

Informationsveranstaltung zur europäischen Normung

Dr.-Ing. Th. Merkel

Am 25. März 2004 veranstalteten die Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e. V., der Fachverband Eisenhüttenschlacken e.V. sowie die Gütegemeinschaften Eisenhüttenschlacken e.V. und Metallhüttenschlacken e.V. gemeinsam eine Informationsveranstaltung zum Thema:

"Umsetzung der europäischen Normen für den Verkehrswegebau"

Am 1. Juni 2004 sind die Anwendungsdokumente zu diesen Regelwerken in Deutschland in Kraft gesetzt worden, weshalb die Informationsveranstaltung mit etwa 75 Werksvertretern gut besucht war. In fünf Vorträgen wurden den Anwesenden verschiedene Schwerpunkte aufgezeigt.

Im Einführungsvortrag erläuterte Dr.-Ing. Th. Merkel Grundsätzliches zur Umsetzung der europäischen Normen. Aufbauend auf der Bauproduktenrichtlinie, sind in den vergangenen Jahren europäische Anforderungs- und Prüfnormen für Gesteinskörnungen im Ingenieur- und Straßenbau erarbeitet worden. Bei der Umsetzung in das deutsche Regelwerk für den Straßenbau wurde versucht, die bisherigen Anforderungsniveaus beizubehalten. An Beispielen wurde die Ableitung der in Deutschland zukünftig geltenden Anforderungen aus den vorgegebenen Kategorien der europäischen Normen dargestellt. Änderungen ergeben sich in erster Linie im Qualitätsnachweisverfahren, wo das bisher in Deutschland übliche

System von Eigen- und Fremdüberwachung europäisch nicht durchzusetzen war. Hier muß allerdings unterschieden werden zwischen mandatierten und nicht mandatierten Normen, weshalb zukünftig für Gesteinskörnungen (Lieferkörnungen) ein anderes Verfahren gelten wird als für Baustoffgemische und Böden, die in Schichten ohne Bindemittel eingesetzt werden sollen.

Europäisch noch nicht geregelt werden konnten bisher Fragen des Umweltschutzes, so daß für industriell hergestellte Gesteinskörnungen (bisher: industrielle Nebenprodukte) und für rezyklierte Gesteinskörnungen (bisher: Recycling-Baustoffe) national die Regelungen der bisherigen TL Min-StB übernommen werden konnten. Mit den TL Gestein-StB liegen inzwischen grundsätzliche Anforderungen an Gesteinskörnungen für den Straßenbau vor. Für den Bau von Schichten ohne Bindemittel sowie von Pflasterdecken und Plattenbelägen gelten daneben die für diese Bereiche relevanten TL und ZTV. Die Umsetzung der europäischen Regeln für hydraulisch gebundene Schichten sowie für Asphaltsschichten wird erst im Jahr 2005 bzw. 2006 erfolgen.

Dr.-Ing. H. Motz erläuterte anschließend zunächst die in den TL Gestein-StB formulierten Anforderungen an Gesteinskörnungen für den Straßenbau. Die TL Gestein-StB gelten für die Lieferung von Gesteinskörnungen zur Herstellung von Oberbauschichten für den Straßen- und Wegebau

Inhalt	Seite
Informationsveranstaltung zur europäischen Normung Th. Merkel	1
Verbesserung der Raumbeständigkeit von Stahlwerksschlacken P. Drissen, H. Schrey	2
Eisenhüttenschlacken – industrielle Gesteine P. Drissen	5
Erst zweifeln, dann untersuchen, dann entdecken! – die chemischen Laboratorien des FEhS-Instituts D. Lohmann	7
Statistik zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken Th. Merkel	11

sowie für andere Verkehrsflächen – unabhängig davon, ob es sich um Asphaltsschichten, hydraulisch gebundene Schichten, ungebundene Schichten oder um Pflasterdecken und Plattenbeläge handelt. Sie basieren auf den europäischen Anforderungsnormen für Gesteinskörnungen. Aus den TL Min-StB sind die europäisch bisher nicht genormten Anforderungen an umweltrelevante Merkmale übernommen worden. Wichtiger Teil dieser Ausführungen waren die Erläuterungen der neuen Begriffsbestimmungen sowie der Anforderungen an die Überkorn- und Unterkornanteile, die in den neuen Vorschriften deutlich ausführlicher beschrieben sind. Auch bei den in den TL SoB-StB festgelegten Anforderungen an

die Schichten ohne Bindemittel liegen die wichtigsten Änderungen im Bereich der Korngrößenverteilungen. Neu ist, daß bei Schottertragschichten eine herstellertypische Sieblinie angegeben werden muß, um welche die produzierten Körnungen nur in einem relativ engen Band schwanken dürfen.

Anschließend berichtete Dipl.-Ing. B. Kohlmann über die unterschiedlichen Verfahren zur Qualitätssicherung. Für die Bestätigung der Konformität von Gesteinskörnungen nach den europäischen Normen ist in Deutschland das Konformitätsnachweis-System 2+ vorgeschrieben. Hierbei erfolgt eine Zertifizierung der werkseigenen Produktionskontrolle (WPK) des Herstellers durch eine in Brüssel notifizierte Stelle. Eine Entnahme und Untersuchung von Proben durch eine unabhängige Stelle entfällt.

Der Weg bis zur Erteilung des Zertifikats der WPK wurde in Form eines Leitfadens vorgestellt. Dieser beschreibt die Aufgaben des Herstellers von der Antragstellung über den Abschluß des Zertifizierungsvertrags, die Einrichtung des WPK-Systems bis zur Eignungsprüfung. Hervorgehoben wurde die alleinige Verantwortung des Herstellers für die Installation und Aufrechterhaltung des WPK-Systems unter Einschluß der Durchführung aller geforderten Prüfungen.

Für die Zertifizierung der WPK wurden von Dipl.-Ing. F. Lüdke ein Muster-WPK-Handbuch und ein Fragebogen zur Bewertung der WPK vorgestellt. Die Festlegungen zur Einführung und Aufrechterhaltung des WPK-Systems sowie die Maßnahmen zur Einhaltung der technologischen Anforderungen sind im WPK-Handbuch zu dokumentieren. Inhaltlich orientiert sich das WPK-Handbuch in 10 Kapiteln an der Gliederung der TL Gestein-StB, Anhang C, bzw. TL SoB-StB, Anhang A. Um ein solches WPK-System nach einem einheitlichen und festgelegten Plan bewerten zu können, wurde ein Fragebogen entwickelt, der entsprechend der Gliederung des WPK-Handbuchs die Festlegungen und Maßnahmen zur Einhaltung der technologischen Anforderungen überprüft und bewertet. In einem Anhang des Fragebogens werden darüber hinaus die im Rahmen der WPK durchgeführten Prüfungen beurteilt.

Im letzten Vortrag erläuterte Dipl.-Ing. K. Bußmann Einzelheiten zur CE-Kennzeichnung, zur Gestaltung des Lieferscheins sowie zum Sortenverzeichnis. Mit der Einführung der europäischen Normen müssen zukünftig Bauprodukte, die diesen Normen unterliegen, mit dem CE-Zeichen gekennzeichnet werden. Beispielsweise gilt dies für Gesteinskörnungen für Beton, für Asphalte sowie für ungebundene und hydraulisch gebundene Gemische. Auf der Grundlage des Zertifikats der WPK ist der

Hersteller berechtigt, seine Produkte entsprechend zu kennzeichnen. Das CE-Zeichen ist ein Zeichen der europäischen Gemeinschaft, die die Bedingungen zur Nutzung festlegt. Daher sind die Bedingungen zur Verwendung des CE-Zeichens in der Bauproduktenrichtlinie festgelegt. Entsprechend ist in Anhängen zu den mandatierten Produktnormen festgeschrieben, was die Begleitpapiere zur CE-Kennzeichnung enthalten müssen. Hierzu gehören sämtliche Angaben zu den Produkteigenschaften gemäß den jeweiligen Vorschriften. Mindestangaben auf dem Lieferschein sind neben Bezeichnung, Auslieferungsdatum und Liefermenge die Seriennummer des Lieferscheins sowie der Verweis auf die entsprechende Lieferbedingung. Zuzüglich sollten alle sonstigen zur Identifizierung einer bestimmten Gesteinskörnung notwendigen Angaben enthalten sein. Das Sortenverzeichnis sollte grundsätzlich Hersteller, Werk, Sortennummer, Lieferkörnung und den möglichen Anwendungsbereich enthalten. Erforderlich sind auch Hinweise auf die entsprechenden Lieferbedingungen sowie auf Eigenschaften und geforderte Kategorien der Gesteinskörnungen.

Die intensiven Diskussionen nach den Vorträgen zeigten, wie hoch das Interesse, aber auch das Informationsbedürfnis zwei Monate vor Einführung der Umsetzungsdokumente war.

Verbesserung der Raumbeständigkeit von Stahlwerksschlacken

Dr.-Ing. P. Drissen und Dipl.-Ing. H. Schrey

Einleitung

Jährlich werden etwa 6 Mio. t Stahlwerksschlacken erzeugt, die zu rund 2/3 als Gesteinskörnungen in verschiedenen Bereichen des Verkehrswegebbaus genutzt werden [1]. Art und Umfang der Nutzung werden jedoch durch die erzielbare Raumbeständigkeit der Stahlwerksschlacken beeinflusst. Maßnahmen zur Verbesserung der Raumbeständigkeit von Stahlwerksschlacken dienen daher der Wahrung und der Weiterentwicklung der Nutzungsmöglichkeiten der Stahlwerksschlacken.

Die gezielte Erzeugung raumbeständiger Stahlwerksschlacke erfolgt zur Zeit durch die Behandlung flüssiger Stahlwerksschlacke mit Quarzsand und Sauerstoff [2,3,4]. Durch die Behandlung wird die Basizität der Schlacke abgesenkt und der Freikalk in silikatischer bzw. ferritischer

Form abgebunden. Die behandelte Schlacke kann zu hochwertigen Gesteinskörnungen, etwa zu Splitten für Asphalt oder zu Wasserbausteinen, aufbereitet werden.

Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundprojekts befaßten sich die ThyssenKrupp Stahl AG und das FEhS-Institut mit der Optimierung der Produktion raumbeständiger Stahlwerksschlacke. Ziel der Untersuchungen war der Ersatz des natürlichen Rohstoffs Quarzsand durch industrielle Reststoffe. Untersucht wurden Reststoffe, die sowohl aus der Eisen- und Stahlindustrie selbst als auch übergreifend aus anderen Industriebereichen stammen.

In Laborversuchen wurden verschiedene Materialien auf ihre grundsätzliche Eignung zur Abbindung des Freikalks in LD-

Schlacke untersucht. Die technische Umsetzung der gewonnenen Erfahrungen wurde anschließend in Betriebsversuchen erprobt.

Laboruntersuchungen

Die für die Behandlung eingesetzten Materialien wurden unter verschiedenen Gesichtspunkten ausgewählt. Die Abbindung des Freikalks durch Zugabe von Quarzsand ist Stand der Technik. Anstelle von Quarzsand war die Eignung anderer SiO₂-reicher Materialien, wie Glasbruch (GB) und Gießereirestsande (GRS), zur Absenkung der Schlackenbasizität zu prüfen.

Alternativ wurde die Zugabe viskositätssenkender Materialien, die die Auflösung des Freikalks begünstigen, untersucht. Hierfür kommen Al₂O₃- bzw. Fe₂O₃-reiche Materialien in Frage. Die Abbindung des Freikalks

kann dann in Form von Kalkaluminatsilikaten bzw. Spinellen erfolgen. Erprobt wurden tonerdehaltiges Feuerfestmaterial (FF-Masse), Kupferschlacke (CUS), Müllverbrennungsasche (MVA) und ein synthetischer Rotschlamm (synth. RS). Die chemische Zusammensetzung der Materialien ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Für die Laborversuche wurde eine LD-Schlacke mit einer Basizität von $\text{CaO/SiO}_2 = 4,5$ und 15 M.-% Freikalk ausgewählt. Die Behandlung erfolgte durch Zugabe geeigneter Mengen zur flüssigen LD-Schlacke bei 1600°C unter oxidierenden Bedingungen. Während die Gießereirestsande und die Kupferschlacke ein gutes Lösungsverhalten zeigten, mußte zur besseren Auflösung des zähflüssigen Glasbruchs kurzfristig die Schlackentemperatur um 50°C angehoben werden. Bei der Zugabe der tonerdehaltigen Feuerfestmasse war eine leichte Entgasung aufgrund von chemisch gebundenem H_2O und CO_2 bzw. Kohlenstoff zu beobachten. Dennoch führte die Behandlung mit den hier genannten Materialien zu einer homogenen, dicht erstarrten Schlacke.

Als nicht geeignet erwiesen sich die Müllverbrennungsasche und der synthetische Rotschlamm, da sie ein starkes Aufschäumen der Schlacke verursachten. Dies ist auf CO_2 -haltige Mineralphasen bzw. auf Alkalien zurückzuführen.

In den Laborversuchen konnte durch die Zugabe von 14 M.-% Glasbruch bzw. 10 M.-% Gießereirestsand eine Absenkung der Basizität CaO/SiO_2 auf rund 2,3 und des Freikalkgehalts auf 1,4 bzw. 0,2 M.-% erreicht werden. Die Abbindung erfolgt vornehmlich durch eine vermehrte Bildung von Dicalciumsilikat.

Durch die Zugabe von 15 M.-% tonerdehaltiger Feuerfestmasse bzw. Kupferschlacke wurde die Basizität lediglich auf 3,6 bzw. 2,9 abgesenkt. Dennoch lagen die Freikalkgehalte nach der Behandlung unter 0,2 M.-%. Der Dicalciumsilikatgehalt der behandelten LD-Schlacken bleibt bei dieser Behandlung nahezu unverändert. Statt dessen erfolgt die Abbindung des Freikalks über die für LD-Schlacke untypischen Minerale Brownmillerit und Melilith.

Tabelle 2 zeigt die chemischen Analysen der LD-Schlacke vor und nach der Behandlung mit den verschiedenen Materialien.

Die Eluate der mit diesen Materialien behandelten LD-Schlacken wiesen im Ver-

Material:		GB	GRS 1	GRS 2	FF-Masse	CUS	MVA	synth. RS
Trockenverlust 105°C	M.-%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,9	< 0,1	8,7	-
Körnung	mm	< 5	< 0,71	< 0,71	< 5	< 5	< 22	< 0,09
Al_2O_3	M.-%	0,52	0,22	0,74	73,40	3,44	8,40	12,30
TOC	M.-%	< 0,02	0,17	< 0,05	0,28	0,02	1,20	-
CaO	M.-%	9,54	< 0,01	0,13	0,75	1,95	11,30	2,00
CaO_{frei}	M.-%	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	5,81	-
CaO/SiO_2	M.-%	0,14	< 0,01	< 0,01	0,04	0,06	0,22	0,13
$\text{Fe}_{\text{ges.}}$	M.-%	0,73	0,07	0,54	1,28	42,70	7,50	-
K_2O	M.-%	0,16	< 0,02	< 0,02	0,41	0,85	1,30	-
MgO	M.-%	4,00	< 0,1	0,25	1,05	0,77	2,04	-
Na_2O	M.-%	13,66	< 0,01	< 0,01	0,097	0,355	4,74	6,00
SiO_2	M.-%	70,1	97,9	95,0	18,0	32,7	52,3	15,0
CO_2	M.-%	n.b.	0,62	0,51	0,44	0,33	4,76	10,10
H_2O	M.-%	n.b.	< 0,05	< 0,05	0,59	< 0,05	13,80	1,60
Cr	ppm	350	27	4561	1505	616	547	-
Cu	ppm	5	16	13	5	7800	1640	-
Pb	ppm	5	3	1	33	3000	1500	-
Zn	ppm	< 10	< 10	33	149	8700	2200	-

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der erprobten Materialien

Nach Behandlung mit:		Original	GB	GRS 1	GRS 2	FF-Masse	CUS
Al_2O_3	M.-%	3,87	3,49	3,33	3,62	15,70	3,95
CaO	M.-%	44,8	43,10	40,68	43,00	40,20	42,10
CaO_{frei}	M.-%	15,4	1,36	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
CaO/SiO_2	M.-%	4,53	2,30	2,05	2,24	3,56	2,90
$\text{Fe}_{\text{ges.}}$	M.-%	15,4	15,5	15,5	15,9	15,4	20,6
K_2O	M.-%	< 0,02	0,02	< 0,02	< 0,02	0,09	0,04
MgO	M.-%	6,7	8,10	12,2	8,90	8,10	6,90
Na_2O	M.-%	< 0,02	1,47	< 0,02	0,03	0,06	< 0,02
SiO_2	M.-%	9,9	18,7	19,8	19,2	11,3	14,5
Cr	ppm	1274	1119	1250	1667	1702	1134
Cu	ppm	6	76	84	71	71	1054
Ni	ppm	5	16	19	12	9	27
Pb	ppm	10	2	3	2	3	26
Zn	ppm	26	31	24	24	34	317

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der LD-Schlacke vor und nach Behandlung

gleich zur unbehandelten LD-Schlacke niedrigere pH-Werte und elektrische Leitfähigkeiten auf. Die Eluatgehalte der untersuchten Spurenelemente Cr, Cu, Ni, Zn und Pb lagen unterhalb der analytischen Nachweisgrenzen. Allerdings muß festgehalten werden, daß der Cr-Gehalt im Feststoff der behandelten LD-Schlacke durch die tonerdehaltige Feuerfestmasse und durch einen Gießereirestsand deutlich angehoben wurde. Durch die Kupferschlacke erfolgte eine Anreicherung an Cu und Zn.

Betriebliche Untersuchungen

Neben der grundsätzlichen Eignung zum Abbau des Freikalks sind weitere Anforderungen an die zur Behandlung einzuset-

zenden Materialien zu stellen, um einen störungsfreien betrieblichen Einsatz zur Behandlung von Stahlwerksschlacke zu gewährleisten. Dies betrifft einerseits Anforderungen an die Korngröße und Feuchte, um eine pneumatische Förderung zu ermöglichen. Andererseits betrifft dies Anforderungen zur Vermeidung von Flamm- und Rauchentwicklung sowie von Auswurf durch Bildung von Gasblasen während der Behandlung. Daher sind die maximalen Gehalte an chemisch gebundenem H_2O und CO_2 sowie an Kohlenstoff zu begrenzen.

Unter Berücksichtigung dieser Rahmenbedingungen, der Verfügbarkeit geeigneter Qualitäten und der für eine betriebliche Behandlung erforderlichen Menge wurden

im Behandlungsstand in Beeckerwerth Versuche mit Glasbruch und Gießereirestsand zur Behandlung von LD-Schlacke durchgeführt.

Die Behandlung von jeweils mehreren hundert Tonnen LD-Schlacke zeigte, daß diese Materialien grundsätzlich für eine betriebliche Behandlung zur Absenkung des Freikalkgehalts und somit zur Erzeugung einer raumbeständigen Stahlwerksschlacke geeignet sind. Die Freikalkgehalte nach Behandlung lagen unter 0,5 M.-%. Die Prüfung der Raumbeständigkeit im Dampfversuch zeigte nur minimale Volumenzunahmen von 0,1 bzw. 0,5 Vol.-% nach 168 Stunden Versuchsdauer. Die für den Verkehrswegebau relevanten technischen Kennwerte zur Festigkeit und Verwitterungsbeständigkeit sowie bei Hitzebeanspruchung wurden im Vergleich zu unbehandelter LD-Schlacke deutlich verbessert. Sie entsprechen weitgehend denen von hochwertigen Gesteinskörnungen aus Basalt und erlauben den Einsatz auf anspruchsvollen Gebieten, wie Asphaltdeckschichten oder im Wasserbau.

Hinsichtlich der Auslaugung umweltrelevanter Spurenelemente weisen die mit Glasbruch bzw. Gießereirestsand behandelten Stahlwerksschlacken gleich gute Werte auf wie die mit Quarzsand behandelte Stahlwerksschlacke. Die in den Betriebsversuchen gemachten Erfahrungen zeigen aber auch, daß Glasbruch und Gießereirestsand für den betrieblichen Einsatz unterschiedlich zu bewerten sind.

Bei der Behandlung mit dem alkalihaltigen Glasbruch kommt es aufgrund der hohen Temperaturen bei der Behandlung und beim Abkippen der Stahlwerksschlacke zu starken Emissionen von Alkalien. Die behandelte Stahlwerksschlacke zeigt nach einigen

Wochen Lagerung starke Ausblühungen von Natriumcarbonaten.

Die Behandlung mit Gießereirestsand führte zu keiner Beeinträchtigung des Behandlungsvorgangs. Die Einhaltung der als kritisch erachteten Parameter C-Gehalt $\leq 0,5$ M.-%, $H_2O \leq 0,5$ M.-% und Körnung ≤ 1 mm ist aber ebenso zu beachten, wie der Eintrag von Spurenelementen.

Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse der vorliegende Untersuchung zeigen, daß für die Behandlung zum Abbau des Freikalks bzw. zur Verbesserung der Raumbeständigkeit der LD-Schlacke alternativ Glasbruch oder Gießereirestsand anstelle von Quarzsand eingesetzt werden können. Die behandelte LD-Schlacke besitzt die gleichen hochwertigen Eigenschaften wie sie bei Verwendung von Quarzsand erzielt werden. Die behandelte LD-Schlacke kann ohne Einschränkungen in allen Bereichen des Verkehrswegebaus eingesetzt werden.

Der Ersatz des Quarzsands durch Gießereirestsand läßt ökologische und ökonomische Vorteile erwarten.

Für die Verwendung von Glasbruch ergeben sich Einschränkungen durch den niedrigeren SiO_2 -Gehalt bzw. die dadurch für eine erfolgreiche Behandlung erhöhte Menge sowie durch die Freisetzung von Alkalien bei der Behandlung als auch durch die behandelte LD-Schlacke selbst.

Danksagung

Das diesem Bericht zugrunde liegende Forschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und For-

schung unter den Förderkennzeichen 01RW0126 und 01RW0127 gefördert, wofür an dieser Stelle gedankt sei [5]. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Literatur

- [1] Merkel, Th.: Statistik zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken. Report des FEHS-Instituts 11 (2004) Nr. 1, S. 10
- [2] Kühn, M., Drissen, P., Schrey, H.: Untersuchungen zur Erzeugung raumbeständiger Mineralstoffe aus Stahlwerksschlacken. EGKS Forschungsvorhaben Nr. 7210-CB/112/113, Abschlußbericht 1995
- [3] Kühn, M., Geiseler, J., Drissen, P., Schrey, H.: A new BOF slag treatment technology – Treatment of BOF slag by injection of oxygen and sand to improve the quality of slag. Proc. 2nd European Oxygen Steelmaking Congress, October 1997, AIM Milano, S. 445/53
- [4] Drissen, P., Kühn, M.: Improvement of Steel Slag Properties by Liquid Slag Treatment. Proceedings of the 4th ASM International Conference and Exhibition on the Recycling of Metals, June 1999, Vienna
- [5] Drissen, P., Schrey, H.: Verbesserung der Raumbeständigkeit von Stahlwerksschlacken. Gemeinsamer Schlußbericht zum Verbundvorhaben Integrierter Umweltschutz in der Metallerzeugung, BMBF Förderkennzeichen 01RW0126 und 01RW0127, Februar 2004

Eisenhüttenschlacken – industrielle Gesteine

Dr.-Ing. P. Drissen

Einleitung

Aus geologischer Sicht werden Gesteine als "natürliche Mineralaggregate, deren Zusammensetzung und Gefüge innerhalb eines bestimmten Volumens gleichförmig sind und die geologisch selbständig auftreten" [1], definiert.

Die in der Geologie gebräuchliche Definition des Begriffs Gestein steht durch die Betonung von "geologisch" und "natürlich" in einem gewissen Widerspruch zur Gleich-

stellung von natürlichen und industriellen Gesteinskörnungen im technischen Sprachgebrauch. In der europäischen Normung und im deutschen Regelwerk für das Bauwesen wird hinsichtlich der technischen Anforderungen einheitlich von Gesteinskörnungen gesprochen. Es werden keine Unterschiede zwischen solchen natürlicher oder industrieller Herkunft gemacht [2-5]. Allenfalls wird auf spezifische Besonderheiten verwiesen, wie die Prüfung auf "Sonnenbrenner" bei Basalten oder auf "Raumbeständigkeit" bei Stahlwerksschlacken.

Im Folgenden soll daher der Frage nachgegangen werden, inwieweit Eisenhüttenschlacken dem geologischen Begriff Gestein entsprechen.

Entstehung und Kennzeichnung von natürlichen Gesteinen

Die Gesteine der Erdkruste werden entsprechend den geologischen Bildungsvorgängen in verschiedene Arten unterteilt. Magmatite sind aus silikatischen Schmelzen, den Magmen, durch Kristallisation entstandene

Gesteine. Im wesentlichen können zwei Magmentypen unterschieden werden. Durch Aufschmelzen im oberen Erdmantel entstandenes basisches Magma mit rund 50 M.-% SiO₂ kristallisiert zu dunklen Gesteinen, wie beispielsweise Basalt und Gabbro. Das durch Aufschmelzen der sauren kontinentalen Kruste oder durch Kristallisationsdifferentiation basischer Magma entstandenes Magma mit rund 70 M.-% SiO₂ kristallisiert zu hellen Gesteinen, wie beispielsweise Granit und Rhyolit.

Magmatite, die durch aufsteigendes Magma in Tiefen von über 1 km Erdtiefe kristallisieren, werden Plutonite (Tiefengesteine) genannt. Aufgrund der langsamen Bildung und Erstarrung entsteht ein mittel- bis grobkristallines Gefüge. Vulkanite (Ergussgesteine) entstehen, wenn diese Magmen an der Erdoberfläche austreten. Aufgrund der im Vergleich zu den Plutoniten raschen Abkühlung der Vulkanite erstarren diese mit einem entsprechend feinkristallinen, teils glasigen Gefüge. Die unterschiedlichen Bildungsbedingungen bewirken, daß bei gleichem Chemismus beispielsweise statt der grobkristallinen Plutonite Granit und Gabbro die feinkristallinen Vulkanite Rhyolit und Basalt gebildet werden.

Die im Erdinneren bei Drücken von bis zu einigen 1000 bar im Magma gelösten Gase (im geologischen Sprachgebrauch Fluide) werden bei der Druckentlastung aufsteigender Lava bzw. an der Erdoberfläche freigesetzt (Mineralwasserflascheneffekt) und führen häufig zu einer porigen bis blasigen Struktur der Vulkanite.

Durch Verwitterung, Abtransport und Ablagerung der an der Erdoberfläche anstehenden Gesteine bilden sich Sedimente. Durch Überlagerung mit weiteren Sedimenten, dem dadurch entstehenden Überlagerungsdruck und der mit der Tiefe ansteigenden Temperatur werden diese Sedimente verdichtet. Sie verkitten durch Umkristallisation oder Porenausfüllung zu festen Sedimentgesteinen. Beispiele sind Kalkstein, Kalksandstein und Schiefer-ton.

Als weitere Gesteinsart sind noch die Metamorphite zu nennen. Sie entstehen aus den vorgenannten Gesteinsarten, wenn aufgrund geologischer Prozesse Änderungen des Drucks, der Temperatur sowie der Gehalte leicht flüchtiger Bestandteile, wie z. B. CO₂ und H₂O, stattfinden und die nunmehr instabilen Mineralphasen in neue, bei den veränderten Bedingungen stabile Mineralphasen umgewandelt werden. Durch

tektonische Prozesse, die häufig mit einer einseitigen Druckeinwirkung verbunden sind, können Texturen entstehen. Beispielfhaft seien die Gneise genannt, die ein flaseriges bis lagiges Gefüge mit sichtbarer Einregelung der plattigen Glimmer aufweisen.

Tabelle 1 zeigt beispielhaft die chemische Zusammensetzung einiger natürlicher Gesteine [6] [7]. Diese sind im allgemeinen SiO₂-reich (Ausnahme: Kalkstein, Dolomit). Weitere wichtige Bestandteile sind Al₂O₃ sowie Erdalkali- und Alkali-Elemente. Da SiO₂ die dominierende Komponente ist, werden im geologischen Sprach-

gebrauch von den in Tabelle 1 genannten Gesteinen lediglich Granit, Rhyolit und Sandstein (SiO₂ ≈70 M.-%) als sauer bezeichnet. Der Schiefer-ton gilt als intermediär, Dunit und Basalt bereits als basisch (SiO₂ um 50 M.-%). Aus hüttenmännischer Sicht sind diese Gesteine aufgrund ihres CaO/SiO₂-Verhältnisses alle als sauer zu bezeichnen.

Tabelle 2 zeigt die mineralische Zusammensetzung der in Tabelle 1 genannten Gesteine. Bei den angegebenen chemischen Formeln handelt es sich um Beispiele mit vereinfachter, idealisierter Zusammensetzung.

Gesteinsart:	Plutonit		Vulkanit		Sedimentgestein	
	Granit	Dunit	Basalt	Rhyolit	Sandstein	Schiefer-ton
CaO	1,1	1,0	11,9	1,4	3,0	0,5
SiO ₂	71,3	39,1	49,9	72,8	77,5	62,5
MgO	0,7	45,9	6,4	0,5	1,3	1,2
Mn _{ges.}	< 0,1	0,1	0,2	0,2	< 0,1	< 0,1
Fe _{ges.}	1,8	8,1	7,8	1,5	2,1	2,8
Al ₂ O ₃	14,3	1,8	14,9	13,6	7,0	18,3
Cr ₂ O ₃	< 0,01	k. A.	0,04	< 0,01	< 0,02	< 0,02
P ₂ O ₅	0,12	< 0,01	0,18	0,1	< 0,01	< 0,01
Na ₂ O + K ₂ O	8,6	0,3	2,9	8,3	1,5	4,3
S _{ges.}	0,05	k. A.	0,09	0,05	k. A.	k. A.
CaO/SiO ₂	0,015	0,026	0,238	0,019	0,039	0,008
(CaO+MgO)/SiO ₂	0,025	1,200	0,367	0,026	0,043	0,027

k. A. = keine Angaben

Tabelle 1: Zusammensetzungsbeispiele verschiedener natürlicher Gesteine (M.-%) [6] [7]

Mineral	Gesteinsart: Formel	Plutonit		Vulkanit		Sedimentgestein	
		Granit	Dunit	Basalt	Rhyolit	Sandstein	Schiefer-ton
Quarz	SiO ₂	X			X	X	X
Calcit	CaCO ₃					X	X
Erze ¹⁾	Fe ₂ O ₃ / FeO*Fe ₂ O ₃		X	X			
Alkalifeldspäte	Na ₂ O*Al ₂ O ₃ *6SiO ₂ / K ₂ O*Al ₂ O ₃ *6SiO ₂	X			X	X	
Plagioklase	Na ₂ O*Al ₂ O ₃ *6SiO ₂ / 3CaO*3Al ₂ O ₃ *6SiO ₂	X		X	X	X	X
Olivine	2(Mg,Fe)O*SiO ₂		X				
Pyroxene	CaO*(Fe,Mg)O*2SiO ₂		X	X	X		
Amphibole	2CaO*5MgO*8SiO ₂ *H ₂ O				X	X	
Biotit	K ₂ O*6(Mg, Fe ²⁺)O*Al ₂ O ₃ *SiO ₂ *2H ₂ O	X			X		
Muskovit	K ₂ O*3Al ₂ O ₃ *6SiO ₂ *2H ₂ O	X				X	
Tone (Kaolin)	2Al ₂ O ₃ *4SiO ₂ *4H ₂ O					X	X

¹⁾ z. B. Hämatit und Magnetit (Spinell)

Tabelle 2: Typische mineralische Zusammensetzung von natürlichen Gesteinen [6]

zung in Oxidschreibweise, nicht um die in den Geowissenschaften üblichen Strukturformeln.

Mit Ausnahme von Calcit und den zumeist nur akzessorisch vertretenen Erzmineralen handelt es sich überwiegend um silikatische Minerale. Hier sind aufgrund des hohen SiO₂-Gehalts der Gesteine insbesondere der Quarz und die Feldspäte zu nennen. Die in Tabelle 2 aufgeführten Alkalifeldspäte und die Plagioklase sind lediglich die Sammelnamen für eine sehr umfangreiche Mineralgruppe mit weiter Mischbarkeit verschiedener Endglieder. Feldspäte sind mit rund 60 bis 65 Vol.-% die häufigsten Minerale der Erdkruste und kommen in nahezu allen Gesteinsarten vor. Weitere wichtige Mineralgruppen sind die Olivine und Pyroxene, die insbesondere in den Magmatiten zu finden sind. Amphibole sowie die Glimmer Biotit (Dunkelglimmer) und Muskovit (Hellglimmer) sind komplex zusammengesetzte Mineralgruppen, die aufgrund ihrer Bildungsbedingungen auch Wasser in ihrer Kristallstruktur eingebaut haben (siehe Tabelle 2). Tonminerale finden sich vorzugsweise in den Sedimentgesteinen. Sie bilden sich aus Feldspäten, etwa durch die Verwitterung von Granit zu Kaolinit.

Jede Gesteinsart ist also durch eine charakteristische mineralische Vergesellschaftung und ihr Gefüge gekennzeichnet. Neben den hier beispielhaft genannten wichtigsten Mineralarten der natürlichen Gesteine können weitere Minerale auftreten, beispielsweise, wenn aufsteigende Magmen mit dem sie umgebenden festen Gestein reagieren oder absinkende Gesteinsmassive anderen Druck- und Temperaturbedingungen ausgesetzt sind und es zu einer Teilaufschmelzung kommt (Migmatit-Bildung).

Entstehung und Kennzeichnung von Eisenhüttenschlacken

Eisenhüttenschlacken sind schmelzflüssige, oxidische Stoffe, die gezielt hergestellt werden, um im Rahmen eines metallurgischen Prozesses bestimmte Aufgaben zu übernehmen. Hochofenschlacke entsteht bei der Herstellung von Roheisen im Hochofen aus der Gangart der eingesetzten Eisenerze, der Asche des eingesetzten Koks, des zugesetzten Kalks und anderer Zuschläge. Durch langsame Abkühlung der flüssigen Hochofenschlacke entsteht die kristalline Hochofenstückschlacke (HOS) oder bei rascher Abkühlung in der Granulation der glasige Hüttensand (HS). Bei der Herstellung von Rohstahl bildet sich durch die Verschlackung von Eisen und zugesetztem Kalk oder

Dolomit die Stahlwerksschlacke. Erfolgt die Stahlherstellung aus Roheisen im LD-Konverter, wird sie LD-Schlacke (LDS) genannt. Erfolgt die Stahlherstellung aus Schrott im Elektrolichtbogenofen, wird sie Elektroofenschlacke (EOS) genannt. Sekundärmetallurgische Schlacke (SEKS) entsteht bei der Nachbehandlung des flüssigen Stahls zur Einstellung bestimmter Qualitätsmerkmale. Die Bildung der Eisenhüttenschlacken in den metallurgischen Aggregaten ist ausführlich an anderer Stelle beschrieben [8].

Die Eisenhüttenschlacken werden nach Erfüllung ihrer metallurgischen Aufgabe aus dem Prozeß ausgeschleust. Mit Ausnahme der glasig erstarrten Hochofenschlacke (HS) werden sie als flüssige Schmelze in Schlackenbeete abgegossen, wo sie je nach Viskosität und Platzverhältnissen zu mehr oder minder dicken Schichten auslaufen. Dort kühlen sie im Laufe von einigen Tagen ab und erstarren zu feinkristallinen, in sich homogenen Körpern.

Die im Laufe des metallurgischen Prozesses in der flüssigen Schlacke gelösten Gase können mit sinkender Temperatur bei der Abkühlung und Erstarrung im Schlackenbeet entweichen. Dies führt häufig zu einer feinporigen bis blasigen Struktur der erstarrten Schlacke.

Gemessen an geologischen Dimensionen, handelt es sich bei der Entstehung der Eisenhüttenschlacken um vergleichsweise geringe Mengen und eine rasche Abkühlung. Die Entstehung aus dem Schmelzfluß und das feinkristalline, teilweise porige Gefüge erinnern jedoch deutlich an die geologischen Vorgänge und Ausbildung einiger magmatischer Gesteine, speziell der Vulkanite. Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung

gibt es jedoch Unterschiede. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Eisenhüttenschlacken.

Im Gegensatz zu den sehr SiO₂-reichen natürlichen Gesteinen sind die Eisenhüttenschlacken durch niedrigere SiO₂-, aber höhere CaO-Gehalte gekennzeichnet. Während der Al₂O₃-Gehalt zumeist vergleichbar mit dem natürlicher Gesteine ist, sind die Eisenhüttenschlacken - mit Ausnahme der Hochofenschlacke - deutlich Mn- und Fe-reicher als die natürlichen Gesteine. Verfahrensbedingt können auch höhere Cr-Gehalte als in den natürlichen Gesteinen auftreten. Alkalien, die in natürlichen Gesteinen in der Größenordnung von einigen Prozenten vorkommen, spielen bei Eisenhüttenschlacken keine Rolle.

Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung von natürlichen Gesteinen und Eisenhüttenschlacken wird nochmals in der Darstellung im Dreistoffdiagramm (CaO+MgO) – (Al₂O₃+Fe₂O₃+Cr₂O₃) – SiO₂ deutlich (Bild 1), wobei Fe₂O₃ rechnerisch aus dem Fe_{ges.} ermittelt wurde.

In Bild 1 konzentrieren sich die darstellenden Punkte der Plutonite, Vulkanite und Sedimentgesteine im oberen Teil des Dreistoffsystems. Sie liegen - mit Ausnahme des Dunits sowie der Carbonate Kalkstein und Dolomit - oberhalb einer Linie entsprechend der Basizität (CaO+MgO)/SiO₂ = 1. Die darstellenden Bereiche für die verschiedenen Eisenhüttenschlacken liegen hingegen alle unterhalb dieser Linie, bedingt durch ihre Herkunft aus calciumreicheren Schmelzen.

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen weisen die kristallin

	HOS/HS	LDS	EOS ¹⁾	EOS ²⁾	SEKS ³⁾
CaO	39-41	46-53	26-38	37-40	33-61
SiO ₂	34-37	13-16	11-16	14-28	9-24
MgO	7-12	1-4	3-10	7-13	6-13
Mn _{ges.}	0,2-0,6	1,8-4,8	3,5-5,5	2,6-4,1	0,2-4,9
Fe _{ges.}	0,2-0,6	14-19	24-40	6-7	0,6-9,4
Al ₂ O ₃	10-12	1-4	3-6	5-13	3-27
Cr ₂ O ₃	< 0,01	0,2-0,4	0,7-2,7	5-19	< 0,3
P ₂ O ₅	< 0,01	1,2-1,8	0,5-0,8	< 0,1	< 0,03
Na ₂ O + K ₂ O	0,5-1,2	< 0,07	< 0,08	< 0,08	k. A.
S _{ges.}	1,0-1,7	< 0,2	k. A.	< 0,4	0,5-2,0
CaO/SiO ₂	0,9-1,2	2,8-5,0	1,9-2,6	1,3-2,3	1,3-6,2
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,2-1,4	3,0-5,2	2,2-3,1	1,6-2,9	1,7-7,8

¹⁾ aus Erzeugung nicht/niedrig legiert; ²⁾ aus Erzeugung hoch legiert;

³⁾ aus Sekundärmetallurgie

k. A. = keine Angaben

Tabelle 3: Zusammensetzungsbereiche von Eisenhüttenschlacken (M.-%)

erstarrten Eisenhüttenschlacken andere mineralische Vergesellschaftungen auf als die natürlichen Gesteine. In **Tabelle 4** sind die typischen Mineralvergesellschaftungen der Eisenhüttenschlacken aufgeführt. Es handelt es sich vorwiegend um Kalksilikate und Eisenoxide.

Gehlenit und Akermanit bilden die lückenlose Mischkristallreihe der Melilithe, die zusammen mit dem Merwinit charakteristisch für Hochofenschlacke sind, teilweise aber auch in Elektroofenschlacken auftreten. Tricalciumsilikat ist in **Tabelle 4** in Klammern gesetzt, da es nur in sehr rasch abgekühlten, kalkreichen LD-Schlacken auftritt. Unter den üblichen Abkühlungsbedingungen wandelt es sich bei etwa 1250°C unter Kalkausscheidung zu β -Dicalciumsilikat um. β -Dicalciumsilikat tritt in fast allen Eisenhüttenschlacken auf. Als das eigentliche Hauptmineral der Eisenhüttenschlacken spielt es eine ähnlich dominante Rolle wie die Feldspäte bei den natürlichen Gesteinen. Die γ -Modifikation des Dicalciumsilikats kann sich in sekundärmetallurgischen Schlacken bei der Abkühlung aus der β -Modifikation bilden, da hier stabilisierende Elemente, wie z. B. Phosphor, fehlen.

Bedingt durch den Gehalt an oxidischem Eisen finden sich in LD- und Elektroofenschlacken aus der Erzeugung nicht/niedriglegierter Stähle auch Kalkferrite. Dicalciumferrit bildet sich vorzugsweise in LD-Schlacken, während Brownmillerit in den tendenziell Al_2O_3 -reicheren Elektroofenschlacken auftritt. Der höhere Gehalt an oxidischem Eisen ist auch dafür verantwortlich, daß in den LD- und Elektroofenschlacken Wüstit und Spinelle auftreten. Bei den Spinellen tritt Eisen sowohl in zwei- als auch dreiwertiger Form auf, wobei Chrom die Stelle des Fe^{3+} einnehmen kann.

Freikalk und Periklas (freies MgO) können in Stahlwerksschlacken auftreten, da Kalk und Dolomit als Schlackenbildner eingesetzt werden. Höhere Zugabemengen und kurze Prozeßzeiten verhindern dann die vollständige Abbindung bzw. verursachen ein Ausscheiden dieser Mineralphasen bei der Abkühlung.

In den sekundärmetallurgischen Schlacken kann eine Reihe weiterer Minerale auftreten. Da diese Schlacken häufig zur Feinentschwefelung und Desoxidation der Stähle dienen, sind sie kalk- und aluminiumreich. Daraus resultiert die Bildung des Tricalciumaluminats und des Mayenits. Kalkreichen sekundärmetallurgischen Schlacken

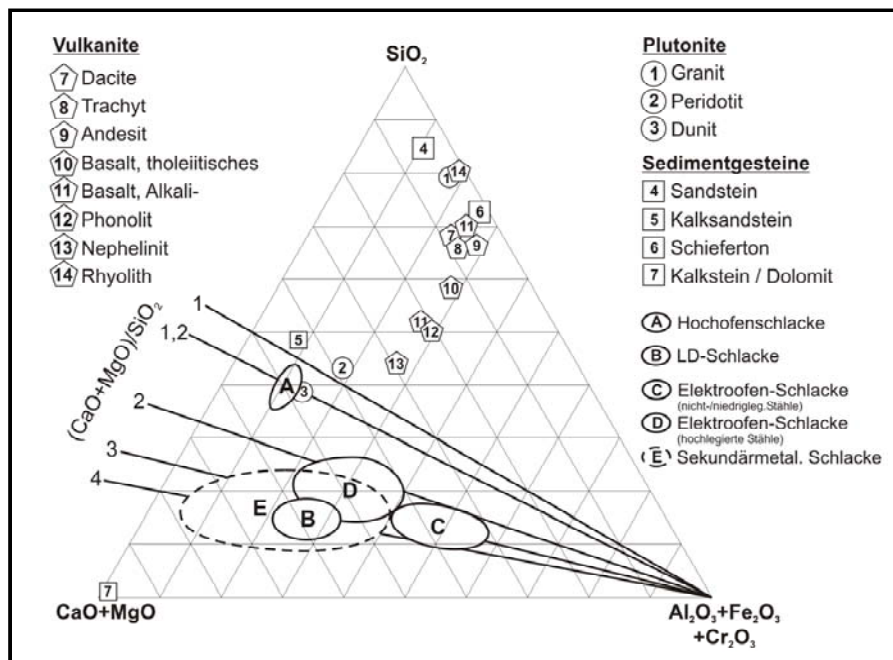


Bild 1: Lage von Eisenhüttenschlacken und natürlichen Gesteinen im Dreistoffsystem $(CaO+MgO)-(Al_2O_3+Fe_2O_3+Cr_2O_3)-SiO_2$ [6] [7]

Mineral:	Formel:	HOS	LDS	EOS ¹⁾	EOS ²⁾	SEKS ³⁾
Gehlenit	$2CaO * Al_2O_3 * SiO_2$	X		X	X	
Akermanit	$2CaO * MgO * 2SiO_2$	X		X	X	
Merwinit	$3CaO * MgO * 2SiO_2$	X			X	
Tricalciumsilikat	$3CaO * SiO_2$		(X)			
β -Dicalciumsilikat	$2CaO * SiO_2$		X	X		X
γ -Dicalciumsilikat	$2CaO * SiO_2$					X
Bredigit	$2(Ca,Mg)O * SiO_2$			X		
Brownmillerit	$2CaO * (Al,Fe)_2O_3$			X		
Dicalciumferrit	$2CaO * Fe_2O_3$		X			
Spinelle	$Me^{2+}O * Me^{3+}_2O_3$			X	X	
Wüstit	FeO_x		X	X		
Freikalk	CaO		X			
Periklas/ MgO_{frei}	MgO			X	X	
Mayenit	$12CaO * 7Al_2O_3$			X		X
Tricalciumaluminat	$3CaO * Al_2O_3$					X
Fluorit	CaF_2					X
Cuspidin	$CaF_2 * 4CaO * 2SiO_2$					X
Oldhamit	CaS					X
Jasmundit	$10CaO * CaS * 4SiO_2$					X

¹⁾ aus Erzeugung nicht/niedrig legiert; ²⁾ aus Erzeugung hoch legiert;
³⁾ aus Sekundärmetallurgie

Tabelle 4: Typische mineralische Zusammensetzung von Eisenhüttenschlacken

wird gelegentlich Fluorit zur besseren Verflüssigung zugesetzt. Sie können dann Fluorit und Cuspidin enthalten. Höhere Schwefelgehalte bewirken die Bildung von Calciumsulfid (Oldhamit) und Jasmundit.

Minerale der Eisenhüttenschlacken und ihre natürlichen Äquivalente

Eisenhüttenschlacken und natürliche Gesteine, wie z. B. die Vulkanite, haben vergleichbare Erstarrungsbedingungen. Die typischen mineralischen Vergesellschaftungen

der Eisenhüttenschlacken zeigen jedoch keine Ähnlichkeiten zu denen natürlicher Gesteine (vergleiche Tabellen 2 und 4). Dennoch sind nahezu alle in den Eisenhüttenschlacken auftretenden Minerale auch aus der Geologie bekannt. Die folgende Auflistung gibt Hinweise und Beispiele, ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

Gehlenit und Akermanit, die Endglieder der Mischkristallreihe der Melilithe, sind Bestandteile SiO_2 -armer Gesteine, die sich bei der Reaktion basischer Magmen mit

Karbonatgesteinen bilden oder bei der thermischen Metamorphose von silikatischen Kalksteinen [9]. Melilithe sind Bestandteil von Nephelinbasalt, Melilith-nephelinit und Melilithlamprophyr. Für letztere sind sie namensgebend aufgrund ihres überdurchschnittlichen Gehalts [1]. Ein Fundort von Meliliten ist z. B. Capo di Bove, Italien.

Merwinit kommt als Produkt von Hochtemperatur-Kontaktmetamorphosen vormals kieseliger dolomitischer Kalke vor, z. B. im Gabbro-Kalkstein-Kontakt bei Crestmore, Kalifornien, in den Little Belt Mountains, Montana, und am Scawt Hill, Irland [9].

Dicalciumsilikat tritt in der β -Modifikation in metamorphisierten calcitischen Kontakten einer vulkanischen Schlotfüllung bei Mull und im Dolerit-Kalkstein-Kontakt bei Scawt Hill, beide in Irland, auf [9]. Letztere Fundstelle liegt nahe der Stadt Larne - daher der Mineralname Larnit. Der bei Scawt Hill bzw. ein in Hatrurim, Israel, gefundener Larnit enthält 0,3 bzw. 2,7 M.-% P_2O_5 , ähnlich dem Dicalciumsilikat in LD-Schlacken [10].

Bredigit ist eine Hochtemperaturmodifikation des Larnits (α -Dicalciumsilikat) [9]. In der Formel ist Ca teilweise durch Mg ersetzt. Der bei Hatrurim, Israel, gefundene Bredigit enthält 4,6 M.-% P_2O_5 .

Brownmillerit kann in Kontakten von Kalksteinen mit vulkanischem Gestein durch thermische Metamorphose entstehen. Ein Fundort ist der Ettringer-Bellerberg, nördlich von Mayen in der Eifel [11].

Dicalciumferrit hat den Mineralnamen Srebrodolskit und ist dem Brownmillerit verwandt. Als Fundort werden ebenfalls der Ettringer-Bellerberg sowie Chelyabinsk Oblast' im Ural genannt[11][12].

Spinelle bilden eine weit verbreitete Mineralgruppe mit der allgemeinen Formel $Me^{2+}O * Me^{3+}_2O_3$. Eine grobe Einteilung wird nach dem dreiwertigen Kation vorgenommen (Al = eigentlicher Spinell, Fe^{3+} = Magnetite, Cr = Chromite); typische zweiwertige Kationen sind Mg, Fe, Zn, Mn, Ni und teilweise auch Ca. Spinelle treten in vielen magmatischen und metamorphen Gesteinen auf. Eisen- und Chromspinelle bilden bekannte Erzlagerstätten, wie z. B. Kiruna, Schweden, oder Bushveld, Südafrika. Spinelle sind sehr stabil gegenüber Umweltbedingungen. Sie können sich daher bei der Verwitterung spinellhaltiger Gesteine unter günstigen Bedingungen als

"Seifen" oder "Sande" zu sedimentären Lagerstätten anreichern [9][13][14].

Wüstit kristallisiert in der gleichen Kristallklasse wie Periklas, mit dem es eine lückenlose Mischkristallreihe bildet. Wüstit kommt nur unter extrem reduzierenden Bedingungen vor. Als Fundstellen werden einige Meteoriten sowie das Frohnbachtal, Schwarzwald, genannt [15].

Periklas (freies MgO) entsteht bei der Metamorphose von Dolomiten oder magnesiumhaltigen Kalksteinen unter höheren Temperaturen, typischerweise in Kontakten, die durch die Entsäuerung von Dolomit entstanden sind - meist umgeben von einer Lage aus Brucit aufgrund der Reaktion mit Wasser [9]. Nach dem gleichen Reaktionsmuster wäre grundsätzlich auch das Vorkommen von Freikalk in natürlichen Gesteinen denkbar. Aufgrund der sehr raschen Reaktion von Freikalk mit Wasser zu Portlandit und der nachfolgenden Carbonatisierung zu Calcit ist ein derartiger Mineralfund jedoch mehr als unwahrscheinlich.

Mayenit gehört ebenfalls zu den Mineralfunden des Ettringer-Bellerbergs [11]. Der Name ist von der nahe gelegenen Stadt Mayen abgeleitet.

Tricalciumaluminat ist als natürliches Mineralvorkommen nicht bekannt, als technisches Produkt aber beispielsweise im Zementklinker enthalten.

Fluorit tritt als spät kristallisierendes hydrothermales Produkt in Drusen und Gängen auf, insbesondere in Graniten und Syeniten. Hydrothermal bedeutet, daß es sich um wässrige, gashaltige Lösungen handelt, die sich unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in den Hohlräumen der Gesteine befinden. Fundstellen finden sich in Illinois, USA, in Mexiko sowie im Harz und im Bayerischen Wald [9].

Cuspidin wird ebenfalls als Mineralfund des Ettringer-Bellerbergs in der Eifel beschrieben, aber auch als Mineralfund vom Monte Somma, Italien [11][16].

Oldhamit kann als Calcium-Variante der Galenit-Gruppe aufgefaßt werden, die in Blei-Zink-Lagerstätten auftreten. Bekannte natürliche Vertreter dieser Gruppe sind z. B. Galena (PbS) und Niningerit ((Mg,Fe,Mn)S) [9]. Oldhamit wurde in enstatitischen Chondriten, einer Meteoritenart, gefunden. Ein Beispiel ist der Bustee Meteorit mit Fundort Gorakhpur, Uttar Pradesh, Indien.

Jasmundit gehört zu den Mineralfunden des Ettringer-Bellerbergs [17].

Schlussfolgerungen

Eisenhüttenschlacken sind ebenso wie natürliche Gesteine aus Mineralen aufgebaut. Hinsichtlich ihrer Entstehung und ihres Gefüges sind die Eisenhüttenschlacken mit den Vulkaniten vergleichbar, werden jedoch in kürzerer Zeit gebildet und nehmen geringere räumliche Abmessungen in Anspruch.

Wie bei den natürlichen Gesteinen sind die verschiedenen Arten der Eisenhüttenschlacken durch typische mineralische Vergesellschaftungen gekennzeichnet, die für ihre spezifische Herkunft und ihre Eigenschaften charakteristisch sind. Auch wenn die mineralischen Vergesellschaftungen der Eisenhüttenschlacken kein Analogon in der Natur haben, sind ihre einzelnen mineralischen Bestandteile sehr wohl in der Natur auffindbar. Diese Ähnlichkeit geht hin bis zum bevorzugten Einbau bestimmter Fremdelemente in die Kristallstruktur, wie beispielsweise von Phosphor in Dicalciumsilikat bzw. Larnit oder von Schwermetallen in den Spinellen.

Aufgrund dieser Ähnlichkeiten erscheint es daher angemessen, Eisenhüttenschlacken als Gesteine zu bezeichnen. Im Sinne einer klaren Begriffsbestimmung sollte jedoch von industriellen Gesteinen im Gegensatz zu den natürlichen Gesteinen gesprochen werden.

Literatur

- [1] Maresch, W., Medenbach, O.: Gesteine. Mosaik Verlag GmbH, München, 1997
- [2] DIN EN 933: Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [3] DIN EN 1097: Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [4] Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau - TL Gestein-StB. Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln, Entwurf 28.03.2004
- [5] Technische Lieferbedingungen für Baustoffgemische und Böden zur Herstellung von Schichten ohne Bindemittel im Straßenbau - TL SoB-StB. Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln, Entwurf 27.03.2004

- [6] Reinsch, D.: Natursteinkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1991
- [7] Brinkmann, R.: Abriss der Geologie. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Bd. 1, Allgem. Geologie, 1975
- [8] Janke, D.: Schlacken in der Metallurgie. Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 1984
- [9] Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J.: An Introduction to the Rock Forming Minerals. Longman Group Limited, London, 1966
- [10] Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [11] Hentschel, G.: Mayenit, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, und Brownmillerit, $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte (1964) S. 22, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- [12] Chesnokov, B., Bazhenova, L.: Zap. Vses. Mineral. O-va, Bd. 114 (1985) S. 195
- [13] Rigby, G. R., Lovell, G. H. B., Green, A. T.: Some Properties of the Spinel Associated with Chrome Ores. Bull of the British Refractories Research Association, No. 65, June, 1943
- [14] Schumann, W.: Der neue BLV Steine- und Mineralienführer. BLV Verlagsgesellschaft mbH, München (1994)
- [15] Walenta, K.: Die Mineralien des Schwarzwaldes, Verlag Weise, München, 1992
- [16] Carati, M.: Guida alla mineralogia vesuviana, Ed. Calderini, Bologna, 1982
- [17] Hentschel, G., Dent Glasser, L. S., Lee, C. K.: Jasmundite, $\text{Ca}_{22}(\text{SiO}_4)_8\text{O}_4\text{S}_2$, a new mineral. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, Bd. 3 (1984) S. 337/42, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart

"Erst zweifeln, dann untersuchen, dann entdecken!" – die chemischen Laboratorien des FEhS-Instituts

Dr.-rer. nat. D. Lohmann

Dieser Wahlspruch des englischen Kulturhistorikers Henry Thomas Buckle (1821-1862) könnte ebensogut für die Leitlinie unserer chemischen Laboratorien stehen.

Das FEhS-Institut steht mit Kompetenz und Unabhängigkeit für Qualität und Sicherheit und hat seit mehr als 50 Jahren eine hohe Glaubwürdigkeit sowohl bei den Mitgliedswerken und als auch bei externen Kunden. Das FEhS-Institut hat sich seit seiner Gründung aufgrund der vielen Frage- und Problemstellungen aus dem Bereich der chemischen Analytik, der immer strenger geregelten umweltrelevanten Anforderungen und nicht zuletzt auch der Anfragen externer Kunden bei speziellen analytischen Fragestellungen zu einem kompetenten Ansprechpartner entwickelt, der mit Hilfe seines leistungsfähigen Teams von Wissenschaftlern Lösungskonzepte für Fragestellungen, insbesondere aus den Bereichen Baustoffe und Umwelt, bereitstellen kann.

Entsprechend dieser Entwicklung erweitert sich auch ständig der Gerätepark und damit das analytische Leistungsprofil der chemischen Laboratorien des FEhS-Instituts. Mit den klassischen naßchemischen Methoden, wie Gravimetrie, Titrimetrie und Photometrie, stehen nach wie vor grundsätzliche und robuste Meßmethoden zur Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile verschiedenster Materialien zur Verfügung. Analytik im Spuren- und Ultraspurenbereich wird mit einem Atomabsorptionsspektrometer und diversen Anregungs- und Kopplungstechniken (Graphitrohr, Flamme, Flow-injection, Kaltdampf, Hydridtechnik) durchgeführt. Eine schnelle und quasisimultane Bestimmung von Parametern bietet ein ICP-

OES auf der Kationen- und ein Ionenchromatograph auf der Anionenseite. Wasser und Kohlenstoff in den verschiedensten Erscheinungsformen (TC, TIC, TOC, EC) werden nach Verbrennung direkt und gleichzeitig infrarotspektroskopisch bestimmt.

Um dem gestiegenen Probenaufkommen, insbesondere im Feststoffbereich, zu begegnen, wurde in jüngster Zeit der Gerätepark um ein energiedispersiv arbeitendes Röntgenfluoreszenzspektrometer erweitert. Sämtliche Elemente, angefangen vom Natrium, durchgehend bis zum Uran, in den unterschiedlichsten Matrices von der 100%-Analyse bis in den Mikrobereich (10-100 ppm) können mit dieser EDX-RFA bestimmt werden. Zum Teil sind bei bekannten Matrices Bestimmungsgrenzen im Spurenbereich möglich. Zudem erübrigt diese neue Analysenmethode die bisherige aufwendige Aufschlußarbeit zur Feststoffanalyse.

Mit zunehmendem Interesse an der Umweltverträglichkeit von Feststoffen rückte auch die Bestimmung von organischen Summenparametern immer mehr in den Fokus der chemischen Laboratorien. Ein neues Kombinationsanalysegerät für Organohalogen-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen verschaffte den Einstieg in die Analytik von Summenparametern. Die Palette der bestimmbarer Parameter reicht von den Organohalogenverbindungen AOX, EOX, TOX, POX über die Kohlenstoffverbindungen TOC, TIC, TC, EC, DOC, VOC bis hin zu den Elementen TX (X = F, Cl, Br, J), TS, TN. Alle Parameter lassen sich in festen und flüssigen Proben bestimmen, zum Teil bis in den ppb-Bereich.

Das gesamte analytische Leistungsprofil ermöglicht die Untersuchung einer Vielzahl von Probenarten. Dazu gehören in erster Linie Wasser, Abwasser, Zement, Beton, Asphalt, industrielle Nebenprodukte, natürliche Gesteine, Böden, Sediment, Stäube, Metalle, Düngemittel, Klärschlamm, Abfall, Kompost, RCL-Material, Kunststoffe, Öle, Lösungsmittel, Naturstoffe (Holz, Pflanzen), Lebensmittel und Textilien.

Neben der Analytik für Forschungsaufgaben und die analytische Betreuung der Fremd- und Eigenüberwachung der institutseigenen Baustoffprüfstelle sind in den letzten Jahren ständig weitere Tätigkeitsfelder für die chemischen Laboratorien hinzugekommen. Dazu gehören u. a. ständige Produktions- und Eingangskontrollen für verschiedene externe mittlere und große Industrieunternehmen oder auch die Bewertung und Begutachtung von Bauschäden (z. B. Betonkorrosion oder "Fogging").

Mit diesem Rezept - bis ins Detail kompetent ausgeführte und individuell zugeschnittene Leistungen - haben sich die chemischen Laboratorien des FEhS-Instituts in den Jahren seines Bestehens zu einem innovativen und zentralen Standbein des Instituts entwickelt. Als akkreditierter und zertifizierter Dienstleister im Analytikbereich zeigt sich die Kompetenz nicht zuletzt durch die erfolgreiche Zusammenarbeit mit einer Vielzahl von Ingenieurbüros, Industrieunternehmen jeder Größenordnung sowie den unterschiedlichsten Einrichtungen der öffentlichen Hand.

Statistik zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken

Dr.-Ing. Th. Merkel

Auch für das Jahr 2003 wurden beim Fachverband Eisenhüttenschlacken e.V. statistische Erhebungen zu Produktion und Einsatz von Hochofen- und Stahlwerksschlacken durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Erzeugung	Mio. t
Schlacke aus Stahlroheisenerzeugung	7,19
Schlacke aus sonstiger Roheisenerzeugung	0,11
Summe	7,30

Nutzung	Mio. t
HOS-B (Lieferkörnungen)	0,15
HOS-B (Mineralstoffgemische)	1,56
HOS-C	0,18
HOS-D	0,02
Hüttenkalk	0,03
Hütten sand für Zement	4,76
Hütten sand für Sonstiges	0,11
Zwischenlager	0,35
Eigenverbrauch der Werke	0,14
Summe	7,30

Bei den Hochofenschlacken ergab sich im Vergleich zum Vorjahr ein geringer Anstieg der erzeugten Schlackenmenge. Wie bereits seit einer Reihe von Jahren liegt hierbei der Anteil des schnell abgekühlten, glasig erstarrten Hütten sands bei etwa 70 % der Gesamtmenge. Hauptabsatzgebiet des Hütten sands ist die Zementindustrie, während die kristallin erstarrte Hochofenstück schlacke im wesentlichen als Mineralstoff gemisch für Tragschichten im Straßenbau Verwendung findet. Alle anderen Einsatz gebiete sind von untergeordneter Bedeutung.

Tabelle 1: Erzeugung und Nutzung von Hochofenschlacken 2003

Wie bereits im Vorjahr konnte auch im Jahr 2003 die produzierte Hochofenschlackenmenge nicht vollständig abgesetzt werden. Die schwache Baukonjunktur führte dazu, daß der Zwischenlagerbestand weiter anwuchs.

Erzeugung	Mio. t
Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung	3,40
Schlacke aus Elektrostahlerzeugung	1,78
Schlacke aus Sonderverfahren	0,77
Summe	5,95

Nutzung	Mio. t
Metallurg. Kreislaufführung	0,79
Düngemittel	0,37
Baustoffe (Straßenbau, Erdbau, Wasserbau etc.)	3,36
Sonstiges	0,20
Zwischenlager	0,43
Deponie	0,80
Summe	5,95

Bei den Stahlwerksschlacken sind die Produktionszahlen sowohl der Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung als auch der Schlacke aus Elektrostahlerzeugung gegenüber dem Vorjahr leicht zurückgegangen. Ein Vergleich der Einsatzgebiete mit den im Vorjahr mitgeteilten Werten zeigt eine leichte Zunahme der Verwendung als Düngemittel. Wie bei den Hochofenschlacken mußte auch bei den Stahlwerksschlacken ein Teil für eine spätere Nutzung zwischengelagert werden.

Tabelle 2: Erzeugung und Nutzung von Stahlwerksschlacken 2003

Trotz sich immer weiter verschärfender Umweltauforderungen ist die Menge der deponierten Stahlwerksschlacken um ca. 20 % zurückgegangen. Auch wenn der Wert von 0,8 Mio. t aus der Sicht der Erzeuger immer noch viel zu hoch ist, gehen diese

allerdings davon aus, daß eine Verringerung der zu deponierenden Menge erst bei einer Verbesserung der Baukonjunktur zu erwarten ist. Heute werden überwiegend feinkörnige Schlacken auf Deponien verbracht, weil es für diese schwieriger ist, Einsatzgebiete zu finden.

Vor dem Hintergrund der schleppenden Konjunktur kann festgehalten werden,

daß die Einsatzgebiete vor allem durch konsequente Qualitätssicherungsmaßnahmen auf hohem Niveau gehalten werden konnten: Im Jahr 2003 konnten 88 % der produzierten Eisenhüttenschlacken auf verschiedenen Gebieten des Bauwesens und als Düngemittel genutzt werden. Die Stahlindustrie hat damit in erheblichem Maße zur Schonung der Ressourcen beigetragen.