einer Blaserate von 25 kg/min. in das Stahlbad eingeblasen, weiters wurden 370 kg Quarzsand mit einer Rate von 24 kg/min. und 535 kg Bauxit mit einer Rate von 28 kg/min. eingebracht.

Am Ende der gewünschten Reduktionsreaktion verblieb ein Metallbad mit 4,5 Gew.% gelöstem Kohlenstoff bei einer Temperatur von etwa 1490° C. Das so rückgebildete Roheisen kann naturgemäß je nach Wahl der Korrekturstoffe bzw. nach Zusammensetzung der Stahlschlacke auch entsprechend andere Metalle als Eisen enthalten.

Mit den Korrekturstoffen erfolgte zum einen die Ansteuerung der gewünschten Zielbasizität, wie sie für eine zementtechnologische Weiterverwendung der behandelten Schlacke wünschenswert erscheint, wobei gleichzeitig eine Reduktion der Metalloxyde auf die nachfolgende Richtanalyse der behandelten Stahlschlacke erfolgte.

Behandelte Stahlschlacke	
	Gew. %
CaO	44.7
SiO ₂	34.6
Al ₂ O ₃	14.8
MgO	2.9
TiO ₂	1.8
FeO	0.9
MnO	0.3
CaO/SiO ₂	1.3

Die auf diese Weise gewonnene behandelte Stahlschlacke konnte in Wasser granuliert werden und als Zuschlagstoff in Kompositzementen Verwendung finden.

Durch die beim Entkohlen entstandene Wärme gelingt es, die für die Einstellung der gewünschten Zielbasizität bzw. die Einstellung der gewünschten Zusammensetzung für einen

zementtechnologisch brauchbaren Zuschlagstoff erforderlichen Korrekturstoffe zu erwärmen und aufzuschmelzen. Ein gegebenenfalls entstehendes unerwünscht hohes Temperaturniveau kann durch Zusatz von Kühlschrott, Feinerz oder Einsatzstoffen aus der Eisendirektreduktion (DRI, HBI) auf die gewünschte Reduktionstemperatur rückgeführt werden, wodurch weiteres Eisen in das Metallbad eingebracht werden kann.

Soweit dies erforderlich scheint, kann das bei der Reduktion gebildete Kohlenmonoxyd oberhalb des Schlackenbades nachverbrannt werden, wodurch das gleichzeitige Aufarbeiten einer größeren Menge von sauren Feinerzen ohne zusätzliches Energieeinbringen gelingt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Behandeln von Schlacken oder Schlackengemischen mit einem Eisenoxidgehalt von > 5 Gew.%, insbesondere Stahlwerksschlacken, bei welchem die Stahlschlacken gegebenenfalls mit anderen Schlacken vermischt auf ein Metallbad aufgegeben werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallbad ein Stahlbad mit einem C-Gehalt von $< 1,5$ Gew.%, vorzugsweise $< 0,5$ Gew.%, eingesetzt wird und daß das Stahlbad nach der Aufgabe der Stahlschlacken auf über $2,0$ Gew.% C, vorzugsweise $> 2,5$ Gew.% C, durch Einbringen von Kohlenstoff oder Kohlenstoffträgern aufgekohlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Roheisenbad vorgelegt wird und mit Sauerstoff auf einen C-Gehalt von $< 0,5$ Gew.% gefrischt wird, wobei sich eine Badtemperatur von über 1570°C , insbesondere etwa 1620°C einstellt, daß auf das gefrischte Stahlbad flüssige Stahlschlacke aufgebracht wird und nach einem Temperaturausgleich Kohlenstoff in das Bad eingetragen wird, wobei SiO_2 -haltige Korrekturstoffe, wie z.B. Hochofenschlacke, Quarzsand und/oder Al_2O_3 -haltige Korrekturstoffe, wie z.B. Bauxit, zur Absenkung der Basizität auf $< 1,5$ bzw. zur Einstellung eines Al_2O_3 -Gehaltes von > 10 Gew.% zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Basizität auf $1,1$ bis $1,4$ und der C-Gehalt des Bades auf $> 2,5$ Gew.% eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Stahlschlacke dem Stahlbad in einem Gewichtsmengenverhältnis von $1 : 3$ bis $1 : 6$, vorzugsweise etwa $1 : 4$ zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Quarzsand in Mengen von 150 bis 250 kg/t Stahlschlacke und Bauxit in Mengen von 200 bis 300 kg/t Stahlschlacke zugesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß den flüssigen Schlackengemischen Feinerze bzw. Eisenoxidträger zur Einstellung eines Eisenoxidgehaltes über 8 Gew.% zugesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von Eisenoxidträgern, wie z.B. Schwacherzen oder Feinerzen mit saurer Gangart, nach der Aufgabe der flüssigen Schlacken oder Schlackengemische auf das Stahlbad zumindest teilweise gleichzeitig mit dem Aufkohlen des Stahlbades vorgenommen wird.
8. Verfahren nach einem der nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß den flüssigen Schlacken oder Schlackengemischen CaO -, Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -haltige Korrekturstoffe zugesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß im Metallbad während des oder im Anschluß an das Frischen(s) Additive wie z.B. Kühlschrott, Feinerze oder Eisenschwamm eingeschmolzen werden.

KEINE ZEICHNUNG