

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 407 874 B**

(12)

PATENT-SCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1539/99
(22) Anmeldetag: 07.09.1999
(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.2000
(45) Ausgabetag: 25.07.2001

(51) Int. Cl.⁷: **C04B 5/00**
C04B 5/06

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

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SYNTHETISCHER SCHLACKEN SOWIE VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DIESES VERFAHRENS

AT 407 874 B

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung synthetischer Schlacken mit einer Zusammensetzung, welche typischer Hochofenschlacke entspricht und eine Schlackenbasizität CaO/SiO_2 zwischen 1 und 1,6 und einen Al_2O_3 -Gehalt zwischen 5 und 20 Gew.% aufweist, wird silikatischer Kalkstein und/oder Rückstände einer Flotation, bei welcher aus silikatischem Kalkstein Kalkkonzentrate abgetrennt werden, mit einem SiO_2 -Gehalt zwischen 25 Gew.% und 50 Gew.% mit Ofenstäuben, insbesondere Elektrofenstäuben mit einem CaO -Gehalt > 35 Gew.% auf eine Schlackenbasizität zwischen 1 und 1,6 eingestellt. Der Al_2O_3 -Gehalt wird durch Zugabe von Flugasche und/oder Bauxit eingestellt, worauf das Gemisch verschlackt wird.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung synthetischer Schlacken mit einer Zusammensetzung, welche typischer Hochofenschlacke entspricht und eine Schlackenbasizität CaO/SiO_2 zwischen 1 und 1,6 und einen Al_2O_3 -Gehalt zwischen 5 und 20 Gew.% aufweist sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

5 Für die Herstellung von Zement wird üblicherweise Kalk und Bauxit eingesetzt. Eine Reihe von Vorkommen kalkhaltiger Mineralien weist nun eine vergleichsweise geringere Reinheit auf, sodaß aufwendige Reinigungsschritte erforderlich sind, welche die Ausgangsmaterialien verteuern. Im Zuge derartiger Reinigungen von beispielsweise in Chile in großen Mengen vorrätigen silikatischen Kalkstein wird beispielweise im Rahmen eines Flotationsprozesses der erforderliche Kalksatz ge-
10 reinigt und eine mit Kalk angereicherte und eine entsprechend an Kalk verarmte Phase gewonnen. Diese kalkarme Phase muß in der Folge wiederum verhaldet werden und zeichnet sich durch einen relativ hohen Quarz- bzw. SiO_2 -Anteil aus.

Neben derartigen Abfallprodukten, wie beispielsweise der nach der Flotation abgereicherten Phase, fällt in einer Reihe von Zementklinkerprozessen Ofenstaub an, welcher in konventionellen
15 Verfahren kaum wirtschaftlich genützt werden kann. Schließlich entstehen in einer Reihe von Verbrennungsprozessen große Mengen an Flugasche, welche sich wiederum durch einen hohen Al_2O_3 -Gehalt auszeichnet.

Die Rückstände des Flotationsverfahrens zur Anreicherung von Kalk, d.h. die an Kalk abgereicherte Phase wird in der Folge auch als "Rechazo" bezeichnet. Hohe Mengen dieses Flotationsrückstandes bzw. an Rechazo wurden bereits verhaldet. Filterstäube, wie sie beispielsweise aus
20 einem Klinkerofen abgezogen werden, dienen in erster Linie dazu, diverse Stoffkreisläufe, wie beispielsweise den Schwefel-, Chlor-, Natrium- und Kaliumkreislauf aufzubrechen. Elektrofilterstaub muß in der Regel ebenfalls deponiert werden. Flugasche wird in erster Linie in kalorischen Kraftwerken in größeren Mengen als Abfallprodukt generiert, wobei die Entsorgung derartiger Flugasche aufgrund des relativ hohen Anteiles an unverbranntem Kohlenstoff problematisch ist.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit welchem es gelingt, eine zementtechnologisch günstige Hochofenschlacke, Puzzolan und Anhydrit aus derartigen Abfallprodukten zu erzeugen und welches auf die Zugabe von hochwertigem Kalk verzichtet. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen
30 darin, daß silikatischer Kalkstein und/oder Rückstände einer Flotation, bei welcher aus silikatischem Kalkstein Kalkkonzentrate abgetrennt werden, mit einem SiO_2 -Gehalt zwischen 25 Gew.% und 50 Gew.% mit Ofenstäuben, insbesondere Elektroofenstäuben mit einem CaO -Gehalt $>$ 35 Gew.% auf eine Schlackenbasizität zwischen 1 und 1,6 eingestellt wird und daß der Al_2O_3 -Gehalt durch Zugabe von Flugasche und/oder Bauxit eingestellt wird, worauf das Gemisch verschlackt wird. Je nach Zusammensetzung des silikatischen Kalksteines kann derartiger silikatischer Kalkstein auch ohne Abreicherung des Kalkes durch Flotationsverfahren unmittelbar zum
35 Einsatz gebracht werden, wobei es zur Erzielung der gewünschten Richtanalyse der Schlacke in aller Regel ausreicht, lediglich Flugasche direkt zuzusetzen, wobei im Rahmen des nachfolgenden Verschlackungsprozesses auch der in der Flugasche enthaltene Kohlenstoffanteil genutzt werden kann. Bei Verwendung des in hohen Mengen vorrätigen abgereicherten Produktes, welches auch als Rechazo bezeichnet wird, ist zunächst zu berücksichtigen, daß diese Produkte in aller Regel eine zu geringe Basizität aufweisen, um unmittelbar die gewünschte Schlackenzusammensetzung zu ergeben. In diesen Fällen wird die Schlackenzusammensetzung in vorteilhafter Weise durch
40 Beimengen von Ofenstäuben auf die gewünschte Basizität gebracht, worauf der geforderte Al_2O_3 -Gehalt durch Zugabe von Flugasche und/oder Bauxit eingestellt werden kann. Insgesamt gelingt es auf diese Weise weitestgehend wertlose Ausgangsmaterialien energetisch günstig zu nutzen und unmittelbar wiederum ein hochwertiges Produkt zu erzielen.

In vorteilhafter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die Ausgangsprodukte pelletiert werden und in einem Drehrohrofen oder in einer Wirbelschicht zumindest
50 teilweise kalziniert und anschließend geschmolzen werden, wodurch der apparative Aufwand für die Durchführung des Verfahrens wesentlich vereinfacht werden kann. In besonders einfacher Weise kann die Verschlackung in einem Schmelzyklon oder einem Drehrohrofen vorgenommen werden. Unter einem Drehrohrofen soll hier insbesondere auch ein sog. Lepol-Ofen verstanden werden, welcher gleichfalls rohrförmig ausgebildet ist und nicht notwendigerweise zur Drehbewegung
55 um seine Achse angetrieben ist.

Insbesondere bei Verwendung eines sog. Lepol-Ofen hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, das Verfahren so durchzuführen, daß unterhalb der Schlackenschmelze ein Roheisenbad vorgelegt wird. Ein derartiges Eisenbad, welches dem Schlackenbad unterschichtet wird, trägt wesentlich für eine bessere Wärmeübertragung bei. Die Einsatzmaterialien und Additive, welche zunächst fest aufgegeben werden, werden aufgrund der Ofenhitze zunächst teigig, wobei im Übergangsbereich zwischen teigiger und schmelzflüssiger Konsistenz bei üblichen Drehrohröfen Probleme mit einer sog. Ringbildung auftreten. Ein unterschichtetes Eisenbad, welches sich in diese Ringbildungszone des Lepol-Drehrohres erstreckt, kann eine derartige Ringbildung nachhaltig verhindern. Das Eisenbad führt hierbei den teigigen Anteil des Rechazo-Schlackenädukt rasch in eine schmelzflüssige synthetische Hochofenschlacke über.

In einem Lepol-Drehrohr befindet sich im Regelfall ein stationäres Eisenbad, sodaß über einen Stauring bzw. ein das Rohr ringförmig abschließendes Wehr die synthetische Schlacke in den anschließenden Granulator austreten kann.

Wie bereits erwähnt muß ein Lepol-Drehrohr nicht notwendigerweise rotieren. Aus wärmetechnischen Gründen kann aber auch hier eine Rotation von Vorteil sein. Im Falle der Ausbildung des Ofens mit feststehendem Rohr kann in vorteilhafter Weise das Verfahren so durchgeführt werden, daß in bzw. durch das Roheisenbad Pressluft und/oder Sauerstoff geleitet wird, und daß das gebildete Kohlenmonoxyd mit Heißwindbrennern verbrannt wird. Derartige Heißluftbrenner können radial angeordnet sein und, beispielsweise mit regenerativ vorgewärmter Luft, beschickt werden. Weiters besteht die Möglichkeit Bodenspülsteine oder Düsen vorzusehen, um auf die Art und Weise den Stoff- und Energieaustausch zwischen Eisenbad und Schlackenschmelze zu verbessern.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens ist gekennzeichnet durch einen Drehrohr- bzw. Lepol-Ofen, an dessen Austragsseite ein einwärts gerichtetes ringförmiges Überlaufwehr angeordnet ist, welches eine zentrale und axiale Austragsöffnung für die flüssige Schlacke begrenzt. Gegenüber konventionellen Drehrohr- bzw. Lepolöfen sind somit lediglich geringe Adaptierungen erforderlich, um den Austrag der Schmelze und die entsprechende Verweilzeit im Inneren des Ofens zu gewährleisten, sodaß eine vollständige Reaktion und Umsetzung erfolgt. Aufgrund der Zusammensetzung der Ausgangsprodukte und insbesondere des Kohlenstoffgehaltes von Rechazo kann das Schwefeldioxid des Abgases, wie es beispielsweise aus dem Ofenstaub stammt, in einen Rechazo-Teilstrom gebunden und ausgeschleust werden, wobei mit Rücksicht auf die Zielsetzung, zementtechnologisch wertvolle synthetische Hochofenschlacke herzustellen, ein höherer Schwefelgehalt in der Schlacke keinesfalls störend ist. Bei der im Ofen stattfindenden Kalzinierung wird bei höheren Temperaturen zwar auch Kalziumsulfat unter Freisetzung von SO_2 kalziniert, wobei dieses Schwefeldioxid im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Kreislauf geführt werden kann und in vorteilhafter Weise in das Endprodukt eingebunden werden kann.

Eine entsprechende Zerkleinerung des schmelzflüssigen Materiales kann in konventioneller Weise durch Wasser- und/oder Dampfgranulation erfolgen, wobei die Zerkleinerung dadurch wesentlich verbessert werden kann, daß in den austragsseitigen Schlackensumpf eine Luft- oder Brennstoffdüse zur Ausbildung einer Schaumslagge mündet. Eine derartige Schaumslagge kann unmittelbar aus dem Ofen abgestochen werden und beispielsweise in einem Wasserbad unter Erzielung einer großen Materialfeinheit granuliert und zerkleinert werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann mit Vorteil so ausgebildet sein, daß im auslaufseitigen Bereich des Ofens Bodenspülsteine oder Bodendüsen angeordnet sind. Mittels derartiger Spülsteine bzw. Bodendüsen, welche beispielsweise mit Pressluft bzw. Pressluftsauerstoffgemischen beaufschlagt werden können, kann in einem mit Kohlenstoff gesättigten Eisenbad ein teilweises Frischen vorgenommen werden, wobei Kohlenmonoxyd gebildet wird. Derartiges Kohlenmonoxyd wird mittels Heißwindbrennern nachverbrannt, wobei die Wärmeübertragung aus dem Gasraum in die Badschmelze im Drehrohr in besonders günstiger Weise entlang der Drehrohrachse verläuft. Auf diese Weise können auch alternative Brennstoffe in vorteilhafter Weise direkt in das Eisenbad aufgegeben werden. Prinzipiell gilt, daß dann wenn ein Lepol-Ofen zur Rotation angetrieben ist, in der Regel auf Bodenspülsteine und Mantelbrenner verzichtet wird, und daß derartige zusätzliche Einrichtungen vor allen Dingen bei nicht zur Rotation angetriebenen Rohren oder Öfen Vorteile bieten. Das jeweils vorgelegte Eisenbad kann durch Zugabe bzw. Schmelzen von Roheisen oder aber auch durch Reduktion von eisenoxydhaltigen Additiven, wie beispielsweise Eisenerz, über

einem, mit Kohlenstoff gesättigten Eisenbad, erzeugt werden.

In besonders vorteilhafter Weise eignet sich das Ausgangsprodukt, welches ja wie bereits erwähnt, hauptsächlich aus CaCO_3 und SiO_2 mit etwas Al_2O_3 und Fe_2O_3 besteht, auch zur Heißentschwefelung unter gleichzeitiger Erzeugung von Puzzolan und Anhydrit. Der CaCO_3 -Anteil des Rechazo kann hierbei zur Hochtemperaturentschwefelung des Lepol-Ofenabgases herangezogen werden. Gleichzeitig mit der Entschwefelung wird hierbei die puzzolanische Aktivität von Rechazo stark erhöht und ein Teil des in Rechazo enthaltenen Kalkes in Anhydrit (CaSO_4) übergeführt. Ein Zielzement kann beispielsweise aus etwa 65 Gew.% Rechazo-Schlacke, 15 Gew.% Rechazopuzzolan, d.h. das zur Heißentschwefelung verwendete Produkt, 15 Gew.% Rechazoanhydrit und 5 Gew.% üblichen Portlandzementklinkern bestehen, wodurch beispielsweise ein Zement mit hoher Frühfestigkeit hergestellt werden kann. Die Entschwefelung selbst, welche zur Aktivierung der puzzolanischen Aktivität führt, kann beispielsweise in einem Flugstromreaktor oder in der Wirbelschicht vorgenommen werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die zum Einsatz gelangenden Ausgangsprodukte wiesen hierbei folgende Zusammensetzung auf:

	Rechazo 1		Rechazo 2	
Komponente	Anteil (%), 1		Anteil (%), 2	
Glühverlust	24,1		27,7	
SiO_2	43,4		31,7	
Al_2O_3	0,74		2	
Fe_2O_3	0,51		0,98	
CaO	29,5		32,2	
MgO	0,62		4,5	
SO_3	0,04		0,1	
K_2O	0,06		0,19	
Na_2O	0,04		0,11	
TiO_2	0,07		0,13	
Summe	99,08		99,61	
C/S	0,68		1,02	

Ofenstaub	
Komponente	Anteil (%)
Glühverlust	10,7
SiO_2	15,1
Al_2O_3	3
Fe_2O_3	1,9
CaO	44,4
MgO	2,7
SO_3	14,7
K_2O	2,6
Na_2O	1,2
TiO_2	0,26
Summe	96,56
C/S	2,94

Prinzipiell weist Rechazo eine C/S-Basizität zwischen 0,65 und 1,25 auf. Die Zielschlackenbasizität kann daher durch Zugabe von Ofenstaub reguliert werden. Wenn unmittelbar silikatischer Kalkstein eingesetzt wird, welcher als Caliza bezeichnet wird, weist derartige silikatischer Kalkstein typischerweise Zusammensetzungen in den nachfolgenden Grenzen auf:

5

10

15

20

	Caliza 1	Caliza 2
Komponente	Anteil (%), 1	Anteil (%), 2
Glühverlust	36,3	29,8
SiO ₂	10,08	25,65
Al ₂ O ₃	3,06	1,64
Fe ₂ O ₃	1,57	0,9
CaO	45,42	36,94
MgO	0,83	2,89
SO ₃	0,41	0,07
K ₂ O	0,67	0,12
Na ₂ O	0,62	0,10
Summe	98,96	99,11
C/S	4,5	1,39

25

Während hochwertige und damit sehr kalkhaltige und geringen SiO₂-Gehalt aufweisende Ausgangsprodukte (Caliza 1) für die unmittelbare Verwendung weniger geeignet erscheinen, sind insbesondere die minderwertigen Qualitäten von Caliza (Caliza 2), welche sich durch eine Basizität C/S von etwa 1,4 auszeichnen, unmittelbar geeignet ohne Zugabe von Ofenstaub und lediglich durch Zugabe von Flugasche zur Anhebung des Al₂O₃-Gehaltes eingesetzt zu werden.

30

Um den Al₂O₃-Gehalt der Zielschlacke anzuheben, kann neben Flugasche auch Bauxit zugegeben werden, wobei Flugasche und Bauxit typischerweise die nachfolgenden Zusammensetzungen aufweisen:

35

40

45

Bauxit	
Komponente	Anteil (%)
Glühverlust	22,73
SiO ₂	4,09
Al ₂ O ₃	50,86
Fe ₂ O ₃	16,76
CaO	0,29
MgO	0,32
SO ₃	0,54
Summe	95,59
C/S	0,071

50

55

Flugasche	
Komponente	Anteil (%)
Glühverlust	12
SiO ₂	42

Flugasche	
Komponente	Anteil (%)
Al ₂ O ₃	34
Fe ₂ O ₃	4
CaO	3
MgO	0,8
SO ₃	0,1
K ₂ O	2,5
Na ₂ O	0,2
TiO ₂	0,5
Summe	99,1
C/S	0,0714

Für die Erzielung der Richtanalyse der gewünschten Zielschlacke können alle diese Komponenten wahlweise zum Einsatz gelangen.

Beispiel 1:

Bei diesem Ausführungsbeispiel wurde durch Mischen von Rechazo 1 mit Ofenstaub eine Basizität von C/S = 1,5 eingestellt.

Das Schlackenmischungsverhältnis errechnet sich für die Zusammensetzung Rechazo 1 aus der folgenden chemischen Bilanzgleichung:

$$C/S = \frac{CaO \text{ (Rechazo)} + x \cdot CaO \text{ (Ofenstaub)}}{SiO_2 \text{ (Rechazo)} + x \cdot SiO_2 \text{ (Ofenstaub)}}$$

Daraus ergibt sich, abhängig von der Zielschlackenbasizität (C/S), der zuzusetzende Ofenstaub-Anteil "x" wie folgt:

$$x = \frac{(C/S) \cdot SiO_2 \text{ (Rechazo)} - CaO \text{ (Rechazo)}}{CaO \text{ (Ofenstaub)} - (C/S) \cdot SiO_2 \text{ (Ofenstaub)}}$$

Für dieses Beispiel ergab sich dieser Anteil mit

$$x = \frac{1,5 \cdot 43,4 - 29,5}{44,4 - 1,5 \cdot 15,1} = 1,64$$

Es wurde 1 Teil Rechazo 1 mit 1,64 Teile Ofenstaub versehen. Die entsprechende Mischschlacke ergab somit die nachfolgende Zusammensetzung:

Mischschlacke	
Komponente	Anteil (%)
SiO ₂	34,68
Al ₂ O ₃	2,88
Fe ₂ O ₃	1,84
CaO	52,00

Mischschlacke	
Komponente	Anteil (%)
MgO	2,57
SO ₃	2,55
K ₂ O	2,19
Na ₂ O	1,02
TiO ₂	0,25
Summe	99,98
C/S	1,5

Dabei wurde berücksichtigt, daß der hohe Schwefelanteil des Ofenstaubes in Form von SO₂ das Schmelzsystem weitgehend verläßt.

Diese Mischanalyse zeigt einen deutlichen Al₂O₃-Unterschuß. Mittels Flugasche wurde der Al₂O₃-Gehalt der fertigen Rechazo-Schlacke auf 6 bis 12 % angehoben.

Die nötige Zugabe der Flugasche konnte wieder sehr einfach aus chemischen Bilanzüberlegungen abgeleitet werden:

$$y = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Mischschlacke}) - Z (\text{Al}_2\text{O}_3)}{Z (\text{Al}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Flugasche})}$$

y ... gesuchte Anteile Flugasche bei 1 Teil Mischschlacke
 Z (Al₂O₃) ... gewünschte Al₂O₃-Anteile der Zielschlacke
 Al₂O₃ (Mischschlacke) ... Al₂O₃-Gehalt der Mischschlacke
 Al₂O₃ (Flugasche) ... Al₂O₃-Gehalt der Flugasche

In vorliegendem Beispiel gilt somit

$$y = \frac{2,88 - 10}{10 - 31} = 0,2967$$

Auf 1 Teil Mischschlacke kamen somit 0,2967 Teile Flugasche (GV-frei gerechnet!)
 Die Rechazo-Schlacken-Analyse ("Zielschlacken-Qualität") stellt sich somit wie folgt dar:

Rechazo-Schlacke	
Komponente	Anteil (%)
SiO ₂	37,46
Al ₂ O ₃	10,31
Fe ₂ O ₃	2,4
CaO	42,03
MgO	2,23
SO ₃	2,05
K ₂ O	2,33
Na ₂ O	0,86
TiO ₂	0,32
Summe	99,99
C/S	1,12

Diese Rechazo-Schlacken-Analyse erfüllt die Anforderungen an eine zementtechnologisch optimale Hochofenschlacke.

Beispiel 2:

Wiederum wurde durch Mischen von Rechazo (Rechazo 2) mit Ofenstaub eine C/S-Basizität von 1,5 eingestellt.

Für dieses Beispiel mußte 1 Teil Rechazo 2 mit 0,706 Teilen Ofenstaub versetzt werden. Die entsprechende Mischschlacke weist die folgende Analyse auf:

Mischschlacke	
Komponente	Anteil (%)
SiO ₂	34,07
Al ₂ O ₃	3,31
Fe ₂ O ₃	1,87
CaO	51,11
MgO	5,15
SO ₃	1,85
K ₂ O	1,63
Na ₂ O	0,76
TiO ₂	0,25
Summe	100
C/S	1,05

Auch hier wurde berücksichtigt, daß der hohe Schwefelanteil des Ofenstaubes in Form von SO₂ das Schmelzsystem verläßt.

Die Mischschlacke zeigte hier ebenfalls Al₂O₃-Unterschuß. Mittels Flugasche wurde der Al₂O₃-Gehalt der Rechazo-Schlacke auf 8 % angehoben. Somit mußten auf 1 Teil Mischschlacke 0,1804 Teile Flugasche (GV-frei berechnet!) zugesetzt werden.

Die Rechazo-Schlacken-Analyse ("Zielschlacken-Qualität") stellt sich somit wie folgt dar:

Rechazo-Schlacke	
Komponente	Anteil (%)
SiO ₂	35,99
Al ₂ O ₃	8,16
Fe ₂ O ₃	2,44
CaO	44,65
MgO	4,57
SO ₃	1,62
K ₂ O	1,80
Na ₂ O	0,68
TiO ₂	0,29
Summe	100
C/S	1,24

Auch diese Rechazo-Schlacken-Analyse stellt aufgrund der Zusammensetzung eine poten-

tielle zementtechnologisch sehr wertvolle synthetische Hochofenschlacke dar.

Eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignete Vorrichtung ist in der Zeichnung dargestellt.

In der Zeichnung ist mit 1 ein Drehrohrofen oder Lepol-Ofen ersichtlich, welcher an seinem austragsseitigen Ende ein ringförmiges Wehr 2 aufweist, über welche flüssige Schlacke 3 entsprechend zurückgehalten werden kann. Die Lagerung bzw. der Drehantrieb des Drehrohres 1 ist mit 4 und 5 angedeutet.

Aufgabeseitig wird Rechazo, Ofenstaub und/oder Flugasche über einen Drehteller 6 auf ein Pelletierband 7 abgeworfen, wobei die gebildeten Pellets über ein Förderband 8 in das Innere des Drehrohres 1 abgeworfen werden. Zusätzlich zu den im Ofenstaub enthaltenen Kohlenstoffgehalt kann über eine Aufgabeschurre 9 Kohlenstoff chargiert werden, um die Schmelzwärme zu erzeugen. Im Gegenstrom zu dem in das Drehrohr eingebrachten Material wird nun durch das Drehrohr Sauerstoff und/oder Brennstoff geleitet, um die gewünschte Schmelzwärme aufzubringen.

In die Schlackenschmelze 3 kann zusätzlich über eine Lanze 10 Sauerstoff oder gegebenenfalls Brennstoff eingebracht werden, sodaß eine Schaumslagge bildet werden kann. Die Schlacke verläßt den Drehrohrofen 1 über das ringförmige Wehr 2 und gelangt in einen schematisch mit 11 angedeuteten Granulator, welcher mit Wasser gefüllt ist. Das zerkleinerte Schlackengranulat kann bei 12 abgeführt werden.

Insgesamt laufen bei einem derartigen Prozeß eine Reihe von endothermen und einige exotherme Vorgänge ab. Die Trocknung, die Entfernung des Kristallwassers, die SO_2 -Kalzination und die CO_2 -Kalzination sind als endotherm zu bezeichnen. Die Verschlackung selbst, die Entschwefelung und die Granulation stellen exotherme Prozesse dar, sodaß eine Reihe von thermischen Rückführungen die Energiebilanz des Verfahrens wesentlich verbessern kann. Insbesondere sind die Trocknungs- und Kalzinationstemperaturen möglichst auf dem Temperaturniveau der latenten Reaktion, nämlich der Trocknung und der Kalzination durchzuführen, um Überhitzungen zu vermeiden.

Das Abgas wird bei 13 ausgetragen, wobei hier nennenswerte Anteile SO_2 im Abgas enthalten sein können. Dieses Abgas kann beispielsweise zur Vortrocknung des Rechazo bzw. des silikatischen Kalksteines eingesetzt werden, wobei das Abgas gleichzeitig entschwefelt wird. Bei einer Heißentschwefelung kann hier unmittelbar bei Einsatz von Rechazo als Entschwefelungsmittel aktiviertes puzzolanisches Material gebildet werden.

Prinzipiell eignen sich für die Kalzination neben einem Drehrohrofen und einer Wirbelschicht auch Etagenöfen und Schwebegaswärmetauscher, wobei für die Verschlackung Schmelzzyklone und insbesondere Einrichtungen zur Erzielung von Schaumslaggen besonders vorteilhaft erscheinen. Die Granulation selbst kann neben der schematisch mit 11 angedeuteten Wassergranulation auch als Dampfgranulation in entsprechenden Vorrichtungen, beispielsweise auch in Strahlmühlen, vorgenommen werden. Insgesamt werden vergleichsweise geringe Abgasmengen gebildet, sodaß sich das Verfahren neben der Eignung für die Aufarbeitung von Abfallprodukten auch durch hohe Umweltfreundlichkeit auszeichnet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung synthetischer Schlacken mit einer Zusammensetzung, welche typischer Hochofenschlacke entspricht und eine Schlackenbasizität CaO/SiO_2 zwischen 1 und 1,6 und einen Al_2O_3 -Gehalt zwischen 5 und 20 Gew.% aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß silikatischer Kalkstein und/oder Rückstände einer Flotation, bei welcher aus silikatischem Kalkstein Kalkkonzentrate abgetrennt werden, mit einem SiO_2 -Gehalt zwischen 25 Gew.% und 50 Gew.% mit Ofenstäuben, insbesondere Elektroofenstäuben mit einem CaO -Gehalt > 35 Gew.% auf eine Schlackenbasizität zwischen 1 und 1,6 eingestellt wird und daß der Al_2O_3 -Gehalt durch Zugabe von Flugasche und/oder Bauxit eingestellt wird, worauf das Gemisch verschlackt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsprodukte pelletiert werden und in einem Drehrohrofen oder in einer Wirbelschicht zumindest teilweise kalziniert und anschließend geschmolzen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verschlackung in einem Schmelzzyklon oder einem Drehrohrofen vorgenommen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb der Schlackenschmelze ein Roheisenbad vorgelegt wird.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in bzw. durch das Roheisenbad Pressluft und/oder Sauerstoff geleitet wird und daß das gebildete CO mit Heißwindbrennern verbrannt wird.
- 10 6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Drehrohr- bzw. Lepol-Ofen (1), an dessen Austragsseite ein einwärts gerichtetes ringförmiges Überlaufwehr (2) angeordnet ist, welches eine zentrale und axiale Austragsöffnung für die flüssige Schlacke begrenzt.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den austragsseitigen Schlackensumpf eine Luft- oder Brennstoffdüse (10) zur Ausbildung einer Schaumslagke mündet.
- 15 8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß an die Austragsöffnung des Ofens ein Schlackengranulator, insbesondere ein Wasser- und/oder Dampfgranulator angeschlossen ist.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß im auslaufseitigen Bereich des Ofens Bodenspülsteine oder Bodendüsen angeordnet sind.
- 20

HIEZU 1 BLATT ZEICHNUNGEN

25

30

35

40

45

50

55

