

Kurzbericht

Nachhaltige Produktion und Nutzung von Elektroofenschlacken aus dem Stahlherstellungsprozess durch metallurgische und aufbereitungstechnische Maßnahmen in Kombination mit einem neuartigen Kühlwasser-Reinigungsprozess

Förderkennzeichen: AiF 20635 N

Bearbeitungszeitraum: 01.04.2019 bis 31.12.2021

Projektpartner: FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.
VDEh – Betriebsforschungsinstitut GmbH

Einführung

Das FEhS-Institut bearbeitete gemeinsam mit dem VDEh - Betriebsforschungsinstitut das AiF-Forschungsvorhaben Nr. 20635 N "Nachhaltige Produktion und Nutzung von Elektroofenschlacken aus dem Stahlherstellungsprozess durch metallurgische und aufbereitungstechnische Maßnahmen in Kombination mit einem neuartigen Kühlwasser-Reinigungsprozess" zwischen April 2019 und Dezember 2021. Hintergrund des Projekts war die in Kraft tretende Ersatzbaustoffverordnung (EBV), welche durch die Änderung der Bewertungskriterien zur Umweltverträglichkeit von Stahlwerksschlacken bei einigen Werken dazu führt, dass es zu einer deutlichen Verschlechterung der Materialklasse kommt. Damit verbunden ist eine nur noch sehr begrenzte bzw. keine stoffliche Nutzung der Schlacken, z.B. im derzeit größten Absatzmarkt dem Verkehrswegebau. Ziel war es, im betrieblichen Maßstab Behandlungsmethoden zu erproben, um eine Verbesserung der Umwelteigenschaften nach den neuen Bewertungskriterien zu erwirken und eine weitere Vermarktbarkeit der Elektroofenschlacken zu ermöglichen.

Ergebnisse

Im Elektrolichtbogenofen ist es u.a. das Ziel möglichst schnell eine Schaumslagcke einzustellen, welche den Lichtbogen der Elektroden umhüllt und dadurch den Energieeintrag in die Schmelze verbessert und gleichzeitig das Feuerfestmaterial schont. Dazu werden Kohlenstoffträger in die Schlacke eingeblasen, welche zu CO/CO₂ oxidieren und zu einem Schäumen der Elektroofenschlacken führen, sofern sich diese im passenden Viskositätsbereich befindet.

Beim Öffnen der Schlackentür fließt dann über einen Zeitraum von 10-20 Minuten Schlacke aus dem Ofen und wird entweder in einem darunter stehenden Schlackenkübel aufgefangen oder fließt direkt in ein kleines Schlackenbeet (Clean-Pit). Dabei schäumt die Schlacke in den meisten Fällen weiter, was aufgrund der Gefahr von Übersäumen an dieser Stelle jedoch unerwünscht ist.

Aus diesem Grund werden sogenannte Entschäumittel eingesetzt. Je nach Stahlwerk wird dabei Wasser auf die Schlackenoberfläche aufgegeben, kalte Schlacke oder auch beispielsweise Sand. Die besonders gute Eignung von Sand als Entschäumittel konnte bereits in *PROEOS* gezeigt werden, da die Schlacke nicht nur aufgrund der sich ändernden Temperatur aus dem Viskositätsbereich des Schäumens bewegt wird, sondern auch aufgrund der sich ändernden chemischen Zusammensetzung.

In *PROEOS 2* wurde nun der Einfluss unterschiedlicher Sandqualitäten auf das Auslagverhalten untersucht, da es auch im Bereich der Natursande große Schwankungen in der Zusammensetzung, wie beispielsweise dem SiO₂ Gehalt, gibt. In den Untersuchungen wurden acht unterschiedliche Sandqualitäten eingesetzt, welche teilweise mit weiteren Zusätzen versehen wurden, wie Aluminium-Briketts, Pfannenofenschlacke (POS) oder Walzzunder (WZ). Dabei wurde jeweils das Elutionsverhalten der

Tab. 1: Eluatkonzentrationen der Schwermetalle nach EBV in der Produktkorngröße 8-16 mm sowie der „Universalkörnung“ 0-22 mm mit 45 % <4 mm, dargestellt als Materialklasse SWS-1 (grün), SWS-2 (gelb) und Deponie (rot) unterschiedlicher Entschäummaterialien

Schütteln 2:1 (8/16 mm) Mittelwerte				Schütteln 2:1 (0/22 mm, 45 % <4 mm) Mittelwerte			
	Cr	V	Mo	Cr	V	Mo	
BS							
A-Sand							
mit 10% AB							
mit 10% POS							
mit 10% WZ							
mit 15% WZ							
B-Sand							
H-Sand							
R-Sand							
L-Sand							
AK-Sand							
HE-Sand							
QS							
A-Sand							
mit 10% AB							
mit 10% WZ							
mit 15% WZ							
100% WZ							
B-Sand							
H-Sand							
R-Sand							
L-Sand							
AK-Sand							
HE-Sand							
EBV							
SWS-1	110	180	55	110	180	55	
SWS-2	190	450	400	190	450	400	

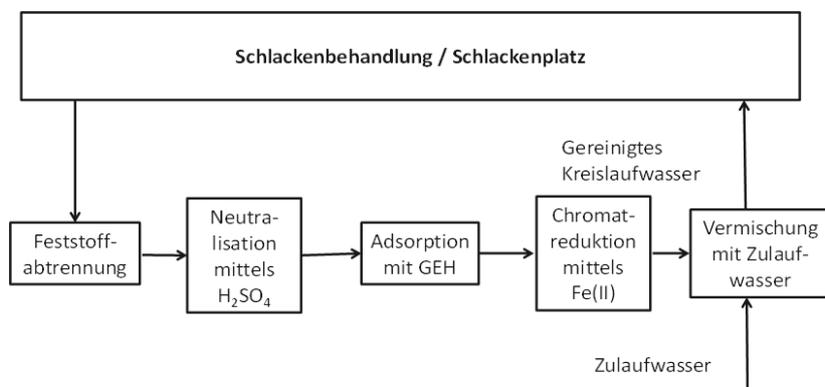
Elektroofenschlacken für die beiden Stahlgüten Qualitätsstahl (QS) und Baustahl (BS) untersucht. Es zeigten sich große Unterschiede bei den unterschiedlichen Materialien und Stahlgüten. Für Baustahl konnte eine Sandqualität mit einem SiO₂ Gehalt von etwa 95 % als erfolgversprechendstes Konditioniermittel identifiziert werden. Damit konnten für alle in der Ersatzbaustoffverordnung geregelten Schwermetalle die beste Materialklasse

SWS-1 eingehalten werden. Für Schlacken aus der Qualitätsstahlherstellung konnte bisher keine sichere Einstufung in SWS-1 erreicht werden. Zwar gab es eine deutliche Verbesserung der Auslaugung gemäß EBV, jedoch bisher nicht ausreichend für eine entsprechende Einstufung.

Um ein automatisiertes Einbringen von Sand zu überprüfen sowie den Einfluss auf das Entschäumen zu bestimmen, wurden Versuche mit einer Sandeinblasanlage durchgeführt, in denen kontinuierlich Sand in die Schlacke eingebracht wurde. Es zeigte sich, dass ein kontinuierliches Einbringen eher nachteilig gegenüber einem batchweise Einbringen ist, da die Entschäumwirkung deutlich schlechter war, weshalb diese Arbeiten nicht fortgesetzt wurden.

Als weiteren Einflussfaktor wurde im Betrieb das Abkühlverhalten untersucht und dementsprechend die Änderung des Auslaugverhaltens, bedingt durch eine andere Mineralogie. Dazu wurden für eine besonders langsame Abkühlung kleine Schlackenkübel genutzt, in welchen die Schlacke etwa 24 Stunden erstarren konnte. Dem gegenüber steht das Abkühlen einer Teilmenge der Schlacke auf einer Stahlplatte, welche deutlich schneller die Wärme aus der Schlacke aufnimmt. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere bei geringeren C/S Basizitäten $< 1,2$ der Einfluss der schnellen Abkühlung durchaus positiv ist. Dies betrifft sowohl Molybdän als auch Vanadium, sodass es hier zu einer Verbesserung der Materialklasse kam. Im Gegensatz dazu konnte, je nach Sandqualität, bei vielen Proben eine Erhöhung der Auslaugung bei einer langsamen Abkühlung beobachtet werden.

Es kann jedoch auch, bedingt durch das im Schlackenbeet eingesetzte Kühlwasser, eine verschlechterte Auslaugung stattfinden. Beispielsweise können gelöste Stoffe bei einer Kreislaufführung erneut auf andere Schlackechargen aufgetragen werden, welche eine sonst deutlich geringere Auslaugung zeigen. Dazu wurde eine Verfahrenskombination zur



Behandlung des Kreislaufwassers erprobt, welche in einem Elektrostahlwerk zu ähnlich guten Wasserqualitäten führte, wie das genutzte Frischwasser. Der

nominelle Volumenstrom der Filtrationsstufe betrug dabei ca. 1500 L/h. Die Zusammensetzung der Eluate erlaubt jedoch keine eindeutige Aussage zum Zusammenhang von eingesetzter Wasserqualität und eluierten Legierungselementen wie Molybdän oder Vanadium. Hierfür kann als Grund die Stückigkeit der Schlacke benannt werden, wodurch das Kühlwasser diese nicht vollständig durchdringt. In einer späteren Aufbereitung werden so neue Oberflächen gebildet, welche eine signifikant größere Oberfläche darstellen als die der Ausgangskorngröße.



Bedingt durch die genannte Sandbehandlung zum Entschäumen, besitzt die untersuchte Elektroofenschlacke eines der partizipierenden Stahlwerke eine untypisch niedrige Basizität $<1,2$. Die Idee bestand darin, dies zu nutzen und durch eine rasche Abkühlung mittels



Wassergranulation ein ähnliches Produkt zu erzeugen, wie den heutigen Hüttensand, welcher in der Zementindustrie eingesetzt wird. Mit dem mobilen Wassergranulations-equipment wurden so Versuche im Werk durchgeführt, sodass nach den ersten, besonders guten Ergebnissen,

weitere Versuche geplant wurden. So konnten im Rahmen des Projekts etwa 2 Tonnen an Schlacke händisch granuliert werden. Für den Einsatz von Wasser als Kühlmittel wurden betriebliche Szenarien zur Kreislaufführung und Kühlung sowie zum Bedarf einer Kühlwasserbehandlung erarbeitet. Vergleichbar zur Behandlung des in Schlackenbeeten eingesetzten Kühlwassers auf Basis des entwickelten Adsorptionsverfahrens, kann dieses Verfahren bei Bedarf auch im Rahmen der Wassergranulation eingesetzt werden. Trotz der noch hohen Eisenoxidgehalte der Schlacke, da die Schlacke neben der Entschäumung nicht weiter konditioniert wurde, konnten nach Aufmahlen des EOS Granulats und Herstellen von Mörtelprismen (50/50 mit CEM I 42,5 R) hohe Mörteldruckfestigkeiten beobachtet werden, welche im Bereich üblicher westeuropäischer Hüttensande liegen.

Da ein Hüttensand aus EOS kein bisher bekanntes Produkt ist, wurden zahlreiche Umweltuntersuchungen am Ausgangsmaterial sowie an weiteren Mörtel- und Betonprüfkörpern durchgeführt. Dabei wurde die Einhaltung aller Eluat-Grenzwerte bestätigt, sowohl im Trogverfahren als auch im Schüttelverfahren. Dies betrifft selbst die Anforderungswerte für trinkwasserberührte Systeme. Lediglich der Anforderungswert von Chrom im Feststoff des Ausgangsmaterials EOS wurde prozessbedingt deutlich überschritten.

Die sehr positiven Ergebnisse zu diesen Untersuchungen führten dazu, dass weitere Untersuchungen in diese Richtung geplant sind, um so einen weiteren Stoff der Zementindustrie anbieten zu können, welche einen sehr großen Bedarf hat.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 20635 N der Forschungsvereinigung FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V. 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.