

Kurzbericht

Verbesserung der Umweltverträglichkeit von sekundärmetallurgischen Schlacken in Bezug auf das Auslaugverhalten von Fluorid

Über die AiF gefördertes Forschungsvorhaben mit dem Förderkennzeichen 18523 N

Bearbeitungszeitraum: 01.01.2015 bis 31.12.2017

Projektleiterin: Dr.-Ing. Ruth Bialucha

Sachbearbeiterin: Dr. rer. nat. Anna Sokol

Die Nutzung von sekundärmetallurgischen Schlacken wird einerseits durch die Neigung zum feinkörnigen Zerfall und die daraus resultierenden Nachteile im Hinblick auf die technischen Eigenschaften erschwert. Andererseits können die oft erhöhten Gehalte an Fluorid einen limitierenden Faktor darstellen, weil dieser Parameter aus Gründen des Umweltschutzes zunehmend im Fokus der Regelwerke steht. Die Präsenz von Fluorid ist auf den Einsatz von Flussspat (CaF_2) in der Sekundärmetallurgie zurückzuführen. Über sein Verhalten in Bezug auf Stahlwerksschlacken war bisher nur wenig bekannt.

Ein wesentliches Ziel des AiF-Forschungsvorhabens war es daher, den Kenntnisstand über das Verhalten von Fluorid in sekundärmetallurgischen Schlacken zu erweitern, um abschätzen zu können, ob Auswirkungen auf Boden, Grund- und Oberflächenwasser bei Verwendung im Straßen- und Erdbau zu erwarten sind. Darüber hinaus sollten wirtschaftlich sinnvolle Maßnahmen zur Reduzierung der Fluoridauslaugbarkeit aufgezeigt werden, wobei sowohl Maßnahmen an bereits erkalteten Schlacken als auch Behandlungen im schmelzflüssigen Zustand erprobt wurden. An ausgewählten Schlacken wurden das kurzzeitige (Schüttelverfahren 2:1 und 10:1, Säulenkurzttest) sowie das Langzeit-Auslaugverhalten (pH-stat-Verfahren, ausführlicher Säulenversuch) untersucht. Die Mineralogie wurde röntgenografisch (XRD) sowie mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) inklusive energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Darüber hinaus wurde in Karbonatisierungsversuchen geprüft, ob durch die Vorgänge während der Karbonatisierung die Fluoridauslaugung unterdrückt werden kann. Die Schmelzversuche hatten zum Ziel, durch die Variation verschiedener Einflussgrößen die Zusammensetzung der abgekühlten Schlacken so zu modifizieren, dass die mineralische Einbindung von Fluorid verbessert wird. Die Einflussgrößen, die das Verhalten von Fluorid in der Schmelze betreffen, sind einerseits die Abkühlungsrate und andererseits die Zugabe eines Konditionierungsmittels. Mit dem Ziel, die Bildung des schwerlöslichen Fluorapatits ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) zu forcieren, wurde als Konditionierungsmittel Phosphat (P_2O_5) gewählt.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass fluorführende Mineralphasen in den untersuchten Schlacken Flussspat, Cuspidin, Fluor-Mayenit sowie Dicalciumsilikat sind. Das Auslaugverhalten des Fluorids wird vorwiegend durch die Mineralogie der Schlacken gesteuert. Bei sehr niedrigen Fluoridgehalten im Feststoff bilden sich keine speziellen fluorführenden Phasen (z. B. Cuspidin oder Flussspat). Das vorhandene Fluor ist dann mineralisch nur schwach gebunden – z. B. im leichtlöslichen Dicalciumsilikat – und daher leicht wasserlöslich. Schlacken mit niedrigen Fluoridgehalten können daher trotzdem erhöhte

Konzentrationen im Eluat aufweisen. Weiterhin zeigen die Ergebnisse eine Tendenz zu kleineren Fluoridkonzentrationen bei höheren CaO/SiO₂-Verhältnissen. Da Proben mit höheren CaO/SiO₂-Verhältnissen im Vergleich zu SiO₂ mehr Al₂O₃ im Feststoff enthalten, können sich entsprechend mehr aluminiumführende Phasen bilden. Im Regelfall ergeben sich dann höhere Aluminiumkonzentrationen im Eluat, wobei die Mineralphase Mayenit (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) als besonders leicht löslich gilt. Das Vorhandensein von Aluminium führt dazu, dass im Eluat Calciumaluminiumhydrat-Phasen (C-A-H-Phase) ausfallen können, die eine starke Mitfällungskapazität für Fluorid haben. Fluorid wird somit aus der Lösung entfernt.

Die Auswertung der Schmelzversuche (Bild 1) hat gezeigt, dass eine schnelle (50 bis >>100 °C/min) sowie eine moderate Abkühlung (20 °C/min) dazu führen, dass die in den Ausgangsproben vorhandenen aluminiumführenden Phasen Mayenit bzw. Fluor-Mayenit nicht mehr gebildet werden. Durch die Zugabe von P₂O₅ konnte in den Versuchen der Zerfall der Schlacken weitestgehend verhindert werden. Die Veränderung des Chemismus hat aber auch dazu geführt, dass selbst bei einer langsamen Abkühlung von 5 °C/min die Kristallisation von Mayenit bzw. Fluor-Mayenit unterdrückt wurde. Gleichzeitig wird Fluorid - trotz teilweiser Bildung des als stabil geltenden Fluorapatits - im Vergleich zur Originalprobe verstärkt auslaugt.

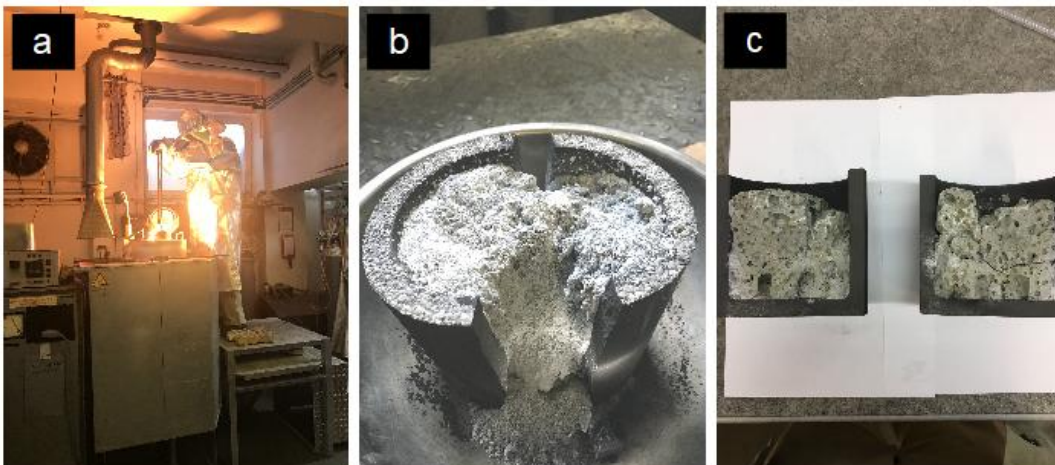


Bild 1: Aufschmelzung einer Probe im Tammanofen (a), eine bei der Abkühlung zerfallene Probe (b) und eine stabilisierte Probe im halbierten Tiegel (c).

In den Karbonatisierungsversuchen konnte die Bildung von Calciumcarbonat durch eine CO₂-Begasung beschleunigt werden. Eine Mitfällung von Fluorid wurde nicht festgestellt. Aufgrund der Zerkleinerung der Proben für die Auslaugversuche und die dadurch bedingte Schaffung frischer Bruchflächen, ist keine Reduzierung der Fluoridauslaugung festgestellt worden. Eine geringfügige Abnahme der Fluoridkonzentration ist nur bei einer einzelnen, besonders aluminiumreichen, Probe zu beobachten. Dies wird wiederum auf die Ausfällung von Aluminiumhydratphasen zurückgeführt

Das IGF-Vorhaben Nr. 18523 N der Forschungsvereinigung VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.