

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. März 2014 (13.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/037020 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**C04B 5/06** (2006.01) **C21B 3/08** (2006.01)  
**C04B 7/147** (2006.01) **C21C 5/36** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/003744

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. September 2012 (06.09.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LOESCHE GMBH** [DE/DE]; Hansaallee 243, 40549 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WULFERT, Holger** [DE/DE]; Meierottostr. 4, 10719 Berlin (DE). **LUDWIG, Horst-Michael** [DE/DE]; Gabelsbergerstr. 10, 96317 Kronach (DE).

(74) Anwälte: **HEIM, Florian** et al.; c/o Weber & Heim, Irmgardstr. 3, 81479 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR THE TREATMENT OF STEELWORK SLAG AND HYDRAULIC MINERAL BINDER

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON STAHLWERKESCHLACKEN SOWIE HYDRAULISCHES MINERALISCHES BINDEMittel

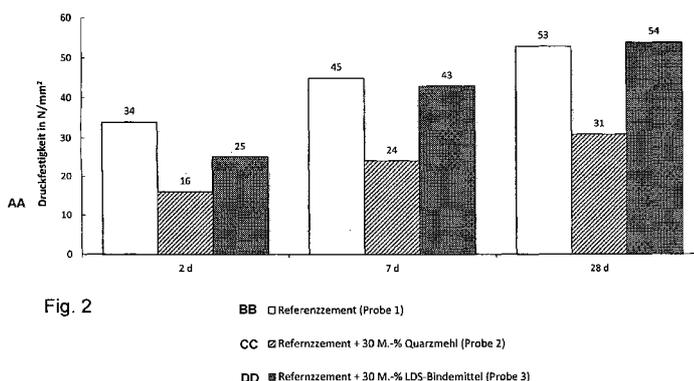


Fig. 2

AA Compressive strength in N/mm<sup>2</sup>  
BB Reference cement (sample 1)  
CC Reference cement + 30% by mass ground quartz (sample 2)  
DD Reference cement + 30% by mass LDS binder (sample 3)

(57) Abstract: The invention relates to a method for the treatment of steelwork slag for producing a hydraulic mineral binder with high curing potential and for recycling iron. To this end and according to the invention, a source product containing steelwork slag and MnO is prepared. This source product is further processed as a melt by introducing reducing agents into the melt. The mineral content of the melt should reach a lime standard of between 90 and 110. The melt is then cooled under defined conditions and elemental iron is mechanically separated from the solidified melt. The solidified melt is then fed to be used as a hydraulic mineral binder. The invention further relates to a hydraulic mineral binder.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2014/037020 A1



---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Stahlwerkschlacken zum Herstellen eines hydraulischen mineralischen Bindemittels mit hohem Erhärtungspotential und zum Rückgewinnen von Eisen. Hierzu ist es vorgesehen, ein Aufgabeprodukt bereitzustellen, welches Stahlwerkschlacke mit MnO aufweist. Dieses Aufgabeprodukt wird als Schmelze weiterverarbeitet, indem Reduktionsmittel in die Schmelze eingebracht werden. Hierbei soll im mineralischen Schmelzanteil ein Kalkstandard zwischen 90 und 110 erreicht werden. Anschließend wird die Schmelze definiert abgekühlt und elementares Eisen aus der erstarrten Schmelze mechanisch abgetrennt. Dann wird die erstarrte Schmelze einer Verwendung als hydraulisches mineralisches Bindemittel zugeführt. Ferner betrifft die Erfindung ein hydraulisches mineralisches Bindemittel.

## Verfahren zur Aufbereitung von Stahlwerkschlacken sowie hydraulisches mineralisches Bindemittel

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Stahlwerkschlacken zum Herstellen eines hydraulischen mineralischen Bindemittels mit hohem Erhärtungspotential und zum Rückgewinnen von Eisen gemäß dem Patentanspruch 1 sowie ein hydraulisches mineralisches Bindemittel gemäß dem Patentanspruch 14.

Stahlwerkschlacken, welche auch als LD-Schlacken, LSD oder SWS bezeichnet werden, können verfahrensbedingt noch sehr große Mengen an Eisen enthalten, welches zum Teil in metallischer Form, jedoch hauptsächlich in Form von Oxiden mineralisch gebunden in der Schlacke vorhanden ist. Diese in der Schlacke vorliegenden Eisenoxide können nicht auf einem rein mechanischen Weg zurückgewonnen werden, da sie fest in der Schlackenmatrix eingebunden sind und zunächst durch eine thermochemische Reduktion in die elementare metallische Form überführt werden müssen. Die Schlackenmatrix besteht hauptsächlich aus den typischen Oxiden Calciumoxid, Siliziumdioxid und Aluminiumoxid. Im Gegensatz zu anderen Schlackenformen, wie beispielsweise der Hochofenschlacke, treten sie allerdings nicht in hydraulisch aktiven Phasen auf und sind daher nicht für eine hochwertige Verwertung im Zement geeignet. Daher werden sie fast ausschließlich als Stückschlacke, das heißt Splitt, im Straßen- und Wegebau verwendet.

Aus der EP 1 370 501 B1 ist beispielsweise ein Verfahren zur Behandlung von Stahlschlacke bekannt, um der Schlacke die Eigenschaften eines hydraulischen Bindemittels zu verleihen. Das entstehende Produkt wird als wenigstens äquivalent zu Portlandzementklinker bezeichnet. Dabei wird die Stahlschlacke, welche bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlacke wenigstens 45 M.-% Calciumoxid und weniger als 30 M.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält, durch Oxidation mit Sauerstoff oder Luft unter einem Druck von 1 bis 15 bar bei einer Temperatur von 1.650 °C bis 1.400 °C behandelt. Zu

dieser Schlacke wird eine Kalkquelle zugegeben, welche gegebenenfalls mit einer Siliziumdioxidquelle oder einer Aluminiumoxidquelle ergänzt ist. Die Anteile der Kalkquelle und gegebenenfalls der Siliziumdioxid- oder Aluminiumoxidquelle sind so gewählt, dass die Schlacke nach der Umwandlung und bei Umgebungstemperatur einen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von wenigstens 13 M.-% und eine mineralogische Zusammensetzung aufweist, die wenigstens 40 M.-% der mineralogischen Phase  $\text{C}_3\text{S}$  und mehr als 10 M.-% Calciumchlorid/-fluorid in Form der mineralogischen Phasen  $\text{C}_2\text{F}$  oder  $\text{C}_4\text{AF}$  enthält.

Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass das in der Schlacke vorhandene Eisen nicht rückgewonnen wird.

Ein anderes Verfahren zur Aufbereitung von Stahlwerksschlacken ist in der EP 1 697 271 B1 beschrieben. Hierbei soll ein hydraulisches Bindemittel hergestellt werden, welches mindestens 25 M.-% Calcium- und Magnesiumalumosilicate, mindestens 5 M.-% mineralische Oxide und/oder Halogenide sowie maximal 31 M.-% Aluminiumoxid, maximal 10 M.-% Calciumalumoferrit und maximal 0,01 M.-% Kohlenstoff aufweist. Um dieses Produkt zu erhalten, sollen Ausgangsstoffe, zu welchen auch Stahlwerksschlacken zählen, in entsprechenden Mengen in einer reduzierenden Atmosphäre geschmolzen werden. Das so entstandene Produkt soll isoliert werden. Dies kann sowohl mittels einer schnellen Abkühlung, beispielsweise mit Wasser oder Luft, sowie auch mittels einer langsamen Abkühlung erfolgen.

Unabhängig von der Art der Abkühlung werden wohl keine nennenswerten Mengen der Hauptklinkerphase Alit ausgebildet. Ob und wie möglicherweise hierbei entstandenes elementares Eisen abgetrennt wird, ist nicht beschrieben.

Der Erfindung liegt daher die **A u f g a b e** zugrunde ein Verfahren zur Aufbereitung von Stahlwerkschlacken anzugeben, bei dem sowohl ein hydraulisches mineralisches Bindemittel mit hohem Erhärtungspotential hergestellt sowie Eisen rückgewonnen werden kann. Des Weiteren liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein hydraulisches mineralisches Bindemittel mit hohem Erhärtungspotential bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Aufbereitung von Stahlwerkschlacken mit den Merkmalen des Anspruch 1 sowie durch ein hydraulisches mineralisches Bindemittel mit den Merkmalen des Anspruchs 14 gelöst.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen und der Beschreibung angegeben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es zuerst vorgesehen, ein Aufgabeprodukt bereitzustellen, welches Stahlwerkschlacke mit Eisenverbindungen, insbesondere in oxydischer Form, und MnO aufweist, wobei das MnO in der Stahlwerkschlacke enthalten sein kann. Dieses Aufgabeprodukt wird als Schmelze weiterverarbeitet, indem Reduktionsmittel in die Schmelze zum Reduzieren der Eisenverbindungen eingebracht werden, um im mineralischen Schmelzanteil einen Kalkstandard zwischen 90 und 110 zu erreichen, wobei das Einbringen des Reduktionsmittels in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre durchgeführt wird. Anschließend wird die Schmelze definiert abgekühlt, wobei die Schmelze in frühestens 15 min erstarrt. Dann wird elementares Eisen aus der erstarrten Schmelze mechanisch abgetrennt. Anschließend wird die erstarrte Schmelze, welche einen verminderten Eisengehalt aufweist, einer Verwendung als hydraulisches mineralisches Bindemittel zugeführt.

Im Sinne der Erfindung wird unter Aufgabeprodukt die Stahlwerkschlacke sowie, falls notwendig, weitere Korrekturkomponenten wie MnO, verstanden. Hierbei kann auch bereits ausreichend MnO in der Schlacke vorhanden sein, so dass keine Korrekturkomponenten hinzugegeben werden müssen. Dies ist zumindest bei einigen untersuchten Stahlwerksschlacken der Fall. Meist liegen die Eisenverbindungen in der Stahlwerkschlacke als Eisenhalogenide, Eisensulfide, Eisenselenide sowie insbesondere Eisenoxide, wie FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, vor.

Das Aufgabeprodukt kann in geeigneten Behältnissen entweder zur Schmelze erhitzt oder auch in schmelzflüssigem Zustand extern bereitgestellt werden. Zum Aufschmelzen des Aufgabeproduktes oder zum weiteren Erhitzen der Schmelze kann beispielsweise ein Lichtbogenofen, insbesondere in einer dreiphasigen geschlossenen Form, verwendet werden.

Durch das Einbringen der Reduktionsmittel werden die Eisenverbindungen in die elementare metallische Form überführt. Hierdurch wird im mineralischen Schmelzan-

teil ein Kalkstandard in einem Bereich zwischen 90 und 110, bevorzugt zwischen 95 und 105, erreicht. Unter mineralischem Schmelzanteil kann hierbei die Schmelze abzüglich des elementaren Eisens verstanden werden. Der Kalkstandard (KSt) gibt den im Rohstoff oder Klinker tatsächlich vorhandenen CaO-Gehalt in Prozentanteilen desjenigen CaO-Gehalts an, der unter technischen Brenn- und Kühlbedingungen im Höchstfall an SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebunden werden kann. Er ist über die Gleichung

$$KSt = \frac{100 \cdot CaO}{2,80 \cdot SiO_2 + 1,1 \cdot Al_2O_3 + 0,7 \cdot Fe_2O_3}$$

definiert.

Das Durchführen der Reduktion in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre verhindert die Rückoxidation des bereits reduzierten Eisens und erhöht damit die Ausbeute an elementarem Eisen. Dies trägt wieder zum Erreichen des Kalkstandards bei.

Nach dem Erstarren der Schmelze kann das elementare Eisen mechanisch abgetrennt und einer weiteren Verwertung zugeführt werden. Ein großer Teil des Eisens setzt sich aufgrund der größeren Dichte gegenüber der restlichen Schlacke im unteren Bereich des Schmelzgefäßes ab. Ein anderer Teil bleibt in Form von Tröpfchen und Einschlüssen in der erkalteten Schlacke zurück.

Die Schlacke mit dem verminderten Eisengehalt kann als hydraulisches mineralisches Bindemittel verwendet werden. Dieses Bindemittel wird im Weiteren als LDS-Bindemittel bezeichnet.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auf einfache und effiziente Weise ein hoher Anteil von elementarem Eisen aus Stahlwerkschlacken zurückgewonnen werden und ferner ein äußerst reaktives hydraulisches mineralisches Bindemittel erhalten werden, welches hervorragend als Kompositmaterial für hochwertige Bindemittel geeignet ist. Dieses LDS-Bindemittel zeichnet sich durch eine sehr hohe Reaktivität und Erhärtungsfähigkeit aus. Es weist einen Alit-Anteil (C<sub>3</sub>S) von mindestens 40 M.-% auf.

Der Erfindung liegen im Wesentlichen drei miteinander wechselwirkende Grundideen zugrunde: Erstens das Vorsehen von MnO in der Schmelze, zweitens das Reduzieren des Eisens, bis im mineralischen Schmelzanteil der angegebene Kalkstandard erreicht wird, und drittens das langsame definierte Abkühlen.

Der definierte Abkühlprozess bewirkt die Bildung von sehr großen Alitkristallen. Diese können bis zu einem Millimeter groß sein. Auch sind an den Rändern der Kristalle keine Rückbildungsprozesse zu Belit (C<sub>2</sub>S) und Freikalk (CaO) bei Untersuchungen zu erkennen. Unter konventionellen Klinkerherstellbedingungen führen langsame Abkühlprozesse zu einem Zerfall des Alits in Belit und Freikalk. Vor diesem Hintergrund ist innerhalb der Zementherstellung eine aufwendige Klinkerkühlung notwendig.

Die trotz der großen Kristalle besonders hohe Reaktivität der erhaltenen Alit-Phase wird auf die Anwesenheit von Mn<sup>2+</sup>-Ionen zurückgeführt, welche in die Gitterstruktur der Alit-Phase eingebaut werden und diese stören, so dass das Erhärtungspotential des LDS-Bindemittels, welches insbesondere auf die Alit-Phase zurückzuführen ist, erheblich gesteigert wird.

Bei der erfindungsgemäßen Verarbeitung der Schmelze unter reduzierenden Bedingungen liegt das Mn in seiner 2-wertigen Form als Mn<sup>2+</sup> vor. Dadurch wird ein Einbau in das Gitter des Alits möglich, wobei Ca im Gitter ersetzt wird. Es werden hierbei Einbauraten bis 3% erreicht.

Dies ist bei der herkömmlichen Zementklinkerherstellung nicht möglich. Sofern im Zementrohstoff Mn-Verbindungen vorhanden sind, wird das Mn durch den oxidativen Prozess bei der Zementklinkerherstellung als Mn<sup>3+</sup> vorliegen. Dadurch wird das Mn<sup>3+</sup> tendenziell auf die Gitterplätze des Fe im C<sub>4</sub>AF eingebaut wird. Ein Einbau von Mn<sup>3+</sup> auf die Ca-Gitterplätze des Alits oder des Belits ist nicht möglich.

Folglich ist eine vergleichbare Reaktivitätssteigerung des Alits bei herkömmlicher Zementklinkerherstellung unter oxidierender Atmosphäre nicht möglich, da das Mangan, wenn vorhanden, als Mn<sup>3+</sup> vorliegt. Gleiches gilt auch für alle Verfahren zur Behandlung von Stahlwerksschlacken, die unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt werden.

Die hohe Stabilität des Alits kann zum einen dadurch begründet werden, dass das Ausbilden des Alits im LDS-Bindemittel im Gegensatz zum herkömmlichen Sinterprozeß in der Zement-Klinkerherstellung nach der Erfindung langsam aus der Schmelzphase heraus geschieht. Zum anderen wird die Stabilität auf den Einbau des  $Mn^{2+}$  zurückgeführt.

Schlussendlich spielt auch noch der geforderte Kalkstandard eine entscheidende Rolle für den hohen Alit-Anteil und die hohe Reaktivität des erfindungsgemäßen LDS-Bindemittels.

Grundsätzlich kann eine beliebige Menge an MnO im Aufgabeprodukt vorhanden sein. Vorteilhaft ist aber, wenn das Aufgabeprodukt 0,1 M.-% bis 10 M.-%, insbesondere 0,5 M.-% bis 5 M.-% MnO aufweist. Bei diesem Gehalt an Manganoxid ist gewährleistet, dass eine signifikante Menge an  $Mn^{2+}$ -Ionen in das Kristallgitter der Alit-Phase eingebaut wird und dadurch die Kristallstruktur stört.

Es ist vorteilhaft, wenn in dem Aufgabeprodukt bis zu 5 M.-%  $Al_2O_3$  und/oder 30 bis 50 M.-% CaO und/oder 10 bis 20 M.-%  $SiO_2$  enthalten sind. Noch vorteilhafter enthält das Aufgabeprodukt 3 bis 5 M.-%  $Al_2O_3$  und/oder 35 bis 45 M.-% CaO und/oder 15 bis 20 M.-%  $SiO_2$ .

Bei diesen Phasenzusammensetzungen wird die Bildung der Alit-Phase unter thermochemischen Gesichtspunkten begünstigt. Ferner wird in diesen Konzentrationsbereichen der beteiligten Oxide mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Kalkstandard zwischen 90 und 110, beziehungsweise noch bevorzugter zwischen 95 und 105, erreicht. Sollte die genannte Zusammensetzung nicht bereits in dem angelieferten Stahlwerkschlackenmaterial enthalten sein, so können die im Unterschuss vorliegenden Oxide gegebenenfalls vor oder während des Schmelzprozesses hinzugefügt werden.

Vorteilhafterweise hat die Schmelze vor und/oder während der Reduktion eine Temperatur von etwa 1.600 °C bis etwa 1.800 °C, insbesondere von 1.650 °C bis 1.750 °C. In diesem Temperaturbereich sind sämtliche Komponenten des Aufgabeproduktes, insbesondere die oxidischen Anteile, vollständig aufgeschmolzen und die Reduktionsreaktion weist eine ausreichend hohe Geschwindigkeit auf, um auch unter

energetischen und thermochemischen Gesichtspunkten einen raschen Ablauf des Reduktionsprozesses zu gewährleisten.

Die nicht-oxidierende Atmosphäre kann eine reduzierende Atmosphäre sein. Dadurch wird der Reduktionsprozess, welcher hauptsächlich durch die zugeführten Reduktionsmittel in fester Form stattfindet, weiter unterstützt.

Es ist bevorzugt, wenn als Reduktionsmittel Kohlenstoff, Silizium und/oder andere Metalle oder Halbmetalle verwendet werden. Als Kohlenstoffmodifikation eignet sich insbesondere Petrolkoks, da es eine sehr hohe spezifische Oberfläche und dementsprechend eine hohe Reaktivität aufweist. Silizium, Calcium und Aluminium haben ferner den Vorteil, dass die Oxide Bestandteile der Schlacke bilden können.

Zumindest ein Teil des Reduktionsmittels kann in die Schmelze eingeblasen werden, beispielsweise mittels eines Schutzgasstroms. Zum Einblasen des Reduktionsmittels in die Schmelze eignen sich bei Verwendung eines Lichtbogenofens insbesondere Hohlelektroden. Neben einer besonders effizienten Verteilung des Reduktionsmittels in der Schmelze wird durch das Einblasen ein weiterer Beitrag zur Durchmischung selbiger erreicht. Durch die Verwendung eines Schutzgases wird vermieden, dass unerwünschte Nebenreaktionen, insbesondere Oxidationen des Reduktionsmittels sowie der in der Schmelze enthaltenen oxidischen Komponenten stattfinden. Als Schutzgas eignet sich beispielsweise Argon. Gegebenenfalls kann ein anderer Teil des Reduktionsmittels mit der Aufgabeschlacke bereits vorab in einem bestimmten Verhältnis gemischt werden.

Bei der Verwendung von Kohlenstoff als Reduktionsmittel kann bei der Reduktion der Oxide als Nebenprodukt Kohlenmonoxid und Kohlendioxid entstehen. Diese Gase entweichen aus der Schmelze, was zum Schäumen dieser führen kann. Um das Schäumen zu verringern, kann es vorteilhaft sein, Borax in die Schmelze einzubringen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach dem Reduzieren und vor dem Erstarren der Schmelze flüssiges elementares Eisen abgetrennt. Da flüssiges elementares Eisen eine höhere Dichte aufweist als die Schmelzphase, sammelt es sich am Boden des Schmelzofens an und kann von dort relativ einfach abgezogen werden. Unter Schmelzofen oder Schmelzaggregat

kann im Rahmen der Erfindung ein Behälter zum Aufnehmen der Schmelzphase verstanden werden, der es ermöglicht, durch zusätzlichen Energieeintrag die Schmelze im flüssigen Zustand zu halten, beispielsweise ein Lichtbogenofen.

Grundsätzlich kann die Schmelze beliebig langsam abgekühlt werden. Bevorzugt wird jedoch, wenn die Schmelze nach spätestens vier Stunden, insbesondere zwei Stunden, erstarrt ist. In diesem Zeitraum können sich thermodynamisch stabile mineralogische Phasen, insbesondere von Alit, ausbilden

Das definierte Abkühlen kann in Abkühlbehältnissen erfolgen. Hierfür bieten sich zum Beispiel Kokillen oder andere Behältnisse an, mit denen man den Abkühlprozess zeitlich beeinflussen kann. Die Abkühlbehältnisse können von speziellen Gießmaschinen beschickt werden, die wiederum aus dem Schmelzaggregat befüllt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das mechanische Abtrennen des elementaren Eisens mittels eines Mahlprozesses und eines Sichtprozesses. Für diesen Verfahrensschritt ist insbesondere ein Verfahren geeignet, wie es in der internationalen Patentanmeldung WO 2011/107124 A1 offenbart ist. Das Eisen wird während des Mahlprozesses freigelegt, nachfolgend auf einem Mahlteller durch die Dichteunterschiede zwischen dem Eisen und der mineralogischen Matrix separiert, anschließend über den Tellerrand ausgeschleust und fakultativ durch nachfolgende Sortier- und Sichtprozesse weiter angereichert. Für die Zerkleinerung und Desagglomeration der erstarrten Schmelze wird eine Wälzmühle bevorzugt des LOESCHE-Typs verwendet.

Außerdem betrifft die Erfindung ein hydraulisches mineralisches Bindemittel, welches eine mineralogische Zusammensetzung von mindestens 40 M.-% Alit ( $C_3S$ ) und einen Kalkstandard von etwa 90 bis 110 aufweist. Bevorzugt ist ein höherer Alit-Anteil von 50 M.-% insbesondere 60 M.-%. Das hydraulische mineralische Bindemittel kann mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden und wird im Rahmen der Erfindung auch als LDS-Bindemittel bezeichnet.

Das LDS-Bindemittel weist eine mineralogische Zusammensetzung von maximal 30 M.-% Glasphasen auf. Sie leisten keinen Beitrag zur Abbindefähigkeit des Bindemittels, können jedoch freien Kalk, das heißt Calciumoxid, binden und dadurch den Kalkstandard erhöhen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines schematischen exemplarischen Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Figuren noch näher erläutert. Hierbei zeigt

Fig. 1 ein schematisches Flussdiagramm einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens; und

Fig. 2 ein Diagramm zu Festigkeitsuntersuchungen des erfindungsgemäßen hydraulischen mineralischen Bindemittels.

Im Flussdiagramm nach Figur 1 wird im Schritt I ein Aufgabeprodukt bereitgestellt. Dieses weist im Wesentlichen LD-Schlacke auf. Das Aufgabeprodukt hat einen MnO-Gehalt im Bereich zwischen 1 M.-% bis 5 M.-%. Viele LD-Schlacken, die auch als SWS bezeichnet werden, haben bereits einen MnO-Gehalt im gewünschten Bereich. Anderenfalls wird das MnO der Schlacke zugegeben. Bereits in diesem Schritt können dem Aufgabeprodukt Reduktionsmittel zugefügt werden. Hierfür bietet sich z. B. Petrokoks an.

In dem anschließenden Schritt II erfolgt, sofern notwendig, die Verarbeitung des Aufgabeproduktes zur Schmelze. Die Schlacke kann entweder bereits im schmelzflüssigen Zustand aus einem vorgelagerten Prozess erhalten werden oder auch in erkalte-ter fester Form vorliegen. Ein Aufschmelzen und/oder Erhitzen der Schlacke kann in einem Lichtbogenofen erfolgen. Er kann im Widerstandsbetrieb mit einer feuerfesten Zustellung aus Graphit oder kohlenstoffhaltigem feuerfesten Material betrieben werden. Der Lichtbogenofen kann auch als Schmelzaggregat bezeichnet werden.

Die Schmelze sollte eine Temperatur von etwa zwischen 1.650 °C bis 1.750 °C erreichen, bevor im Schritt III mit der Zugabe von Reduktionsmitteln begonnen wird.

Durch die Reduktion der Eisenverbindungen in der Schmelze können Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid entstehen, welche als Gase aus der Schmelze entweichen. Dies kann zu einem Schäumen der Schmelze führen. Um das Schäumen zu vermindern, kann eine geringe Menge an Borax der Schmelze zugeführt werden. Hierdurch wird die Viskosität der Schmelze verringert.

Zur Unterdrückung der Re-Oxidation des reduzierten Eisens wird die Ofenatmosphäre mit einem Inertgas, beispielsweise mit Argon, angereichert. Das Argon kann auch

direkt in die Schmelze eingeleitet werden. Dann kann ein Teil der Reduktionsmittel auch direkt mit dem Argonstrom in die Schmelze eingeblasen werden. Das durch die Schmelze strömende Argon bewirkt eine Durchwirbelung des Schmelzbades, was sich auf die Metallabscheidung positiv auswirkt.

Sobald im Wesentlichen die gesamten Eisenverbindungen, die im Aufgabeprodukt vorlagen, reduziert wurden, sollte der restliche mineralische Schmelzanteil einen Kalkstandard zwischen 90 und 110 aufweisen. Dies ist bei der Zusammenstellung des Aufgabeproduktes zu beachten. Der gewünschte Kalkstandard kann bei vielen LD-Schlacken erreicht werden.

Im Schritt IV wird die flüssige Schmelze, beispielsweise über eine Gießvorrichtung, in spezielle Abkühleinrichtungen, wie Kokillen, überführt und dort in einem Zeitraum von mindestens fünfzehn Minuten bis zu etwa zwei Stunden langsam abgekühlt. Ein Teil des Eisens – ca. 80% - setzt sich sowohl im Schmelzaggregat wie auch in den Abkühleinrichtungen als separate Phase am Boden ab. Hier kann es noch im flüssigen Zustand abgetrennt werden. Ein anderer Teil der Metallphase verbleibt jedoch auch nach dem Abkühlen in Form von Tröpfchen und Einschlüssen in dem mineralischen Anteil, so dass zur Erhöhung der Metallausbeute deren mechanische Aufbereitung notwendig ist.

Dieses mechanische Abtrennen von elementarem Eisen geschieht in Stufe V durch einen Mahlprozess mittels einer LOESCHE-Wälzmühle und einer anschließenden Sichtung. Hierbei kann das Eisen aufgrund des Dichteunterschieds zum mineralogischen Anteil abgetrennt werden. Es bietet sich hierbei insbesondere das in der WO 2011/107124 A1 beschriebene Verfahren an.

Der restliche mineralische Anteil ist das erfindungsbemäße LDS-Bindemittel, welches in Stufe VI vorliegt. Es kann als hochwertiges hydraulisches mineralisches Bindemittel verwendet werden.

In der Tabelle 1 ist die chemische Zusammensetzung eines Aufgabeproduktes, welches eine unbehandelte LD-Schlacke ist, sowie das mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene LDS-Bindemittel aufgeführt. Hierbei sind die Werte jeweils in M.-% angegeben.

	Ausgangsschlacke (unbehandelt)	LDS-Bindemittel
SiO <sub>2</sub>	13,9	19,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	2,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,8	2,7
CaO	42,7	62,3
MgO	3,3	3,4
TiO <sub>2</sub>	0,47	0,72
MnO	5,2	3,89
K <sub>2</sub> O	0	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,29
SO <sub>3</sub>	0,1	0,1
S <sup>2-</sup>	0,1	0,31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,07	1,12

Tabelle 1: Chemische Analyse der Ausgangsschlacke und des LDS-Bindemittels in M.-%

Nach der Tabelle 1 ergibt sich ein Kalkstandard von 70,1 für die Ausgangsschlacke und von 104,3 für das LDS-Bindemittel. In der Tabelle 2 ist die kristalline Zusammensetzung der Ausgangsschlacke und des LDS-Bindemittels in M.-% wiedergegeben.

	Ausgangsschlacke (unbehandelt)	LDS-Bindemittel
Alit, C <sub>3</sub> S	5,1	66,1
Belit, C <sub>2</sub> S	22,2	9,8
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	0,6	-
C <sub>3</sub> A	2,2	5,3
C <sub>4</sub> AF	23,2	1,2
XRD-amorph	38,6	11,8

Tabelle 2: Phasenzusammensetzung der Ausgangsschlacke und des LDS-Bindemittels nach Rietveld in M.-%

Wie der Tabelle 2 entnommen werden kann, ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, einen hohen Alit-Anteil von bis zu 66 M.-% im LDS-Bindemittel zu erhalten. Zu unterstreichen ist auch, dass in dem erfindungsgemäßen Verfahren die

Bildung von anderen weniger reaktiven Phasen wie beispielsweise Belit ( $C_2S$ ) reduziert wird. Die Belit-Phase leistet zwar ebenfalls einen Beitrag zur Festigkeitsbildung des LDS-Bindemittels, jedoch in geringerem Ausmaß und zu späteren Zeiten als die Alit-Phase. Je höher der Alit-Anteil in einem hydraulischen mineralischen Bindemittel ist, desto höher ist sein Erhärtungsvermögen und umso universeller ist seine Eignung als Baumaterial.

Die gute Reaktivität des LDS-Bindemittels wurde durch Festigkeitsuntersuchungen gemäß DIN EN 196 an Normmörtelprismen nach 2, 7 und 28 Tagen nachgewiesen. Die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen sind in Figur 2 dargestellt.

Es wurden zu diesem Zweck drei unterschiedliche Proben erstellt und deren Ergebnisse miteinander verglichen. Als erste Probe wurde Referenzzement CEM I 42,5 R verwendet. Die zweite Probe hatte eine Zusammensetzung von 70 % Referenzzement und 30 % Quarzsand, Fraktion 0-2 mm, wobei der Quarzsand als nichtreaktive inerte Gesteinskörnung verwendet wurde. Die dritte Probe bestand aus 70 % Referenzzement und 30 % LDS-Bindemittel. Hierbei wurde das LDS-Bindemittel auf eine spezifische Oberfläche von  $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$  Blaine gemahlen.

Aus den in Figur 2 dargestellten Ergebnissen dieser Untersuchung geht hervor, dass die Probe 3 mit dem LDS-Bindemittel über dem Festigkeitsniveau der Vergleichsprobe 2 mit Quarzsand liegt. Hieraus kann gefolgert werden, dass bereits nach 2 Tagen das LDS-Bindemittel einen eigenständigen Festigkeitsbeitrag liefert. Nach 7 Tagen hat die Probe 3 mit LDS-Bindemittel das Festigkeitsniveau des Referenzzementes beinahe erreicht, und nach 28 Tagen sogar übertroffen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich ist, aus Stahlwerksschlacken Eisen rückzugewinnen und ein hydraulisches mineralisches Bindemittel herzustellen, welches ein überraschend gutes Erhärtungsvermögen aufweist.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Aufbereitung von Stahlwerkschlacken zum Herstellen eines hydraulischen mineralischen Bindemittels mit hohem Erhärtungspotential und zum Rückgewinnen von Eisen, mit den Schritten:  
Bereitstellen eines Aufgabeproduktes, welches Stahlwerkschlacke mit Eisenverbindungen, insbesondere in oxydischer Form, und MnO aufweist, wobei das MnO in der Stahlwerkschlacke enthalten sein kann,  
Verarbeiten des Aufgabeproduktes als Schmelze,  
Einbringen von Reduktionsmittel in die Schmelze zum Reduzieren der Eisenverbindungen, um im mineralischen Schmelzanteil einen Kalkstandard zwischen 90 und 110 zu erreichen, wobei das Einbringen des Reduktionsmittels in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre durchgeführt wird,  
definiertes Abkühlen, wobei die Schmelze in frühestens 15 min erstarrt,  
mechanisches Abtrennen von elementarem Eisen aus der erstarrten Schmelze, und  
anschließendes Zuführen der erstarrten Schmelze, welche einen verminderten Eisengehalt aufweist, einer Verwendung als hydraulisches mineralisches Bindemittel.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Aufgabeprodukt 0,1 bis 10 M.-% MnO aufweist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass in dem Aufgabeprodukt bis zu 5 M.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder 30-50 M.-% CaO und/oder 10 bis 20 M.-% SiO<sub>2</sub> enthalten sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

- dadurch gekennzeichnet,  
dass die Schmelze vor und/oder während der Reduktion eine Temperatur von etwa 1600°C bis etwa 1800°C hat.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die nicht-oxidierende Atmosphäre eine reduzierende Atmosphäre ist.
  6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Reduktionsmittel Kohlenstoff, Silizium und/oder andere Metalle oder Halbmetalle verwendet werden.
  7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zumindest ein Teil des Reduktionsmittels in die Schmelze eingeblasen wird.
  8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das in die Schmelze eingeblasene Reduktionsmittel mittels eines Schutzgas-Stroms eingeblasen wird.
  9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass in die Schmelze Borax eingebracht wird.
  10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass nach dem Reduzieren und vor dem Erstarren der Schmelze flüssiges elementares Eisen abgetrennt wird.
  11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Schmelze nach spätestens 4 h erstarrt ist.
  12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,  
dass das definierte Abkühlen in Abkühlbehältnissen erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das mechanische Abtrennen des elementaren Eisens mittels eines Mahlprozesses und eines Sichtprozesses erfolgt.
14. Hydraulisches mineralisches Bindemittel, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es eine mineralogische Zusammensetzung von mindestens 40 M.-%  $C_3S$  und einen Kalkstandard von etwa 90 bis 110 aufweist.

Fig. 1

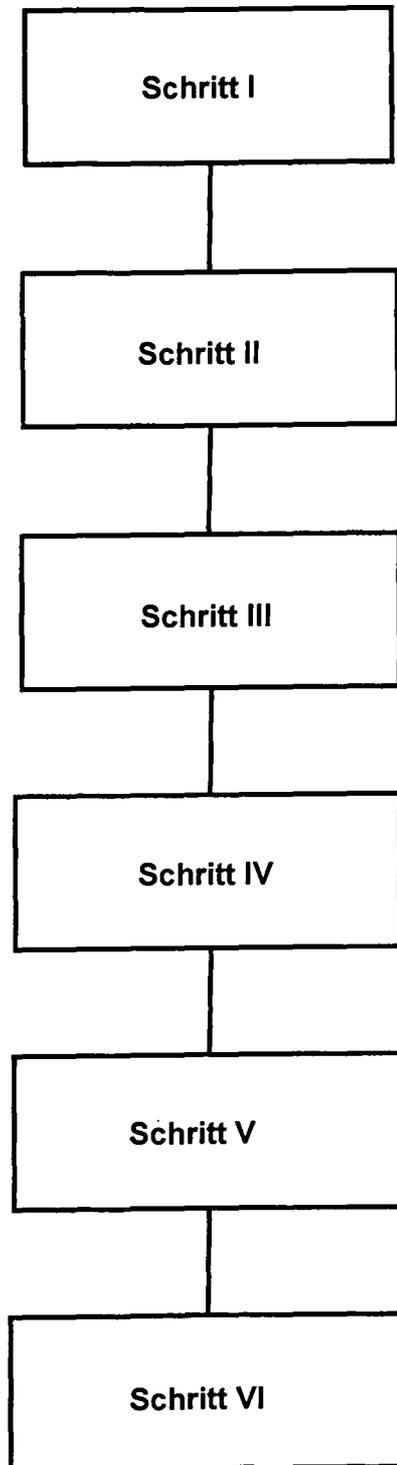
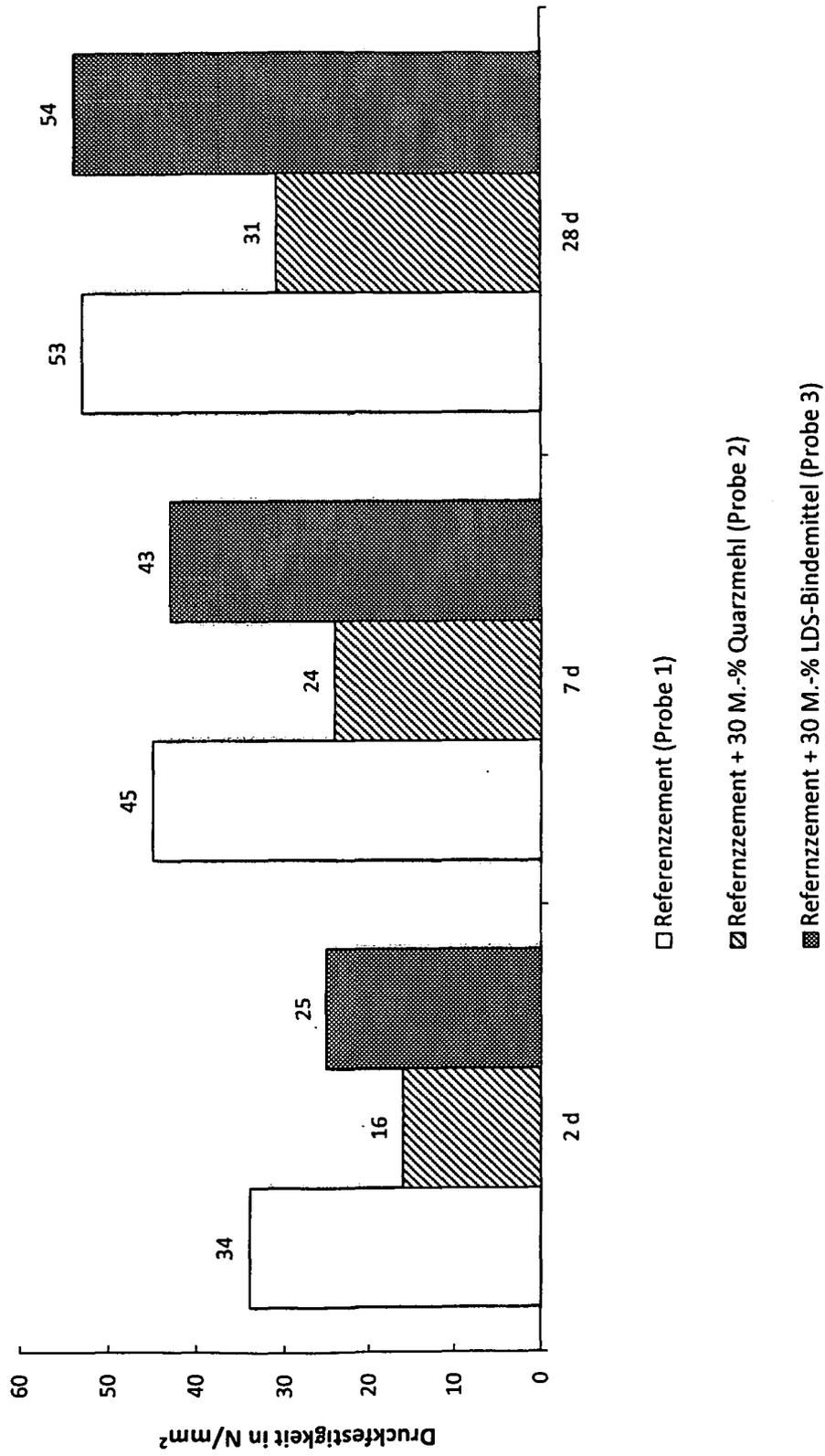


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/003744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C04B5/06 C04B7/147 C21B3/08 C21C5/36  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C21B C21C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. Stark & B. Wicht: "Zement und Kalk: der Baustoff als Werkstoff", 1 January 2000 (2000-01-01), Birkhäuser Verlag, Basel Boston Berlin, XP002697525, ISBN: 3-7643-6216-2 page 6 - page 7; table 2.2.1;2.2.2 ----- -/--	14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  23 May 2013	Date of mailing of the international search report  07/06/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Büscher, Olaf

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/003744

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>TSAKIRIDIS P E ET AL: "Utilization of steel slag for Portland cement clinker production",            JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,            vol. 152, no. 2, 1 April 2008 (2008-04-01), pages 805-811, XP026052157,            ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2007.07.093            [retrieved on 2008-04-01]            Kapitel 1-4;            figure 7; tables 1,2,3,4</p>	14
X	<p>WO 95/07365 A1 (HOLDERBANK FINANC GLARUS [CH]; EDLINGER ALFRED [CH])            16 March 1995 (1995-03-16)            page 2, line 16 - page 6, line 15; example 1            page 12, line 4 - page 13, line 35</p>	14
X	<p>WO 96/24696 A1 (HOLDERBANK FINANC GLARUS [CH]; EDLINGER ALFRED [CH])            15 August 1996 (1996-08-15)            Ausführungsbeispiele auf Seite 5, Zeile 30 - Seite 7, Zeile 34;            page 1, line 4 - page 5, line 28            page 8, line 3 - page 11, line 33; claims 1-7; figure 2</p>	1-14
A	<p>WO 2011/107124 A1 (LOESCHE GMBH [DE]; GEROLD CARSTEN [DE]; DARDEMANN FRANK [DE]; LANGEL J) 9 September 2011 (2011-09-09)            cited in the application            page 1, paragraph 1 - page 19, paragraph 1</p>	1-13
A	<p>DE 28 29 370 A1 (CENTRE RECH METALLURGIQUE)            25 January 1979 (1979-01-25)            page 2, paragraph 1 - page 16, paragraph 1; claims 1-18; figure 1            insbes. Seite 3, erster Absatz - Seite 8, dritter Absatz</p>	1-14
A	<p>DE 27 28 289 A1 (NIPPON KOKAN KK)            29 December 1977 (1977-12-29)            page 4, paragraph 1 - page 31, paragraph 3; claims 1-12            page 38, paragraph 4 - page 58, paragraph 3; figures 1,2,6; tables 1-8</p>	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/003744

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9507365	A1	16-03-1995	AT 151118 T	15-04-1997
			AU 678516 B2	29-05-1997
			AU 7452794 A	27-03-1995
			BR 9405583 A	08-09-1999
			CA 2148226 A1	16-03-1995
			CN 1115580 A	24-01-1996
			CZ 9501074 A3	17-01-1996
			DE 59402298 D1	07-05-1997
			DK 666930 T3	13-10-1997
			EP 0666930 A1	16-08-1995
			ES 2102869 T3	01-08-1997
			GR 3023849 T3	30-09-1997
			HU 219946 B	28-09-2001
			NZ 271025 A	29-01-1997
			RU 2127765 C1	20-03-1999
			SK 58495 A3	06-03-1996
TR 28280 A	08-04-1996			
WO 9507365 A1	16-03-1995			
-----				
WO 9624696	A1	15-08-1996	AT 201049 T	15-05-2001
			AT 403290 B	29-12-1997
			AU 699261 B2	26-11-1998
			AU 4613596 A	27-08-1996
			BR 9605301 A	14-10-1997
			CN 1148409 A	23-04-1997
			DE 59606866 D1	13-06-2001
			DK 754245 T3	20-08-2001
			EP 0754245 A1	22-01-1997
			ES 2097729 T1	16-04-1997
			GR 3036292 T3	31-10-2001
			JP 3033847 B2	17-04-2000
			JP H09511795 A	25-11-1997
			MY 132224 A	28-09-2007
			NZ 300864 A	19-12-1997
			PT 754245 E	27-09-2001
TR 970233 T1	21-03-1997			
US 5944870 A	31-08-1999			
WO 9624696 A1	15-08-1996			
-----				
WO 2011107124	A1	09-09-2011	AU 2010347572 A1	04-10-2012
			CA 2791123 A1	09-09-2011
			CN 102822355 A	12-12-2012
			EP 2542704 A1	09-01-2013
			KR 20120139731 A	27-12-2012
			US 2012325055 A1	27-12-2012
			WO 2011107124 A1	09-09-2011
-----				
DE 2829370	A1	25-01-1979	DE 2829370 A1	25-01-1979
			JP S5437094 A	19-03-1979
			JP S6050737 B2	09-11-1985
-----				
DE 2728289	A1	29-12-1977	DE 2728289 A1	29-12-1977
			FR 2355785 A1	20-01-1978
			GB 1537194 A	29-12-1978
			JP S53221 A	05-01-1978
			JP S5734223 B2	21-07-1982
			US 4124404 A	07-11-1978
-----				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C04B5/06 C04B7/147 C21B3/08 C21C5/36 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C21B C21C C04B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	J. Stark & B. Wicht: "Zement und Kalk: der Baustoff als Werkstoff", 1. Januar 2000 (2000-01-01), Birkhäuser Verlag, Basel Boston Berlin, XP002697525, ISBN: 3-7643-6216-2 Seite 6 - Seite 7; Tabelle 2.2.1;2.2.2 ----- -/--	14
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
23. Mai 2013	07/06/2013	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Büscher, Olaf	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>TSAKIRIDIS P E ET AL: "Utilization of steel slag for Portland cement clinker production",            JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,            Bd. 152, Nr. 2, 1. April 2008 (2008-04-01),            , Seiten 805-811, XP026052157,            ISSN: 0304-3894, DOI:            10.1016/J.JHAZMAT.2007.07.093            [gefunden am 2008-04-01]            Kapitel 1-4;            Abbildung 7; Tabellen 1,2,3,4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	14
X	<p>WO 95/07365 A1 (HOLDERBANK FINANC GLARUS [CH]; EDLINGER ALFRED [CH])            16. März 1995 (1995-03-16)            Seite 2, Zeile 16 - Seite 6, Zeile 15;            Beispiel 1            Seite 12, Zeile 4 - Seite 13, Zeile 35</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	14
X	<p>WO 96/24696 A1 (HOLDERBANK FINANC GLARUS [CH]; EDLINGER ALFRED [CH])            15. August 1996 (1996-08-15)            Ausführungsbeispiele auf Seite 5, Zeile 30 - Seite 7, Zeile 34;            Seite 1, Zeile 4 - Seite 5, Zeile 28            Seite 8, Zeile 3 - Seite 11, Zeile 33;            Ansprüche 1-7; Abbildung 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>WO 2011/107124 A1 (LOESCHE GMBH [DE]; GEROLD CARSTEN [DE]; DARDEMANN FRANK [DE]; LANGEL J) 9. September 2011 (2011-09-09)            in der Anmeldung erwähnt            Seite 1, Absatz 1 - Seite 19, Absatz 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13
A	<p>DE 28 29 370 A1 (CENTRE RECH METALLURGIQUE)            25. Januar 1979 (1979-01-25)            Seite 2, Absatz 1 - Seite 16, Absatz 1;            Ansprüche 1-18; Abbildung 1            insbes. Seite 3, erster Absatz - Seite 8, dritter Absatz</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>DE 27 28 289 A1 (NIPPON KOKAN KK)            29. Dezember 1977 (1977-12-29)            Seite 4, Absatz 1 - Seite 31, Absatz 3;            Ansprüche 1-12            Seite 38, Absatz 4 - Seite 58, Absatz 3;            Abbildungen 1,2,6; Tabellen 1-8</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/003744

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9507365	A1	16-03-1995	AT 151118 T 15-04-1997
			AU 678516 B2 29-05-1997
			AU 7452794 A 27-03-1995
			BR 9405583 A 08-09-1999
			CA 2148226 A1 16-03-1995
			CN 1115580 A 24-01-1996
			CZ 9501074 A3 17-01-1996
			DE 59402298 D1 07-05-1997
			DK 666930 T3 13-10-1997
			EP 0666930 A1 16-08-1995
			ES 2102869 T3 01-08-1997
			GR 3023849 T3 30-09-1997
			HU 219946 B 28-09-2001
			NZ 271025 A 29-01-1997
			RU 2127765 C1 20-03-1999
			SK 58495 A3 06-03-1996
			TR 28280 A 08-04-1996
WO 9507365 A1 16-03-1995			
WO 9624696	A1	15-08-1996	AT 201049 T 15-05-2001
			AT 403290 B 29-12-1997
			AU 699261 B2 26-11-1998
			AU 4613596 A 27-08-1996
			BR 9605301 A 14-10-1997
			CN 1148409 A 23-04-1997
			DE 59606866 D1 13-06-2001
			DK 754245 T3 20-08-2001
			EP 0754245 A1 22-01-1997
			ES 2097729 T1 16-04-1997
			GR 3036292 T3 31-10-2001
			JP 3033847 B2 17-04-2000
			JP H09511795 A 25-11-1997
			MY 132224 A 28-09-2007
			NZ 300864 A 19-12-1997
			PT 754245 E 27-09-2001
			TR 970233 T1 21-03-1997
US 5944870 A 31-08-1999			
WO 9624696 A1 15-08-1996			
WO 2011107124	A1	09-09-2011	AU 2010347572 A1 04-10-2012
			CA 2791123 A1 09-09-2011
			CN 102822355 A 12-12-2012
			EP 2542704 A1 09-01-2013
			KR 20120139731 A 27-12-2012
			US 2012325055 A1 27-12-2012
			WO 2011107124 A1 09-09-2011
DE 2829370	A1	25-01-1979	DE 2829370 A1 25-01-1979
			JP S5437094 A 19-03-1979
			JP S6050737 B2 09-11-1985
DE 2728289	A1	29-12-1977	DE 2728289 A1 29-12-1977
			FR 2355785 A1 20-01-1978
			GB 1537194 A 29-12-1978
			JP S53221 A 05-01-1978
			JP S5734223 B2 21-07-1982
			US 4124404 A 07-11-1978