

Heft 11

Kurzfassung

D. W. J. Mudersbach

Verbesserung der Eigenschaften von Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen zur Nutzung dieser Schlacken im Verkehrsbau

Zusammenfassung der Dissertation, vorgelegt der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal

Bei der Herstellung von nichtrostenden Stählen entstehen im Elektrolichtbogenofen und im AOD-/VOD-Verfahren jeweils unterschiedliche Schlacken, die mit dem Sammelbegriff "Edelstahlschlacken" bezeichnet werden.

Die Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen haben gute technologische Eigenschaften. Ihre Verwendung kann jedoch durch Anforderungen aus dem Umweltbereich, bedingt durch eine erhöhte Chromauslaugung, eingeschränkt sein, da verfahrensbedingt unter den oxidierenden Bedingungen im Elektrolichtbogenofen Chrom aus der Metallschmelze verschlackt. Der Chromgehalt in der Elektroofenschlacke aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen liegt trotz durchgeführter Reduktion bei durchschnittlich 5 Gew.-%, die durchschnittliche Chrom-Konzentration im Eluat bei ca. 0,05 mg/l. Der Schwerpunkt der Verbesserung der Eigenschaften dieser Schlacken konzentrierte sich daher auf die Optimierung der wasserwirtschaftlichen Parameter.

Ziel war es, die Chromauslaugbarkeit der Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen auf einen Wert abzusenken, der für Elektroofenschlacken aus der Herstellung von Qualitätsstahl zulässig ist ($\leq 0,03$ mg Cr/l). Zur Zeit gibt es keine bundeseinheitlichen Grenzwerte für die Chromkonzentration im Eluat für diese Schlacken, jedoch teilt das Merkblatt über die Verwendung von Hüttenmineralstoffgemischen, sekundärmetallurgischen Schlacken sowie Edelstahlschlacken im Straßenbau von 1998 die Edelstahlschlacken (EDS) in bezug auf die Auslaugung in zwei Kategorien ein: EDS 1 mit $\leq 0,1$ und EDS 2 mit $\leq 0,2$ mg Cr/l.

Der typische Wert für die Chrom-Auslaugung der EDS liegt allerdings bei nur 0,05 mg Cr/l, dies entspricht dem Grenzwert für Chrom, der für Trink-, Tafel- und Mineralwasser zugelassen ist (TVO = Trinkwasser-Verordnung).

Aus erhöhten Cr_2O_3 -Gehalten in der Schlacke wird häufig eine unzureichende Umweltverträglichkeit abgeleitet, obwohl bisher kein direkter Zusammenhang zwischen Feststoffgehalten und auslaugbaren Bestandteilen nachgewiesen werden konnte. Vielmehr gibt es verschiedene Hinweise auf den Zusammenhang zwischen der mineralischen Bindungsform in Mineralstoffen allgemein und deren

Auslaugeverhalten. So wurde z.B. festgestellt, daß für die Auslaugbarkeit weniger der Gehalt der jeweiligen Elemente in Eisenhüttenschlacken als vielmehr die Bindungsart von Bedeutung ist. In diesem Zusammenhang ist relevant, daß Chromspinelle eine sehr stabile Bindungsart darstellen und eine hohe Verwitterungsresistenz besitzen. In verschiedenen Untersuchungen von Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen wurde Picrochromit, ein Chromspinell der Zusammensetzung $(Mg, Fe) (Al, Fe, Cr)_2O_4$ nachgewiesen.

Eine Möglichkeit der festen Einbindung der Restchromgehalte in stabilen Mineralphasen sollte somit die Konditionierung der flüssigen Schlacke mit spinellbildenden Stoffen sein. Die Ergebnisse der Laborversuche bestätigten dies. Die Erhöhung z.B. der Al_2O_3 -Gehalte und/oder der FeO_n -Gehalte durch Zugabe der reinen Oxide oder von Al_2O_3 -, FeO_n -haltigen Reststoffen verringert deutlich die Chromkonzentration im Eluat. Der angestrebte Wert von $\leq 0,03$ mg Cr/l im Eluat kann sicher eingestellt werden, Abb. 1.

Die so im Labor des FEhS-Instituts behandelten Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen zeigten nach Konditionierung eine deutliche Veränderung der mineralischen Zusammensetzung. Nach Erstarrung zeigte z.B. die im Al_2O_3 -Gehalt veränderte Probe wesentlich mehr und größere Chromspinelle.

Aufgrund dieser positiven Ergebnisse der Laborversuche wurden erste Betriebsversuche durchgeführt. Unter betrieblichen Bedingungen müssen jedoch auch Aspekte wie Zugabeort, -art und -zeitpunkt optimal gewählt werden, um eine erfolgreiche Konditionierung der flüssigen Schlacke zu erzielen. So hat z.B. die Zugabe eines Konditionierungsstoffes in die Stahlfüllpfanne den Vorteil, daß der kalte Zugabestoff durch die Wärmezufuhr der Metallschmelze und die Konvektion beim Abstich vollständig in der Schlacke aufgelöst wird.

Der Vergleich der erkalteten Schlackenprobe ohne Behandlung und nach z.B. einer betrieblichen Bauxitzugabe zeigte die gleichen positiven Ergebnisse in bezug auf die Veränderung der mineralischen Zusammensetzung wie zuvor die Laborversuche, Abb. 1. Wiederum konnten mehr und größere Chromspinelle nach Konditionierung der flüssigen Schlacke nachgewiesen werden. Aber auch die Zusammensetzung der Chromspinelle veränderte sich durch die Zugabe eines Al_2O_3 -, FeO_n -haltigen Materials. In der behandelten Elektroofenschlacke aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen mit einer Chrom-Konzentration im Eluat von 0,01 mg/l (Nachweisgrenze) war das Chrom in Spinellen der Zusammensetzung $(Mg,Fe) (Al,Fe,Cr)_2O_4$ stabil eingebunden.

Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse aus den Laborversuchen und ersten Betriebsversuchen zeigt deutlich den Zusammenhang zwischen den spinellbildenden Oxiden im Feststoff und der Chrom-Konzentration im Eluat. Nachdem den verschiedenen Komponenten iterativ geeignete Wirkungsfaktoren zugeordnet wurden, ergibt sich eine mathematische Beziehung mit drei Bereichen:

1. Erhöhte Chrom-Konzentration, da der Faktor SP kleiner 5 Gew.-% ist, z.B. verursacht durch einen überdurchschnittlich hohen Cr_2O_3 -Gehalt in der Schlacke oder besonders niedrigen Al_2O_3 -Gehalt.
2. Niedrige Chrom-Konzentration, da der Faktor SP größer 5 Gew.-% ist, z.B. erzielt durch eine geeignete Konditionierung der Schlacken.
3. Chrom-Konzentration unter der Nachweisgrenze, da der Faktor SP größer 25 Gew.-% ist, z.B. durch gezielte Reduktion und Konditionierung mit FeO_n -haltigen Materialien, Abb. 1.

Als Konsequenz aus den positiven Ergebnissen der Labor- und auch ersten Betriebsversuchen wurde eine Pilotanlage zur Konditionierung der flüssigen Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen während des Abstichs aus dem Elektrolichtbogenofen errichtet. Die durchschnittlich 15 t Schlacke pro Abstich wurden hier mit 100 bis 500 kg Konditionierungsstoff, abhängig vom Material und der Schlackenzusammensetzung, behandelt.

Die Behandlung der Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen im flüssigen Zustand zur Immobilisierung der Restchromgehalte durch die Einbindung in Spinellphasen ergibt eine langfristige Senkung der Chrom-Konzentration im Eluat. Im Gegensatz zur unbehandelten Originalprobe bleibt die Chromauslaugung der behandelten Proben dauerhaft unter dem Wert von 0,03 mg Cr/l.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch die Behandlung der flüssigen Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen mit spinellbildenden Konditionierungsstoffen ein Baustoff produziert werden kann, für den langfristig keine Umweltbeeinträchtigung zu besorgen ist.

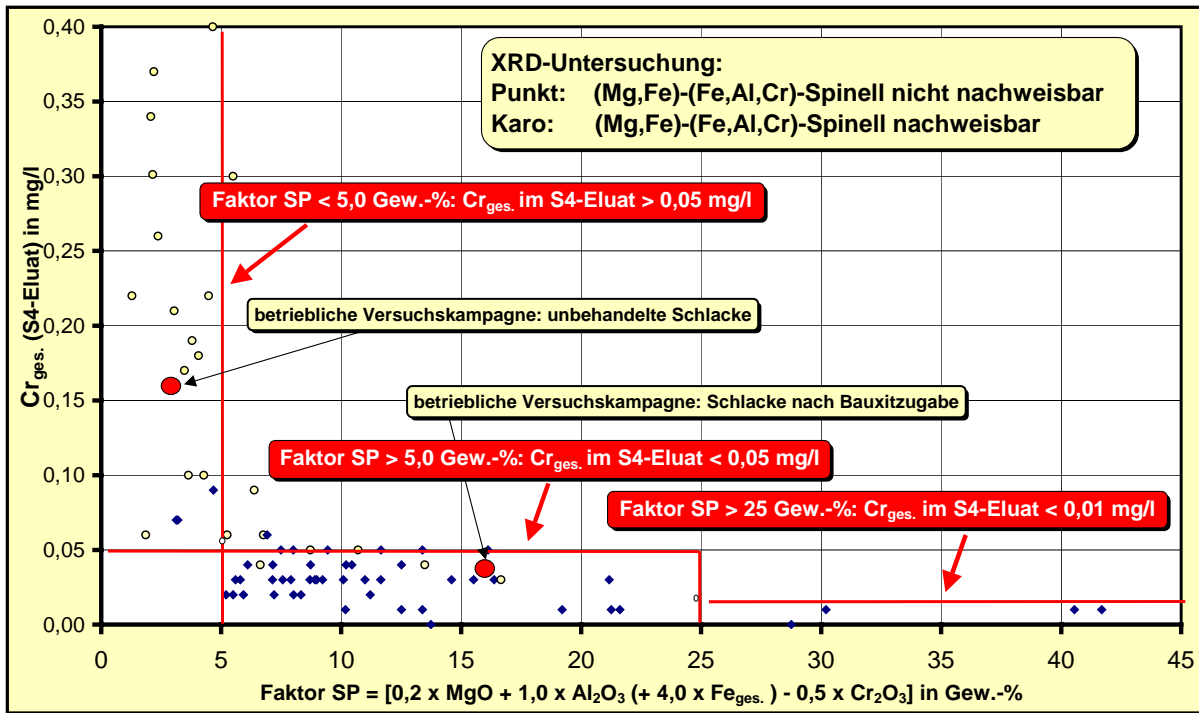


Abb. 1: Zusammenhang zwischen Cr-Konzentration im S4-Eluat und den Gehalten an Spinellbildnern im Feststoff von Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen