



(19)

REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer:

AT 406 474 B

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

468/98

(22) Anmeldetag:

17.03.1998

(42) Beginn der Patentdauer:

15.10.1999

(45) Ausgabetag:

25.05.2000

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C04B 5/00

C22B 7/04

(73) Patentinhaber:

HOLDERBANK FINANCIERE GLARUS AG  
CH-8750 GLARUS (CH).

---

### (54) VERFAHREN ZUM UMWANDELN VON SCHLACKEN AUS DER NICHT-EISENMETALLURGIE

AT 406 474 B

(57) In einem Verfahren zum Umwandeln von Schlacken aus der Nicht-Eisenmetallurgie, insbesondere von primären und sekundären Ni- und Cu-Hüttenschlacken unter Rückgewinnung und/oder Anreicherung der Nichteisenmetalle und Ausbildung von synthetischen Puzzolanen werden die flüssigen oxidischen Schlacken in einer ersten Reduktionsstufe über einem Cu und/oder Ni und ggf. Co enthaltenden Metallbad mit H<sub>2</sub> und CO enthaltenden Gasen, wie z.B. Spaltgas reduziert. Das Redoxpotential des CO/H<sub>2</sub>-Gemisches wird durch Beimengen von 10 bis 40 Vol. % H<sub>2</sub>O-Dampf und/oder CO<sub>2</sub> verringert, um die Reduktion von Fe-Oxiden hintanzuhalten. Anschließend wird die verbleibende Cu- und Ni- freie Schlacke über einem Eisenbad unter Einsatz von Kohlenstoff zur Reduktion des Fe-Oxidanteiles zur Herstellung einer Fe- und buntmetalfreien Schlacke weiterreduziert.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Umwandeln von Schlacken aus der Nichteisenmetallurgie, insbesondere von primären und sekundären Ni- und Cu-Hüttenschlacken unter Rückgewinnung und/oder Anreicherung der Nichteisenmetalle und Ausbildung von synthetischen Puzzolanen.

Ni-, Cu- und Co-hältige Verhüttungsschlacken fallen insbesondere in der Nickelmetallurgie an. Die fayalitischen Ni-Hüttenschlacken enthalten in der Regel etwa 1 Gew. % Ni, 0,7 Gew. % Cu sowie 0,25 Co. Die Schlacken fallen als saure Schlacken an, wobei die Basizität  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  üblicherweise in der Größenordnung von 0,1 bis 0,4 liegt. Für die Erzeugung einer synthetischen Hochofenschlacke sind derartige Schlacken prinzipiell unter Kalkzusatz geeignet, wobei allerdings der hohe Buntmetallgehalt eine unmittelbare Verwendung nicht möglich erscheinen lässt.

Oxidische Schlacken fallen nicht nur in der Nicht-Eisenmetallurgie, sondern beispielsweise auch bei der Müll Verbrennung oder bei der Verbrennung von Autoschredderleichtfraktionen an. Auch derartige Schlacken weisen zumeist relativ hohe Buntmetallanteile auf.

In der EP-A 801 136 wurde bereits vorgeschlagen, oxidische Schlacken unterschiedlicher Provenienz und unterschiedlicher Belastung mit Schwermetalloxiden oder toxischen Substanzen dadurch aufzuarbeiten, daß diese über einem eine Eisenlegierung enthaltenden Metallbad reduziert werden. Als Metallbad wurde in diesem Zusammenhang Eisen, Eisennickel, Eisenkupfer oder Zinnlegierungen vorgeschlagen, wobei das Redoxpotential durch Zusatz von Aluminium, FeSi oder Kohlenstoff so eingestellt wurde, daß FeO nicht oder höchstens teilweise zu Fe metallisch aus der Schlacke reduziert wurde. Die in diesem Zusammenhang regelmäßigt erforderlichen hohen Zusätze an Kohlenstoff haben den Einsatz von hochwertiger Kohle vorausgesetzt, wobei das Metallbad entsprechend mit Kohlenstoff angereichert werden mußte. Die in diesem Zusammenhang erforderlichen Unterbaddüsen sind relativ aufwendig und erfordern eine mehr oder minder aufwendige Kühlung, da beim Einblasen von Kohlenstoff und Sauerstoff in Eisenlegierungen stark exotherme Reaktionen beim Einblasen beobachtet werden.

legierungen stark exotherme Reaktionen beim Zersetzen der Schlacke auslösen. Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit welchem Schlacken aus der Nicht-Eisenmetallurgie in besonders einfacher Weise und mit besonders einfachen Einrichtungen aufgearbeitet werden können und die Nichteisenmetalle in hohem Maße rückgewonnen bzw. angereichert werden können. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß die flüssigen oxidischen Schlacken in einer ersten Reduktionsstufe über einem Cu und/oder Ni und ggf. Co enthaltenden Metallbad mit H<sub>2</sub> und CO enthaltenden Gasen, wie z.B. Spaltgas, reduziert werden, wobei das Redoxpotential des CO/H<sub>2</sub>-Gemisches durch Beimengen von 10 bis 40 Vol. % H<sub>2</sub>O-Dampf und/oder CO<sub>2</sub> verringert wird, um die Reduktion von Fe-Oxiden hintanzuhalten, worauf die verbleibende Cu- und Ni-freie Schlacke anschließend über einem Eisenbad unter Einsatz von Kohlenstoff zur Reduktion des Fe-Oxidanteiles zur Herstellung einer Fe- und buntmetallfreien Schlacke weiterreduziert wird. Dadurch, daß nun anstelle eines Eisenbades, welchem ggf. Nickel zulegiert wurde, unmittelbar ein Kupfer- oder Nickelbad eingesetzt wird bzw. ein Cu-, Ni- und Co-enthaltes Metallbad vorgelegt wird, kann auf das Einblasen von Kohlenstoff verzichtet werden und es können die thermischen Probleme, wie sie beim Einblasen von Kohlenstoff/O<sub>2</sub> in Eisenbäder auftreten, vermieden werden. Ein Cu-, Ni- und ggf. Co-ent-haltendes Metallbad kann erfindungsgemäß mit Spaltgas gespült werden, wobei der Wasserstoffanteil im Cu-, Ni- und ggf. Co-Bad in Lösung geht und das jeweils gewünschte Redoxpotential zur selektiven Abtrennung von Nichteisenmetallen in einfacher Weise durch Einstellung des Wasserstoff- und Kohlenmonoxidgehaltes im Gas beherrscht werden kann. Prinzipiell soll der Anteil an Eisen, welcher aus der Schlacke reduziert wird, so gering wie nur möglich gehalten werden, was naturgemäß bei Einblasen von Kohlenstoff in ein Eisenbad nicht ohne weiteres gelingt. Das geforderte Redoxpotential kann beispielsweise über die freie Enthalpie definieren werden, wobei die geförderten Werte beispielsweise dem Richardson- Diagramm für Sauerstoffpotentiale von Oxidsystemen entnommen werden können. Eine derartige freie Enthalpie läßt sich nun in besonders einfacher Weise durch die erfindungsgemäße Wahl von H<sub>2</sub> und CO enthaltenden Gasen zur Einstellung des Redoxpotentiales gewährleisten, da im Rahmen der Erfindung das Redoxpotential durch Beimengungen von H<sub>2</sub>O-Dampf entsprechend variiert werden kann und daher ein entsprechend einem Standardverfahren hergestelltes Spaltgas eingesetzt werden kann. Der Wasserstoff des Spaltgases löst sich weitestgehend in der flüssigen Rohkupferschmelze und erhöht damit deren Reduktionspotential gegenüber einer schwermetallhaltigen Schlackenschmelze, wohingegen das Kohlenmonoxid des Spaltgases weitestgehend durch das Bad hindurchgeleitet werden und im Konvertergasraum nachverbrannt werden kann. Eine derartige

Nachverbrennung erlaubt es in einfacher Weise die chemische Wärmeenergie auf das mehrphasige Schmelzbad in besonders hohem Grade zu übertragen, um die Reduktionsarbeit der Schwermetalle der Schlackenschmelze aufzubringen sowie die Wärmeverluste des Kulators auszugleichen. Die Schlackenschmelze kann gewünschtenfalls auf die Bedürfnisse eines hochwertigen Zementzuschlages eingestellt werden und auf eine Basizität CaO zu SiO<sub>2</sub> etwa 1,5 und an den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von etwa 15 Gew. % eingestellt werden. Die erste Reduktionsstufe unter Verwendung von Spaltgas kann somit durch Wahl entsprechender Beimengungen von H<sub>2</sub>O-Dampf im Ausmaß von 10 bis 40 Vol. % sehr exakt gesteuert werden, sodaß tatsächlich der Anteil an Eisenoxiden der Schlacke, welche in das Metallbad reduziert werden, gering gehalten werden kann, sodaß unmittelbar ein hochwertiger Regulus erzielt wird, welcher in einfacher Weise der Rückgewinnung der Buntmetalle bzw. Nichteisenmetalle zugeführt werden kann.

Das jeweilige Reduktionsgleichgewicht wird hiebei durch das sogenannte Baur-Glaessner-Diagramm beschrieben, wobei sich ergibt, daß in besonders vorteilhafter Weise das erfundungsgemäß Verfahren so durchgeführt werden kann, daß in der ersten Reduktionsstufe Spaltgas mit einer Zusammensetzung von 10 bis 75 Vol.% CO, bezogen auf CO<sub>2</sub> und CO, und 3 bis 55 Vol. % H<sub>2</sub>, bezogen auf H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>, eingesetzt wird.

In besonders vorteilhafter Weise eignet sich die erfundungsgemäß Verfahrensführung für die Aufarbeitung von eisenarmen Schlacken aus der Ni- und Cu-Verhüttung. Im Falle eisenreicherer Schlacke wird mit Vorteil das Verfahren so geführt, daß eine fayalitische Schlacke gebildet wird, um die Schlackenschmelztemperatur entsprechend herabzusetzen und die Handhabung der Schlacke durch Verringerung der Schlackenviskosität zu erleichtern. In diesen Fällen wird erfundungsgemäß mit Vorteil so vorgegangen, daß bei Vorliegen von Magnetit bzw. Eisenspinell in der Ausgangsschlacke in einer vorgeschalteten Reduktion die Umsetzung zu FeO und die Ausbildung fayalitischer Schlacken vorgenommen wird. Die fayalitische Schlacke wird hiebei durch Umsetzung des gebildeten FeO mit dem SiO<sub>2</sub> der Schlacke ausgebildet.

Wie bereits eingangs erwähnt, kann die chemische Wärme des Spaltgases mit Vorteil dadurch genutzt werden, daß Spaltgas durch das Cu- und/oder Ni- und ggf. Co-Bad hindurchgeleitet wird und das die Schlacke durchsetzende Gas im Gasraum über der Schlacke verbrannt wird.

Den primären und sekundären Ni- bzw. Cu-Hüttenschlacken können Schlacken aus der Verbrennung von Shredderleichtfraktion sowie andere, in hohem Maße buntmetallhältige Schlacken zugesetzt werden. Der saure Charakter derartiger Schlacken erlaubt es in einfacher Weise die gewünschte fayalitische Schlacken-Zusammensetzung einzustellen.

Mit dem erfundungsgemäß Verfahren wurde eine primäre Schlacke der Nickelverhüttung mit nachfolgender Röntgenanalyse

	Komponente	Anteil (Gew. %)
	CaO	2,8
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52
	SiO <sub>2</sub>	32
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
40	MgO	2
	Cu	0,2
	Ni	0,4
	Co	0,2
	Cr	0,5
45	S	1,5

in einem zweistufigen Reduktionsverfahren auf weitgehend metallfreie Schlacke mit nachfolgender Zusammensetzung geführt. Produktschlacke

	Komponente	Anteil (Gew. %)
	SiO <sub>2</sub>	73
50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
	MgO	4
	CaO	6,5
	S	0,8

Eine Schlacke mit dieser Zusammensetzung weist puzzolanische Eigenschaften auf, wobei in der ersten Reduktionsstufe mit Spaltgas gearbeitet wurde und eine Cu-, Ni- und Co-Legierung abgezogen wurde. Die weitestgehend buntmetallfreie fayalitische Schlackenschmelze wurde in der Folge einer starken Reduktion unter Verwendung von Kohlenstoff in einem Eisenbadreaktor, wobei eine Eisenchromlegierung gewonnen werden konnte. Die weitestgehend metallfreie Schlacke

konnte anschließend granuliert und entsprechend zerkleinert werden, wobei die beiden Reduktionsschritte in gesonderten Konvertern durchgeführt wurden.

Die Granulation kann bei derartigen Zielschlacken in einfacher Weise auch mit Kaltluft durchgeführt werden, da die Kristallbildungsgeschwindigkeit bei derartig sauren Schlacken im Vergleich zu basischen Schlacken wesentlich langsamer ist. Das erhaltene Puzzolan entspricht in seiner Zusammensetzung weitestgehend natürlichen Puzzolanen, wie beispielsweise Santorin Erde, Trass oder Puzzolanen aus den Abbauorten Bacoli und Segni. Lediglich Puzzolane der Herkunft Sacrofano zeichnen sich durch geringere Aluminiumoxidgehalte aus.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Wassergas bzw. Spaltgas kann aus einem konventionellen Gasreformer entnommen werden, welchem Erdgas, Methan, Heizöl oder Kohle oder aber auch Alternativbrennstoffe, wie z.B. Pyrolyseöl, gemeinsam mit Sauerstoff, Wasser und CO<sub>2</sub> zum Abstumpfen zugeführt werden. Das Verfahren kann in einem Schmelzkalzinator durchgeführt werden, welcher als diskontinuierlicher Dreh/Schwenkrohrofen ausgebildet sein kann und Feststoffbrenner aufweisen kann. Über derartige Feststoffbrenner können auch die anorganischen Teile von RESH, wie insbesondere Schlacken von Shredderleichtfraktionen zugeführt werden, welche gleichfalls weitestgehend saure Schlacken darstellen und einen relativ hohen Kupfer-, Nickel-, Chrom- und Zinkgehalt aufweisen können. Um sicherzustellen, daß schwefelfreie Schlacken über dem Kupfermetallbad behandelt werden, kann in einem vorgesetzten oder im ersten Konverter auch eine Entschwefelung bzw. Schwefeloxidation vorgenommen werden, worauf anschließend mit schwefelfreiem Spaltgas reduziert wird.

Spaltgas hat ohne die erfindungsgemäß vorgesehene Zugabe von H<sub>2</sub>O-Dampf ein Redoxpotential, welches auch Eisenoxide zu reduzieren in der Lage ist. Das Abstumpfen mit einem Wasserdampfanteil von bis zu 40 Vol. % reicht jedoch aus, um das Spaltgas genügend schwach reduzierend zu machen, sodaß kein weiteres Schlackeneisenoxid mehr reduziert wird.

Die Cu-, Ni-, Co-Legierung hat aufgrund ihres Lösungspotentiales für atomaren Wasserstoff eine Redoxpufferwirkung, wobei die Wärmeübertragung von Gas in die Schmelzphase aufgrund der guten Wärmeleitung der vorgelegten Cu-, Ni-, Co-Legierung in vorteilhafter Weise begünstigt wird. Nach dem Abtrennen der Nichteisenmetalle aus der Schlacke können Eisenoxide unter Verwendung bekannter Technologie aus der Schlacke unter Verwendung von Kohlenstoff reduziert werden, sodaß der Eisengehalt der Schlacke und damit der Einsatzbereich der gebildeten puzzolanischen Produkte wesentlich verbessert wird.

Eine besonders einfache Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der Zeichnung dargestellt. In der Zeichnung ist ein Schwenkkonverter 1 dargestellt, welchem ein Cu-, Ni- und ggf. Co-hältiges Bad und die fayalitische Schlackenschmelze, welche Nichteisenmetalle enthält, aufgegeben wird. Das zur Reduktion erforderliche Spaltgas bzw. Wassergas kann im Konverter selbst oder in einem vorgesetzten Gasreformer hergestellt werden. Für die Herstellung von Wassergas wird über Bodendüsen 2 Wasserdampf und ggf. Sauerstoff sowie Erdgas zugeführt, wobei das durch das Kupferbad geleitete Spaltgas oberhalb der Schlackenschmelze 3 unter Aufblasen von Heißluft über eine Lanze 4 verbrannt werden kann, um die erforderliche Schmelzwärme und die Verlustwärme aufzubringen. Die Einstellung des Redoxpotentiales kann hiebei so erfolgen, daß nicht nur Cu, Ni und Co sondern auf ggf. Zink und Blei bereits reduziert werden, sodaß eine buntmetallfreie aber noch eisenoxidähnliche schmelzflüssige Schlacke verbleibt, welche in der Folge nach Auswechseln des Metallbades durch ein Eisenbad im gleichen Konverter oder in einem gesonderten gleichartig aufgebauten Konverter behandelt werden kann, um den Resteisengehalt und ggf. den Restchromgehalt aus der Schlackenschmelze in das Metallbad zu reduzieren.

50

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zum Umwandeln von Schlacken aus der Nicht-Eisenmetallurgie, insbesondere von primären und sekundären Ni- und Cu-Hüttenschlacken unter Rückgewinnung und/oder Anreicherung der Nichteisenmetalle und Ausbildung von synthetischen Puzzolanen, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen oxidischen Schlacken in einer ersten Reduktionsstufe über einem Cu und/oder Ni und ggf. Co enthaltenden Metallbad mit H<sub>2</sub> und CO enthaltenden Gasen, wie z.B. Spaltgas, reduziert werden, wobei das Redoxpotential des CO/H<sub>2</sub>-Gemisches durch Beimengen von 10 bis 40 Vol. % H<sub>2</sub>O-Dampf

und/oder CO<sub>2</sub> verringert wird, um die Reduktion von Fe-Oxiden hintanzuhalten, worauf die verbleibende Cu- und Ni- freie Schlacke anschließend über einem Eisenbad unter Einsatz von Kohlenstoff zur Reduktion des Fe- Oxidanteiles zur Herstellung einer Fe- und buntmetallfreien Schlacke weiterreduziert wird.

- 5      2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Vorliegen von Magnetit bzw. Eisenspinell in der Ausgangsschlacke in einer vorgesetzten Reduktion die Umsetzung zu FeO und die Ausbildung fayalitischer Schlacken vorgenommen wird.
- 10     3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Reduktionsstufe Spaltgas mit einer Zusammensetzung von 10 bis 75 Vol. % CO, bezogen auf CO<sub>2</sub> und CO, und 3 bis 55 Vol. % H<sub>2</sub>, bezogen auf H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>, eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß Spaltgas durch das Cu- und/oder Ni- und ggf. Co-Bad hindurchgeleitet wird und das die Schlacke durchsetzende Gas im Gasraum über der Schlacke verbrannt wird.

15

**Hiezu 1 Blatt Zeichnungen**

20

25

30

35

40

45

