

Report.

Wissenschaftsprojekte des FEhS-Instituts 2022

ISSN 2701-6684 (print) | 2701-6706 (online) | 29. Jahrgang

- 3** Simulation der Hüttensandmahlung
> Dr.-Ing. A. Ehrenberg; Dr. rer. nat. C. Bierwisch
- 20** Aufkommen und Verbleib von Stäuben, Schlämmen und Walzzunder in der Eisen- und Stahlindustrie – Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Staubumfrage 2020
> Dr. rer. nat. L. Gronen
- 27** Nachhaltige Produktion und Nutzung von Elektroofenschlacken aus dem Stahlherstellungsprozess durch metallurgische und aufbereitungstechnische Maßnahmen
> D. Algermissen, M.Sc.; Dr.-Ing. M. Kozariszczyk; Dipl.-Ing. G. Stubbe; Dr.-Ing. D. Mudersbach; S. Schüler, B.Eng.
- 40** Neuartiges Stabilisierungsverfahren zum Heißtransport von Pfanofenschlacke in den Elektrolichtbogenofen zur Rückgewinnung von Kalkträgern sowie Wärme
> A. Morillon, PhD; D. Algermissen, M.Sc.; Dr.-Ing. D. Mudersbach; S. Schüler, B.Eng.
- 49** Erste Ergebnisse aus dem RePhoR-Verbundprojekt R-Rhenania
> Dr. sc. agr. H.-P. König; Dr. U. Arnold; PD Dr. J. Burkhardt; K. Leers
- 53** Daten zur Produktion und Nutzung von Eisenhüttenschlacken im Jahr 2021
> Dr.-Ing. Th. Merkel

SIMULATION DER HÜTTENSANDMAHLUNG

Dr.-Ing. A. Ehrenberg

(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Dr. rer. nat. C. Bierwisch

(Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM), Freiburg

EINLEITUNG

Das Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM in Freiburg und das FEhS-Institut bearbeiteten vom 01.11.2018 bis zum 31.07.2021 das AiF-Forschungsvorhaben Nr. 20187 „Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Abhängigkeit der Mahlbarkeit von Hüttensand von dessen Eigenschaften“ [1]. Ziel des Forschungsvorhabens war es, für das Zerkleinerungsverhalten von Hüttensand (Bruchverhalten und Partikelerzeugung) ein numerisches Simulationsmodell auf Basis der Fragmentierung voneinander trennbarer Grundelemente zu entwickeln. Hintergrund dieses Ziels war der relativ hohe Mahlenergiebedarf des glasigen Hüttensands im Vergleich zu anderen, meist kristallin vorliegenden Zementbestandteilen und dessen mögliche Verminderung. Das FEhS-Institut betreute überwiegend die chemische, physikalische und mahltechnische Charakterisierung der Hüttensande und deren

3D-Computertomographieanalyse bei der TPW Prüfzentrum GmbH in Neuss. Das IWM übernahm die Simulationsrechnungen sowohl für theoretische Modellkörner definierter Geometrie als auch für aus der 3D-CT entnommene Modelle realer Hüttensandkörner.

CHARAKTERISIERUNG DER HÜTTENSANDE

Im Projekt wurden 17 industriell erzeugte Hüttensande chemisch und physikalisch charakterisiert. Bei der Auswahl wurde darauf geachtet, dass insbesondere bzgl. der Kornporosität eine weite Spanne abgedeckt wurde. Ganz überwiegend wurden neue Hüttensandproben aus aktueller Produktion beschafft. Aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften wurden ergänzend drei ältere Hüttensande (HS O, P, R) aus dem Bestand der „Hüttensand-Datei“ des FEhS-Instituts einbezogen. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Hüttensandeigenschaften, die erwartungsgemäß in einem weiten

HS	(C+M)/S	Glas	Schütt- dichte	Roh- dichte	Rein- dichte	Porosität (ber.)	Vickers- härte
	–	Vol.-%	g/cm ³			Vol.-%	HV _{0,1}
A	1,33	99,9	1,302	2,87	2,913	1,5	601
B	1,34	99,7	1,300	2,87	2,915	1,5	603
C	1,26	99,9	1,108	2,82	2,913	3,2	587
D	1,30	96,6	1,074	2,77	2,944	5,9	588
E	1,23	99,8	1,289	2,82	2,905	2,9	596
F	1,35	99,9	1,142	2,69	2,927	8,1	600
G	1,31	99,9	1,129	2,79	2,920	4,5	603
H	1,30	100,0	1,180	2,75	2,907	5,4	599
I	1,23	100,0	1,033	2,67	2,917	8,5	604
J	1,27	99,8	1,158	2,72	2,904	6,3	595
K	1,36	99,8	1,100	2,72	2,915	6,7	596
L	1,32	99,8	1,125	2,77	2,903	4,6	593
M	1,13	99,9	1,297	2,85	2,894	1,5	610
N	1,18	98,2	1,096	2,58	2,910	11,3	599
O	1,44	100,0	1,199	2,65	2,885	8,1	628
P	1,32	94,5	1,197	2,64	2,889	8,6	616
R	1,31	82,1	0,735	2,02	2,937	31,2	591

Tabelle 1: Eigenschaften der industriell erzeugten Hüttensande

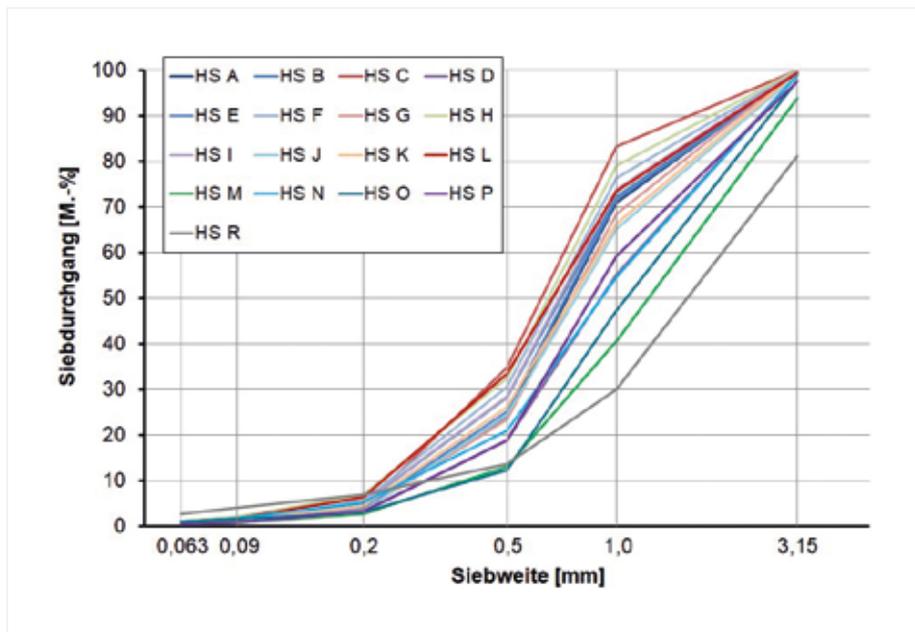


Bild 1: Sieblinien der industriell erzeugten Hüttensande

Bereich variierten. Dies gilt jedoch nicht für den durchlichtmikroskopisch bestimmten Glasgehalt, der für die meisten Hüttensande deutlich über 90 Vol.-% lag.

Die Sieblinien der Hüttensande sind in Bild 1 dargestellt. Sie variierten in Abhängigkeit von den Granulationsbedingungen sowie der Viskosität der flüssigen Hoch-

ofenschlacke, insbesondere bei den Anteilen < 1,0 und < 0,5 mm.

Die beim IWM durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen

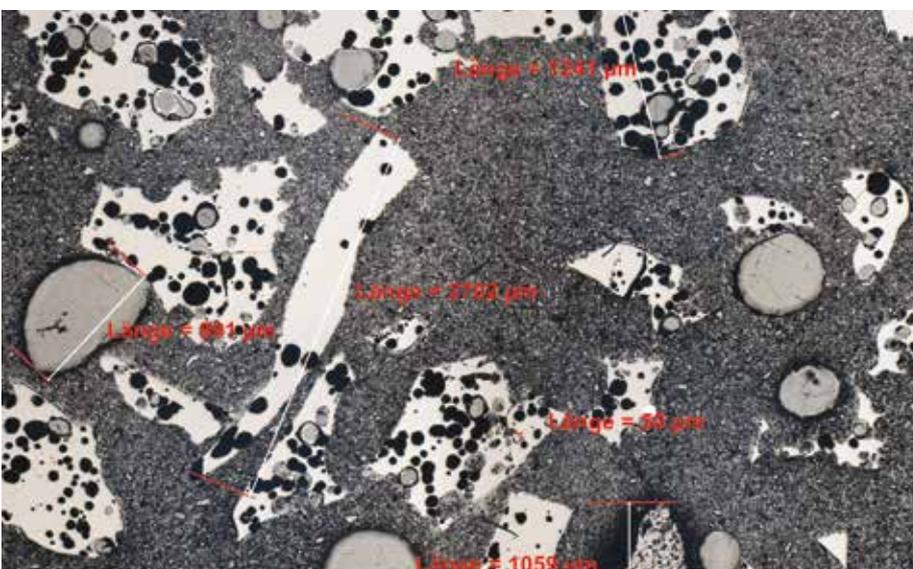
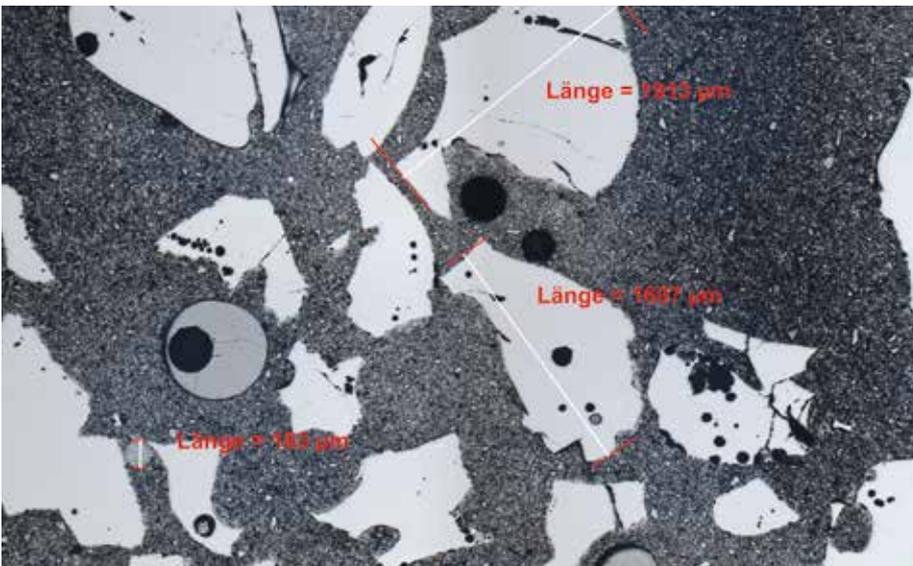
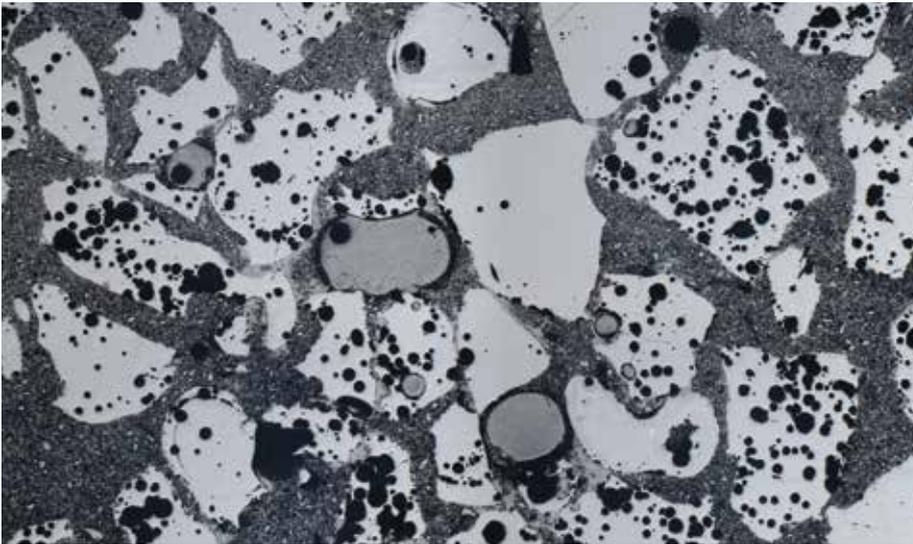


Bild 2: REM-Aufnahmen der Hüttensande J (oben), M (mittig), N (unten)

Analysen erfolgten meist an polierten Schliffen der Hüttensandkörner. Man konnte erkennen, dass in vielen Körnern Anrisse vorhanden waren, deren Herkunft ungeklärt ist. Es ist aus bruchmechanischer Sicht sehr wahrscheinlich, dass die Risse einen Einfluss auf die Mahlbarkeit der Sande haben. Außerdem waren sehr kleine metallische Tröpfchen, d. h. in der Schlacke eingeschlossenes Roh-eisen, erkennbar. Derartige Einschlüsse wurden später bei den rechnerisch erzeugten Modellkörnern berücksichtigt. Darüber hinaus bestätigen die Bilder die unterschiedliche Porosität der Hüttensande. Dies zeigt z. B. der Vergleich der drei Hüttensande J, M und N (Bild 2).

Die Porengröße kann den REM-Aufnahmen zufolge auch im niedrigen Bereich $< 50 \mu\text{m}$ liegen, d. h. im Bereich von Zementpartikeln. An dieser Stelle soll bereits darauf hingewiesen werden, dass die Aufnahmen einerseits gut mit den 3D-CT-Analysen korrelieren (s. u.). Andererseits belegen sie, dass die über das Verhältnis von Roh- und Reindichte berechnete Gesamtporosität der Hüttensandkörner (vgl. Tabelle 4) offensichtlich nicht zwingend zur Charakterisierung geeignet ist. Beispielsweise weist Bild 2 für Hüttensand J sehr poröse Körner nach, wohingegen die berechnete Gesamtporosität nur einen mittleren Wert von 6,3 Vol.-% betrug.

MAHLBARKEITSTEST NACH ZEISEL

Die Mahlbarkeit wurde mittels Zeiseltest [2] sowohl an der Kornfraktion 0,5–1,0 mm als auch an der Originalkörnung durchgeführt. Die Drehzahl betrug 200/min, die

HS	2.000 cm ² /g		4.000 cm ² /g		6.000 cm ² /g	
	0,5–1,0 mm	OK	0,5–1,0 mm	OK	0,5–1,0 mm	OK
	kWh/t					
A	36	34	77	78	166	176
B	40	39	81	84	165	182
C	38	35	81	80	173	183
D	35	35	79	82	178	191
E	36	36	78	79	167	177
F	34	34	75	79	168	183
G	36	36	78	78	171	171
H	36	35	82	80	187	179
I	33	35	75	77	167	179
J	33	34	73	73	164	160
K	36	33	79	75	171	172
L	38	37	80	79	166	169
M	35	35	76	76	167	168
N	31	32	72	75	166	175
O	34	–	73	–	156	–
P	26	23	72	68	203	204
R	27	36	62	76	141	160

Tabelle 2: Mahlenergiebedarf für drei ausgewählte spezifische Oberflächen nach Blaine (Fraktion 0,5–1,0 mm und Originalkörnung)

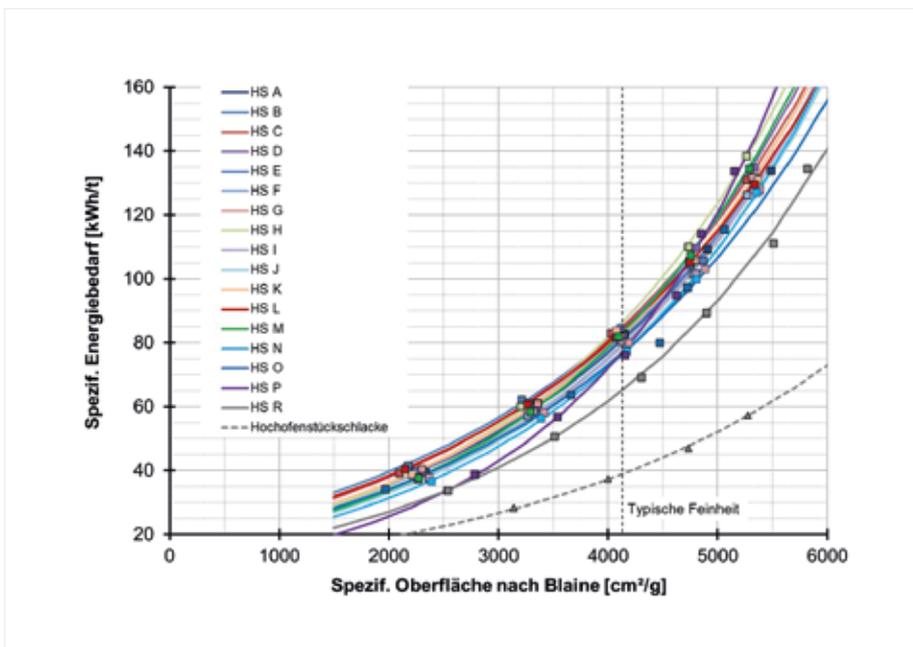


Bild 3: Mahlenergiebedarf in Abhängigkeit von der erzielten spezifischen Oberfläche nach Blaine (Fraktion 0,5–1,0 mm)

Stempelaufast 20 kg und die Gesamt-Mahldauer im Regelfall 33 min. Am Ende des Tests wurde die Korngrößenverteilung des Hütten-sandmehls mittels Lasergranulo-

metrie bestimmt, um die Plausi-bilität der zuvor stufenweise ermittelten Blaine-Werte im Hin-blick auf ihre Aussagekraft hin-sichtlich der erreichten Feinheiten

zu verifizieren. Bild 3 zeigt für die Kornfraktion 0,5–1,0 mm den spe-zifischen Mahlenergiebedarf der Hütten-sande in Abhängigkeit von der erzielten spezifischen Oberfläche nach Blaine.

In Tabelle 2 ist der Mahlenergiebe-darf für drei ausgewählte spezifi-sche Oberflächen zusammenge-stellt, der auf Basis der Messwerte mittels Regressionsrech-nung bestimmt wurde. Generell muss bei der Bewertung des im Laborver-such ermittelten Mahlenergiebe-darfs bedacht werden, dass die absoluten Werte nicht den niedri-geren Werten industrieller An-lagen entsprechen, da der Versuchsauf-bau lediglich eine geschlossene Kugelmühle simuliert.

Für Hütten-sande, die im Regelfall < 3 mm vorliegen (vgl. Bild 1), können signifikante Unterschiede zwischen den Messwerten auftre-ten, die an der ausgesiebten Frak-

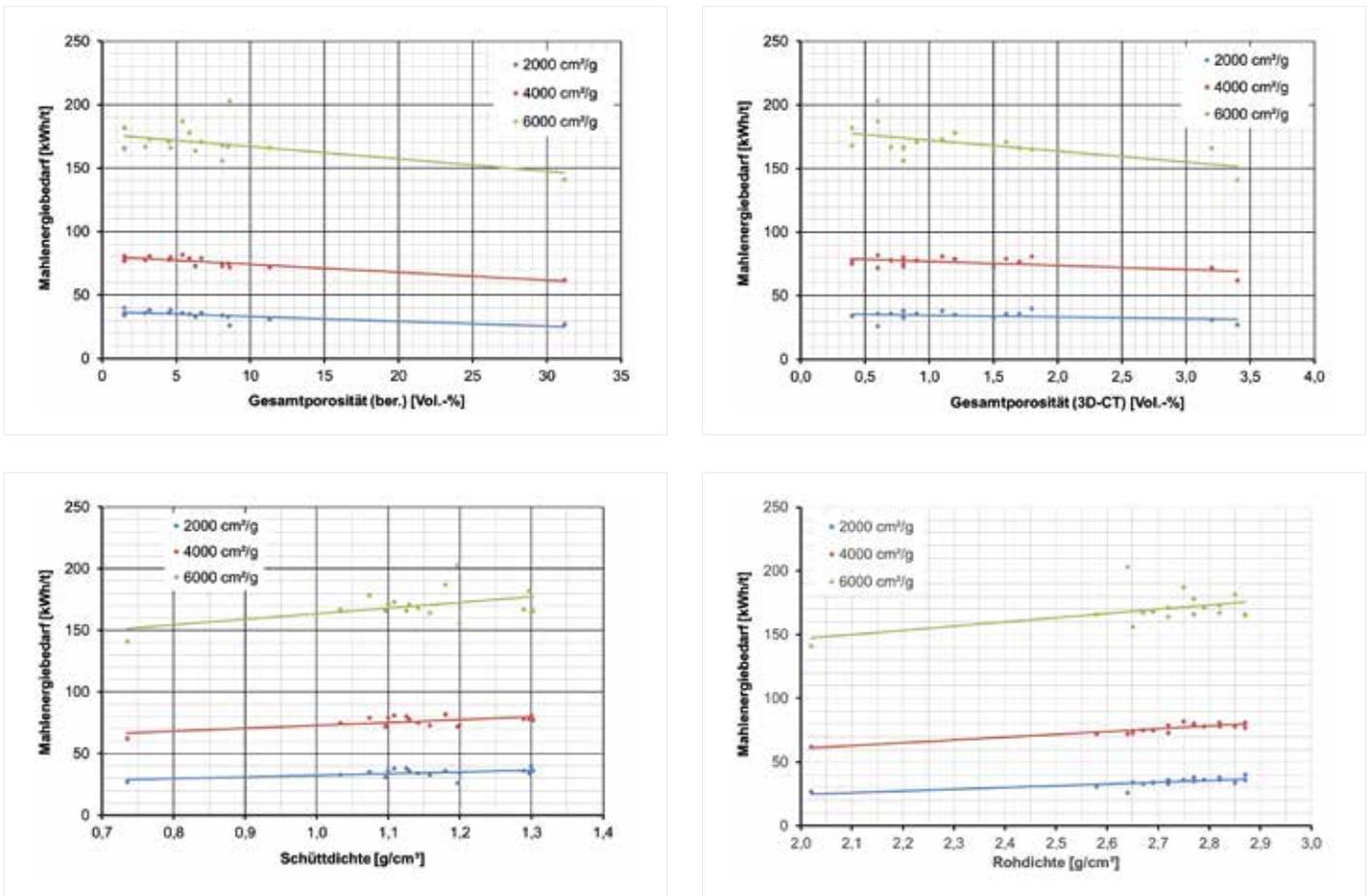


Bild 4: Abhängigkeit des Mahlenergiebedarfs von physikalischen Hüttensandeigenschaften (Fraktion 0,5–1,0 mm)

tion 0,5–1,0 mm bzw. an der Originalkörnung ermittelt wurden, auch wenn der grundsätzliche Trend der Messwerte vergleichbar ist. Besonders deutlich wird das beim Hüttensand R. Die Ursachen für die beobachteten Unterschiede dürften einerseits in den unterschiedlichen Sieblinien der Hüttensande liegen (Bild 1) und andererseits bei solchen Hüttensanden, die größere kristalline Anteile aufweisen, in einer unterschiedlichen Verteilung dieser Anteile in den Fraktionen. Kristalline Anteile liegen meist in den etwas langsamer gekühlten größeren Partikeln vor und zeigen einen geringeren Mahlenergiebedarf als das weitestgehend homogen vorliegende Hüttensandglas. So erkennt man in Bild 3 deutlich, dass die weitestgehend glasigen Hüttensande zur Einstellung einer gleichen spezifischen Oberfläche einen deutlich höheren Mahlenergiebedarf aufwiesen als eine zum Vergleich ebenfalls analysierte vollständig kristalline Hochofenschlacke.

Im Bereich unterer Feinheit $< 2.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ist mit 26–40 kWh/t (Fraktion 0,5–1,0 mm) bzw. 23–39 kWh/t

(Originalkörnung) eine höhere Spreizung der Messwerte erkennbar als bei einer spezifischen Oberfläche von rd. $4.200 \text{ cm}^2/\text{g}$, wie sie für hüttensandhaltige Zemente typisch ist. Obwohl sich die Kornporosität der Hüttensande signifikant unterschied (vgl. Tabelle 1), variierte der Mahlenergiebedarf bei $4.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nur zwischen 62 kWh/t und 82 kWh/t (Fraktion 0,5–1,0 mm) bzw. 68–84 kWh/t (Originalkörnung). Nimmt man den niedrigsten Wert (Hüttensand R) aus der Grundgesamtheit heraus, dann reduziert sich die Spannweite auf 72–82 kWh/t (Fraktion 0,5–1,0 mm) bzw. 73–84 kWh/t (Originalkörnung). Die große Variation bei $6.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ist primär dem mit steigender Feinheit exponentiellen Verlauf des Mahlenergiebedarfs zuzuschreiben, der bei nur kleinen, in der Bestimmung aber ggf. fehlerbehafteten Feinheitsveränderungen zu einer hohen Veränderung des Energiebedarfs führt.

Auffällig bei der Untersuchung der Fraktion 0,5–1,0 mm ist der generell niedrigere Mahlenergiebedarf für Hüttensand R, der eine extrem hohe Kornporosität

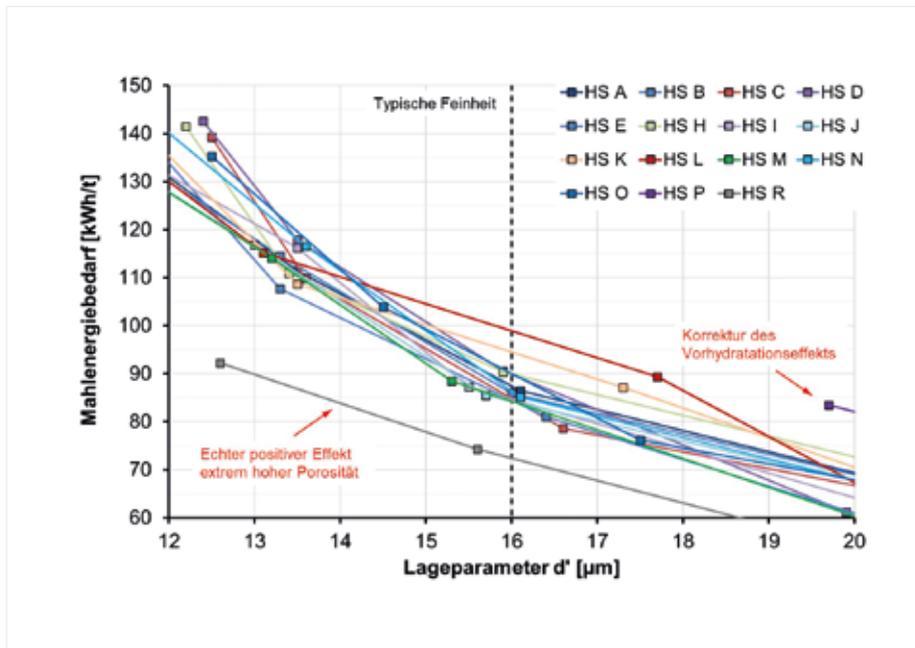


Bild 5: Exponentieller Anstieg des Mahlenergiebedarfs mit ansteigender Hüttensandfeinheit, ausgedrückt durch den Lageparameter d' (Originalkörnung)

aufwies. Allerdings hatte er mit 82 Vol.-% auch einen geringeren Glasgehalt als die anderen Hüttensande, was sich wiederum vorteilhaft auf den Mahlenergiebedarf auswirkt. Bei der Prüfung der Originalkörnung hingegen war kein mahlenergetischer Vorteil für den Hüttensand R erkennbar.

Der im unteren Feinheitsbereich geringere Mahlenergiebedarf des Hüttensands P ist nicht auf eine erhöhte Kornporosität oder einen geringeren Glasgehalt zurückzuführen, sondern wird lediglich aufgrund der alterungsbedingt veränderten Kornoberflächen suggeriert [3].

MAHLENERGIEBEDARF UND KORNPOROSITÄT

Setzt man die in Tabelle 2 aufgeführten Werte in Beziehung zu den in Tabelle 1 aufgeführten Werten für die physikalischen Eigenschaften, so ergeben sich die bekannten (schwachen) Trends eines ge-

ringeren Mahlenergiebedarfs mit höherer Gesamtporosität bzw. mit niedrigerer Schütt- und Rohdichte des Hüttensands (Bild 4). Der Zusammenhang ist bei den Messungen an den Originalkörnungen jedoch de facto nicht mehr erkennbar, da sich bei diesen offensichtlich der Einfluss der sehr unterschiedlichen Sieblinien überlagert. Der Trend gilt insbesondere für die spezifischen Oberflächen in Höhe von 2.000 cm²/g und 4.000 cm²/g. Für 6.000 cm²/g ist der tendenzielle Zusammenhang zwar noch erkennbar, aber eigentlich nur für den Bereich sehr hoher Kornporosität. Ursache hierfür ist, dass bereits am Ende der Zeiseltests (oft bei rd. 5.400 cm²/g nach Blaine) ein Lageparameter d' in der RRSB-Korngrößenverteilung von rd. 13 µm und ein d_{50} -Wert von rd. 9 µm ermittelt werden und alle Partikel < 90 µm vorliegen. Demnach könnten bei noch höherer Feinheit nur Poren mit einem kleineren Durchmesser einen Ein-

fluss auf den Mahlwiderstand nehmen. Betrachtet man aber die Verteilung der aus der 3D-CT ermittelten Porengrößenverteilungen (s. u.), so erkennt man, dass viele Poren größer sind und somit bereits vor Erreichen von 6.000 cm²/g aufgeschlossen werden.

MODIFIZIERTER ZEISELTEST

In Ergänzung zu dem klassischen Mahlbarkeitstest nach Zeisel wurde dieser Test für alle Hüttensande (Originalkörnung) auch in einer modifizierten Form durchgeführt, indem nicht nur der Blaine-Wert nach jeder Mahlstufe und zusätzlich die Korngrößenverteilung am Ende des Tests ermittelt wurden, sondern indem die Korngrößenverteilung des Hüttensandmehls nach jeder Mahlstufe bestimmt wurde. Aufgrund des damit verbundenen Masseverlusts der ohnehin nur rd. 30 g umfassenden Mahlgutprobe müssen dann für die nächste Mahlstufe zunächst die vorangegangenen Stufen mit einer neuen Probe wiederholt werden. Das macht diese Art von Mahlbarkeitstest sehr aufwendig! Der Vorteil liegt aber darin, dass je Mahlstufe nicht nur ein (ggf. irreführender) Blaine-Wert in cm²/g bestimmt wird, sondern eine Korngrößenverteilung mit den sie kennzeichnenden Lageparametern d' und d_{50} sowie dem Steigungsmaß n .

Man erkennt in Bild 5 erneut den exponentiellen Anstieg des Mahlenergiebedarfs mit ansteigender Feinheit, hier ausgedrückt durch den abnehmenden Lageparameter d' der RRSB-Korngrößenverteilung. Dass die Bestimmung der Korngrößenverteilung nach jeder Mahlstufe ein zwar sehr aufwendiger, jedoch sinnvoller Schritt ist,

HS	Fraktion	Vol.-%	Bruchkraft	S	Bruchdehnung	S
	mm		N		mm	
J	0,5–1,0	6,3	18,4	8,1	0,3	0,2
	2,0–3,15		34,5	12,4	1,3	0,6
M	0,5–1,0	1,5	31,3	13,3	0,2	0,1
	2,0–3,15		85,8	47,7	1,5	0,7
N	0,5–1,0	11,3	19,6	23,2	0,3	0,2
	2,0–3,15		54,5	36,0	0,9	0,4

Tabelle 3: Einzelkorn-Bruchkräfte bzw. -Dehnungen inkl. Standardabweichung S

wird insbesondere am Hüttensand P deutlich. Während er bei der konventionellen Mahlung im Zeiseltest als eher leichter mahlbar erschien (Bild 3), reiht er sich in Bild 5 in die Bandbreite der anderen Hüttensande ein. Hier bestätigt sich der in früheren Untersuchungen nachgewiesene Effekt, dass länger restfeucht gelagerte Hüttensande, die man am erhöhten Gehalt an chemisch gebundenem H₂O und ggf. auch CO₂ erkennt, bei ansonsten gleichen Randbedingungen (Glasgehalt, Porosität) lediglich scheinbar leichter mahlbar sind, da die Blaine-Werte der Mehle aufgrund der Vorhydratationsprodukte künstlich erhöht sind. Der Hüttensand R hingegen war aufgrund der sehr hohen Porosität auch im modifizierten Zeiseltest deutlich leichter mahlbar. Während es in Bild 3 so aussieht, als hätten die meisten Hüttensande einen sehr ähnlichen Mahlenergiebedarf, so zeigt Bild 5, dass es im Bereich der typischen Zementfeinheit durchaus eine große Spannweite von 70–100 kWh/t gab.

EINZELKORN-BRUCHKRÄFTE

Zur Verifizierung der Bruchkräfte, die sich in den Simulationsrechnungen (s. u.) für einzelne Körner ergaben, wurden durch die ZwickRoell GmbH & Co. KG in Ulm für drei Hüttensande unterschiedlicher Porosität die Einzelkorn-Bruchkräfte ermittelt. Hierzu wurden für die Hüttensande J, M und N aus den Fraktionen 0,5–1,0 mm und 2,0–3,15 mm jeweils zehn Körner separiert und einzeln bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min geprüft. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Zu beachten ist, dass die Standardabweichung der Messungen sehr groß ist. Dies ist auf die begrenzte Zahl an geprüften Hüttensandkörnern bei gleichzeitiger hoher Streubreite der Kornporosität bei jedem Hüttensand zurückzuführen (vgl.

Bild 2). Es ist auffällig, dass bei allen drei Hüttensanden die kleineren Körner deutlich geringere Bruchkräfte erforderten als die größeren Körner. Die Werte liegen deutlich über denjenigen, die sich theoretisch aus den Simulationsrechnungen ergaben.

3D-COMPUTERTOMOGRAPHIE

Bei der 3D-CT rotiert ein Probehälter mit einer Probe zwischen einer kurzwelligen, energiereichen Strahlenquelle (Röntgenquelle) und einem Flächendetektor. Der Flächendetektor erfasst die durch die Dichte des Probekörpers unterschiedlich abgeschwächte Intensität der Strahlung in Einzelbildern. Diese werden rechnerisch zu einem dreidimensionalen Gefüge rekonstruiert. Über einen mathematischen Algorithmus lässt sich jeder einzelne Defekt (Poren, Risse) in Größe und Lage erfassen, so dass z. B. eine Porengrößenverteilung ermittelt werden kann. Die Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der 3D-CT zur Werkstoff- bzw. Baustoffanalyse werden z. B. in [4–9] beschrieben. Die Auflösung, bis zu welcher Größe z. B. Poren erfasst werden können, ergibt sich aus dem Abstand des Probekörpers zur Strahlenquelle und aus der Größe des Probekörpers sowie des Flächendetektors. In der Regel erhöht sich mit steigender Auflösung die Prüfdauer deutlich. Für das Forschungsvorhaben wurde ein Kompromiss zwischen max. Auflösung und kurzer Prüfdauer angestrebt.

Die Analysen wurden von der TPW Prüfzentrum GmbH in Neuss durchgeführt. Als Resultat erhielt man ein frei bewegliches 3D-Modell der Hüttensandstruktur sowie die Messdaten, die z. B. die Berechnung der Porengrößenverteilungen ermöglichen. Für die Analysen wurde ein Phoenix „Nanotom® M“ von

HS	Anzahl Körner	Gesamtes Kornvol.	Ø Korn-sphärizität**	Gesamt-porosität*	Ø Poren-sphärizität*
1	5.732	861	0,32	1,7	0,63
2	3.138	814	0,35	1,8	0,63
3	6.216	763	0,37	1,1	0,63
4	9.765	768	0,34	1,2	0,64
5	6.768	784	0,37	0,7	0,65
6	19.981	740	0,24	0,4	0,63
7	5.109	775	0,33	0,9	0,63
8	10.955	811	0,29	0,6	0,62
9	25.749	730	0,27	0,8	0,62
10	4.025	865	0,36	1,5	0,63
11	3.435	737	0,31	1,6	0,64
12	5.007	821	0,33	0,8	0,61
13	564	863	0,42	0,4	0,63
14	2.807	801	0,32	3,2	0,63
15	4.868	810	0,34	0,8	0,63
16	26.825	741	0,31	0,6	0,62

Tabelle 4: Ergebnisse der 3D-CT-Analysen an Hüttensandschüttungen (gewichtet mit der Anzahl der Partikel; * nur Poren ≤ 0,4 mm; ** nur Partikel ≥ 0,4 mm)



Bild 6: Messeinrichtung für die 3D-CT (Nanotom® M: 180-kV-Röntgenquelle; 360°-Drehung)

Waygate Technologies mit einer 180-kV-Röntgenquelle und einem digitalen GE DXR Detektor (3.072 x 2.400 Pixel) genutzt. Details können prinzipiell bis zu 200 nm aufgelöst werden. Die minimale Voxelgröße (3-dimensionaler Netzpunkt) ist < 300 nm. Bild 6 zeigt die Messeinrichtung.

In früheren Tastversuchen waren einzelne Hüttensandkörner analysiert worden. Dieses Vorgehen erlaubte zwar eine hohe Bildauflösung, war jedoch mit einer geringen statistischen Aussagekraft behaftet. Für das Projekt wurden daher Kunststoffküvetten (Ø 12,7 mm, Höhe 27,6 mm) verwendet, in die eine Schüttung der Hüttensandproben eingebracht wurde. Um die Bildauflösung zu maximieren, wurde das Detektorfenster auf die Breite der Küvette eingestellt, so dass Küvettenabschnitte oberhalb und un-

terhalb des Fensters nicht erfasst wurden. Das analysierte Küvettenvolumen betrug 1.650 mm³. Der Küvettenabschnitt enthielt, je nach Sieblinie der Hüttensande, zwischen 112 (relativ grober HS R) und 26.825 (HS P) Partikel. Aus den Dimensionen von Küvette, Detektorfenster und Abstand lässt sich ableiten, dass mit dem gewählten Versuchsaufbau Poren < 15 µm nicht erfasst werden konnten. REM-Aufnahmen belegen jedoch, dass Hüttensandkörner sehr wohl Poren < 15 µm enthalten können.

Die Visualisierung der Ergebnisse erfolgte mittels der kostenfreien Viewer-Software „myVGL“ des Herstellers Volume Graphics, dessen Software „VGSTUDIO MAX“ bei den Analysen Verwendung fand. Dabei kam ein Modell zur Schaumstrukturanalyse zum Einsatz. Die Datensätze je Hüttensandschüttung, die mittels

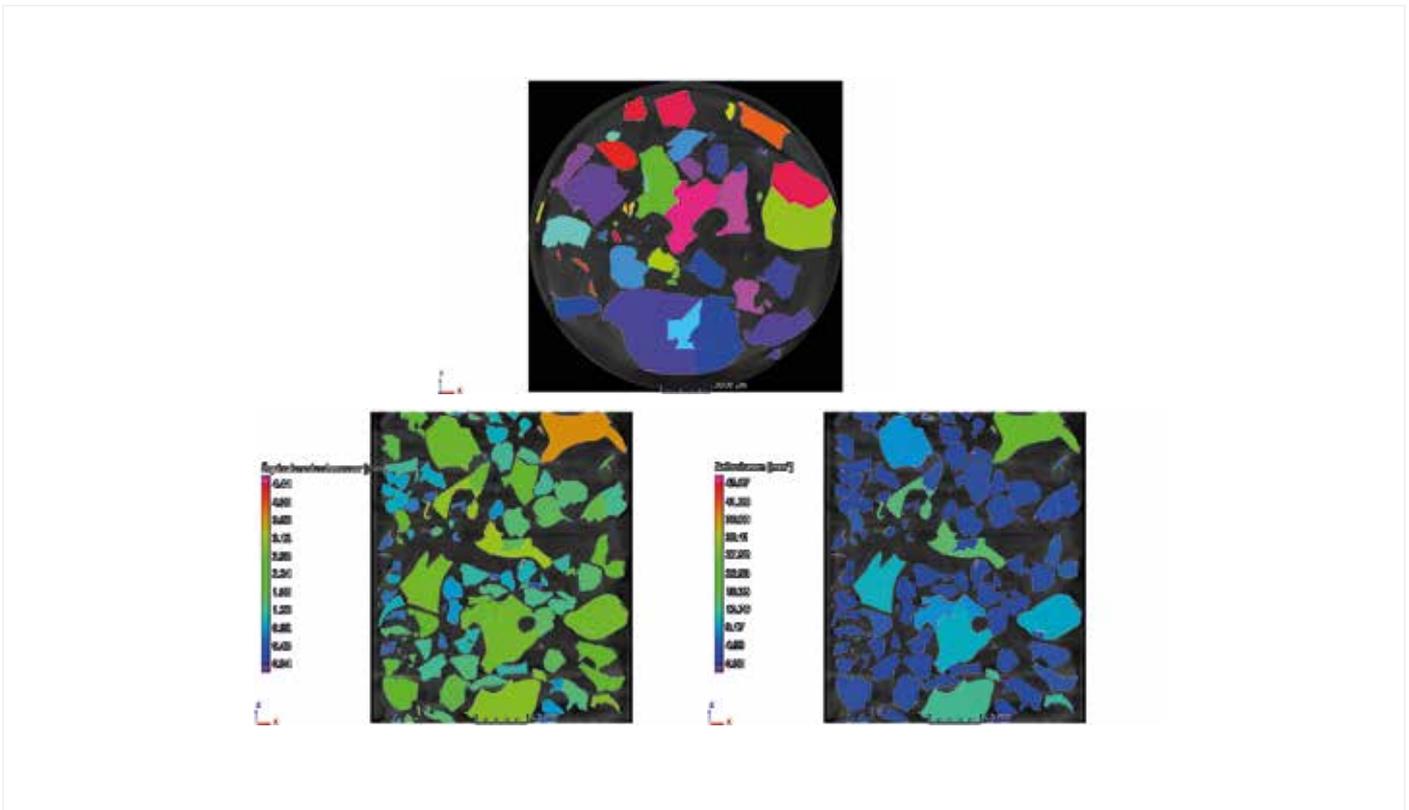


Bild 7: 3D-CT-Analyse des Hüttensands M (Farben kennzeichnen einzelne Partikel, oben, oder gruppieren Durchmesser, links, bzw. Volumen, rechts)

„myVGL“ ausgelesen werden mussten, waren sehr speicherintensiv (rd. 15 GB) und stellten erhöhte Anforderungen insbesondere an die Arbeitsspeicherkapazität. Zur Verdeutlichung soll darauf hingewiesen werden, dass z. B. für Hüttensand A die Angaben (Position, Volumen, Oberfläche, Sphärizität, Kompaktheit, Projektionsflächen ...) zu 5.732 einzelnen Körnern sowie 99.825 einzelnen Poren hinterlegt wurden. Für den deutlich größeren Hüttensand R waren es Angaben zwar zu nur 112 Körnern, aber aufgrund von deren hoher Porosität zu 85.060 Poren!

In Tabelle 4 sind einige der aus den 3D-CT-Aufnahmen abgeleiteten Kenngrößen zusammengestellt. Dass die splittrige Hüttensandkornform weit von der einer Kugel entfernt ist, ist naheliegend

und führt zu geringen Werten der Sphärizität (= Verhältnis der Oberflächen einer Kugel und eines Partikels mit gleichem Volumen), wohingegen die Poren erwartungsgemäß deutlich kugeliger ausgeprägt sind. Es fällt auf, dass die Werte für berechnete (Tabelle 1) und aus der 3D-CT abgeleitete Gesamtporositäten (Tabelle 4) sehr verschieden sind, wobei die abgeleiteten Werte signifikant niedriger liegen als die aus den Dichten berechneten Werte ($P_{ges.} = (1 - \rho_{Roh} / \rho_{Rein}) \times 100 \text{ Vol.-%}$). Dabei gibt es keine klare Korrelation der Werte. Natürlich handelt es sich grundsätzlich um zwei sehr unterschiedliche Bestimmungsmethoden, deren Übereinstimmung im Ergebnis ohnehin häufig schwierig sicherzustellen ist. Man muss aber insbesondere auch berücksichtigen, dass bei den vorliegenden

3D-CT-Messungen Poren $< 15 \mu\text{m}$ nicht erfasst werden konnten.

Bild 7, Bild 8 und Bild 9 zeigen ausgewählte Darstellungen sowohl der Schüttungen als auch daraus isolierter Einzelkörner, die aus den mittels 3D-CT erzeugten Datensätzen für die verschiedenen Hüttensande generiert wurden. Unterschiedliche Farben können dabei entweder der Identifizierung einzelner Partikel oder der Zuweisung von Partikeln zu bestimmten Merkmalen (wie z. B. Korndurchmessern) dienen. Man erkennt insbesondere in den Querschnitten, dass einige Körner, die z. B. Risse aufwiesen, rechnerisch fälschlicherweise in mehrere Teilkörner zerlegt worden sind.

Die unterschiedlichen Sieblinien der Hüttensande sind deutlich er-

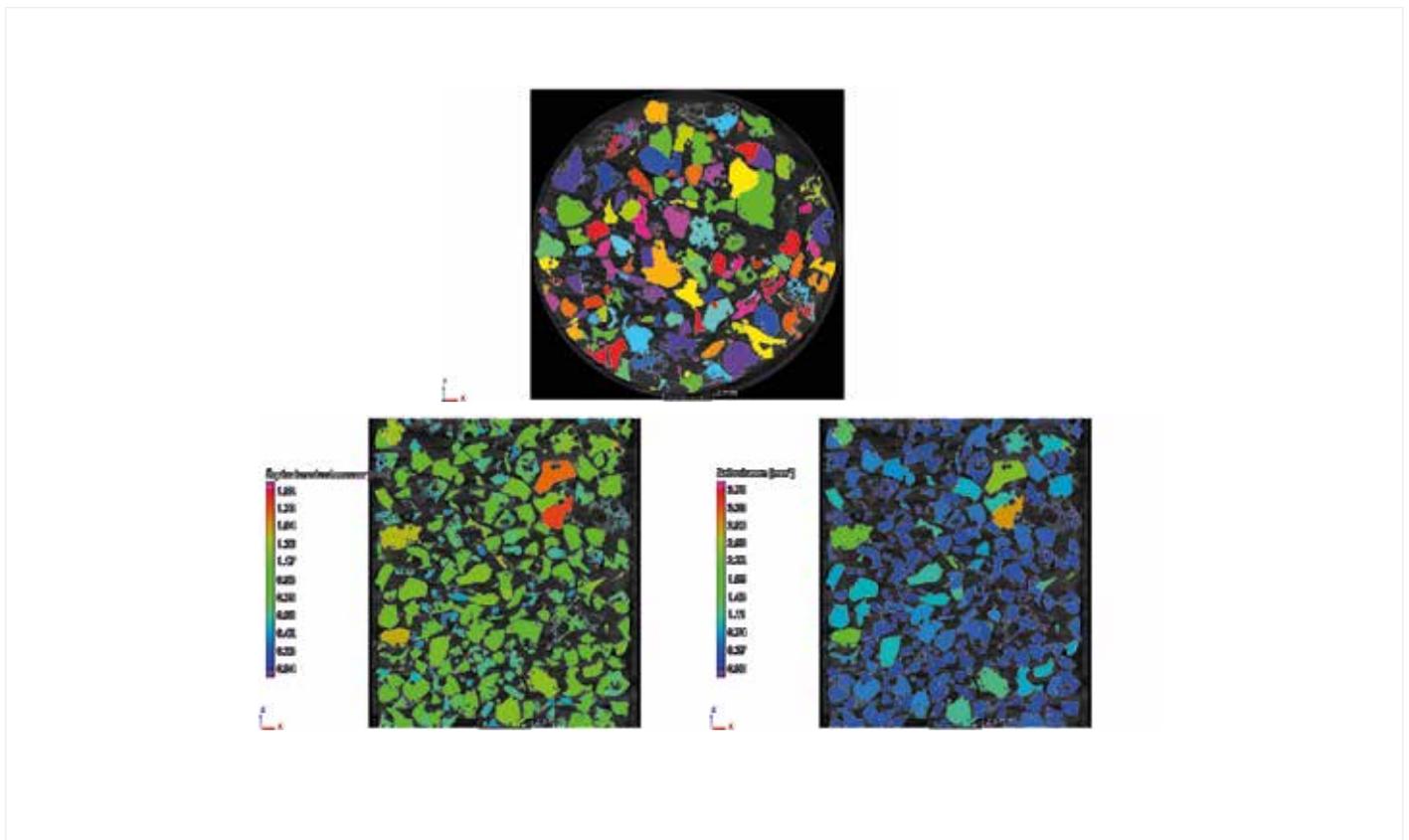


Bild 8: 3D-CT-Analyse des Hüttensands K (Farben kennzeichnen einzelne Partikel, oben, oder gruppieren Durchmesser, links, bzw. Volumen, rechts)

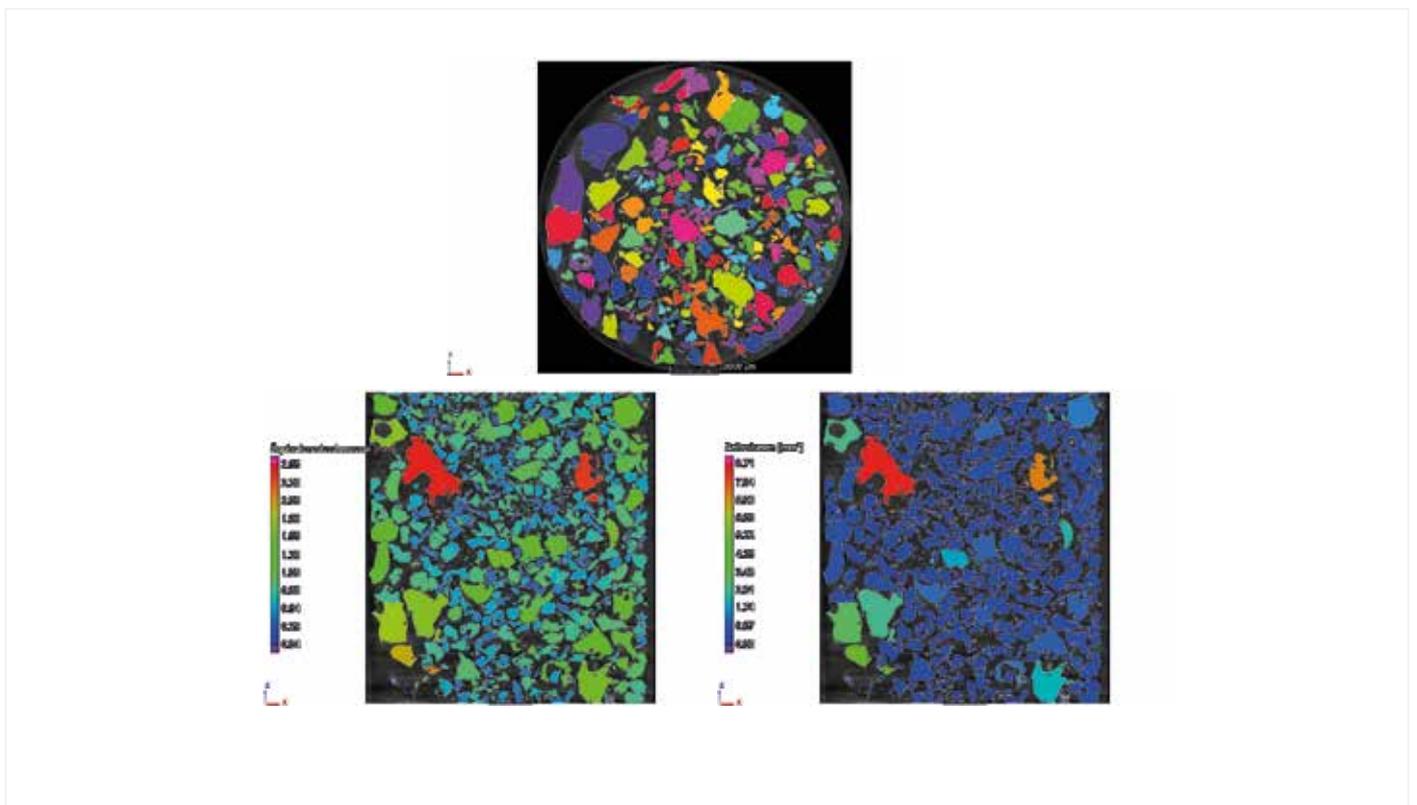


Bild 9: 3D-CT-Analyse des Hüttensands L (Farben kennzeichnen einzelne Partikel, oben, oder gruppieren Durchmesser, links, bzw. Volumen, rechts)

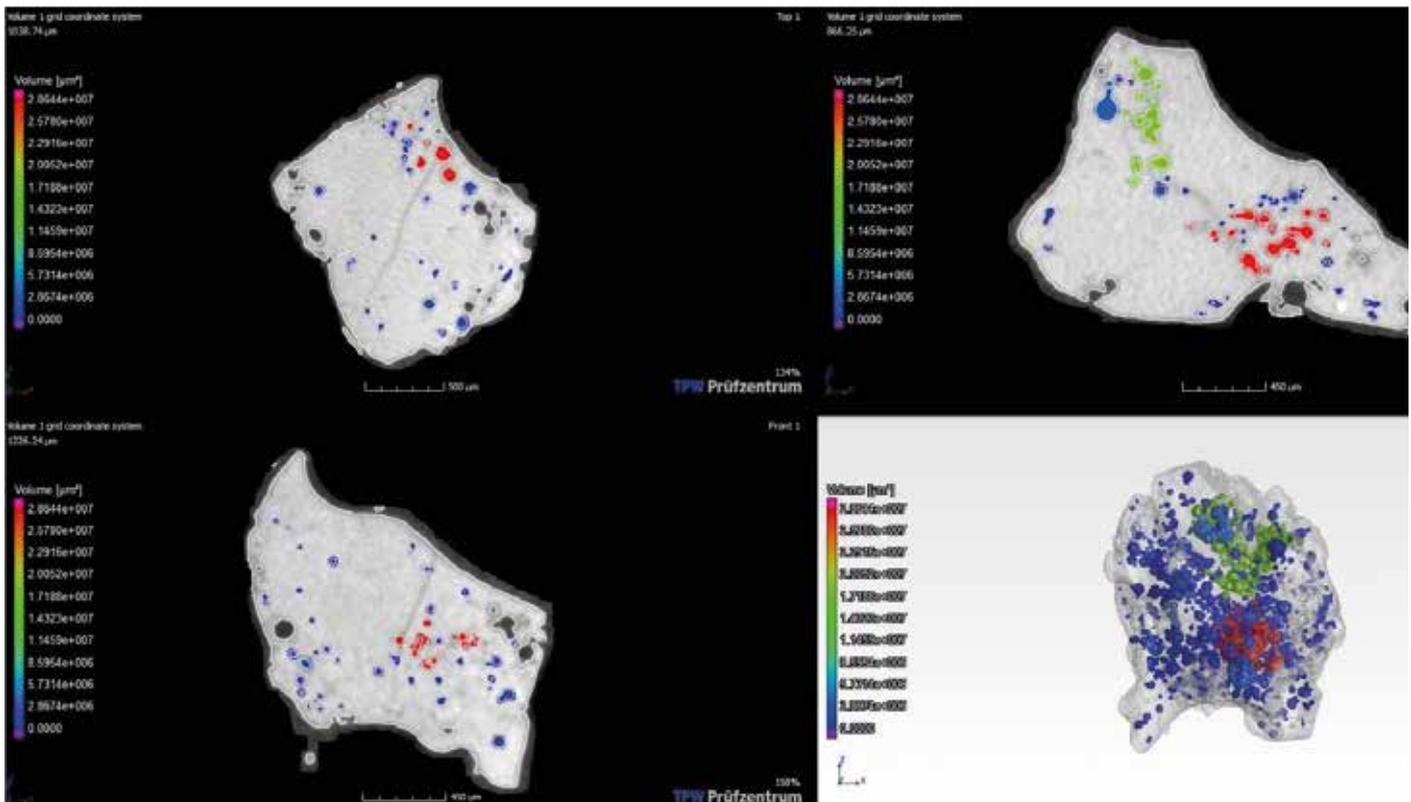


Bild 10: Korn 2 des Hüttensands J, für das eine STL-Datei erstellt wurde

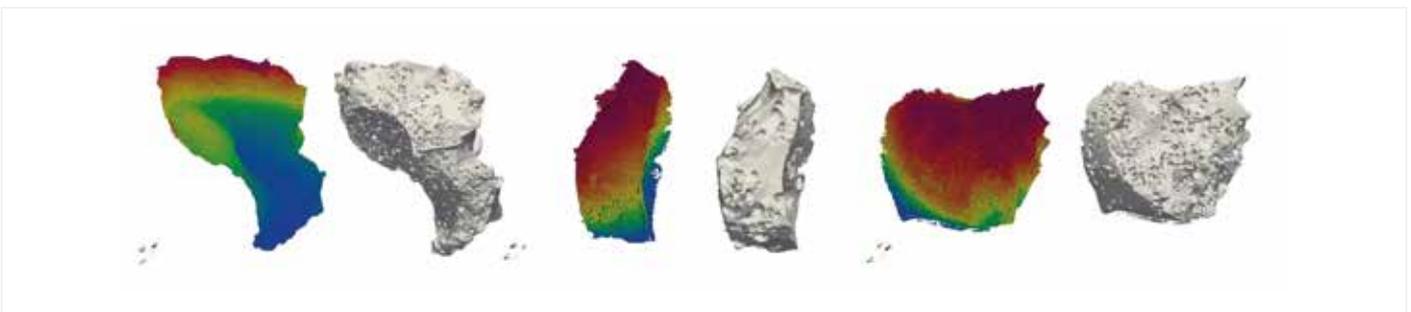


Bild 11: 3D-CT-Volumenkörper (grau) und Kornmodelle (farbig) für die numerische Simulation dreier realer Körner des Hüttensands N

kennbar, vgl. z. B. Bild 7 mit Bild 8 und Bild 9. Alle Hüttensande wiesen im Regelfall ein enges Kornband auf, wie an der geringen farblichen Spannweite erkennbar ist und was die Werte in Bild 1 bestätigt. Dies deutet auf eine sehr gleichmäßige Wirkung der Granulationsanlagen hin, auch wenn grundsätzlich ein gewisser Probenahmeeffekt nicht gänzlich auszuschließen ist. Bei den Hüttensanden K (Bild 8) und L (Bild 9) fällt auf, dass die Porosität und die durchschnittliche Größe der Körner unterschiedlich sind. Diese Hüttensande bzw. die zugehörigen Hochofenschlacken stammten aus zwei Hochofen des gleichen Stahlwerks und wiesen eine sehr ähnliche chemische

Zusammensetzung, d. h. bei gleicher Temperatur auch eine vergleichbare Viskosität, auf. Die Granulationsanlagen beider Hochofen hingegen unterscheiden sich im Anlagenkonzept, was sich in der unterschiedlichen Kornstruktur der Hüttensande bemerkbar macht.

Nachdem im ersten Schritt die Hüttensande charakterisiert worden waren, wurden in einem zweiten Schritt für Simulationsrechnungen am IWM aus den 3D-CT-Analysen für die vier Hüttensande J, M, N und R mit unterschiedlicher Porosität für jeweils drei Körner (klein, mittel, groß) STL-Dateien generiert. „STL“

HS	Korn	Länge x*	Länge y*	Länge z*	Porenfrees Volumen	Porenvolumen	Porosität	Korn-sphärität
		µm			10 ⁸ µm ³	10 ⁹ µm ³	Vol.-%	-
J	1	1.695	1.642	1.402	8,17	0,599	6,83	0,27
	2	1.702	2.415	2.040	20,0	1,161	5,48	0,37
	3	1.358	1.148	795	2,58	0,034	1,31	0,35
M	1	4.387	3.562	3.690	165	1,334	0,80	0,39
	2	2.302	2.512	1.995	48,8	0,0002	0,00	0,53
	3	2.752	2.467	2.700	49,3	0,044	0,09	0,43
N	1	2.677	2.300	3.262	52,4	4,450	7,83	0,38
	2	1.785	2.287	2.497	26,9	1,420	5,01	0,31
	3	1.357	1.687	877	6,14	0,520	7,82	0,36
R	1	4.582	5.276	5.757	187	3,450	1,81	-
	2	2.420	3.102	3.078	42,8	0,358	0,83	-
	3	2.456	2.926	2.832	49,8	0,519	1,03	-

* Bezogen auf einen Quader, der das Korn umschließt

Tabelle 5: Kenndaten der in STL-Dateien beschriebenen Hüttensandkörner

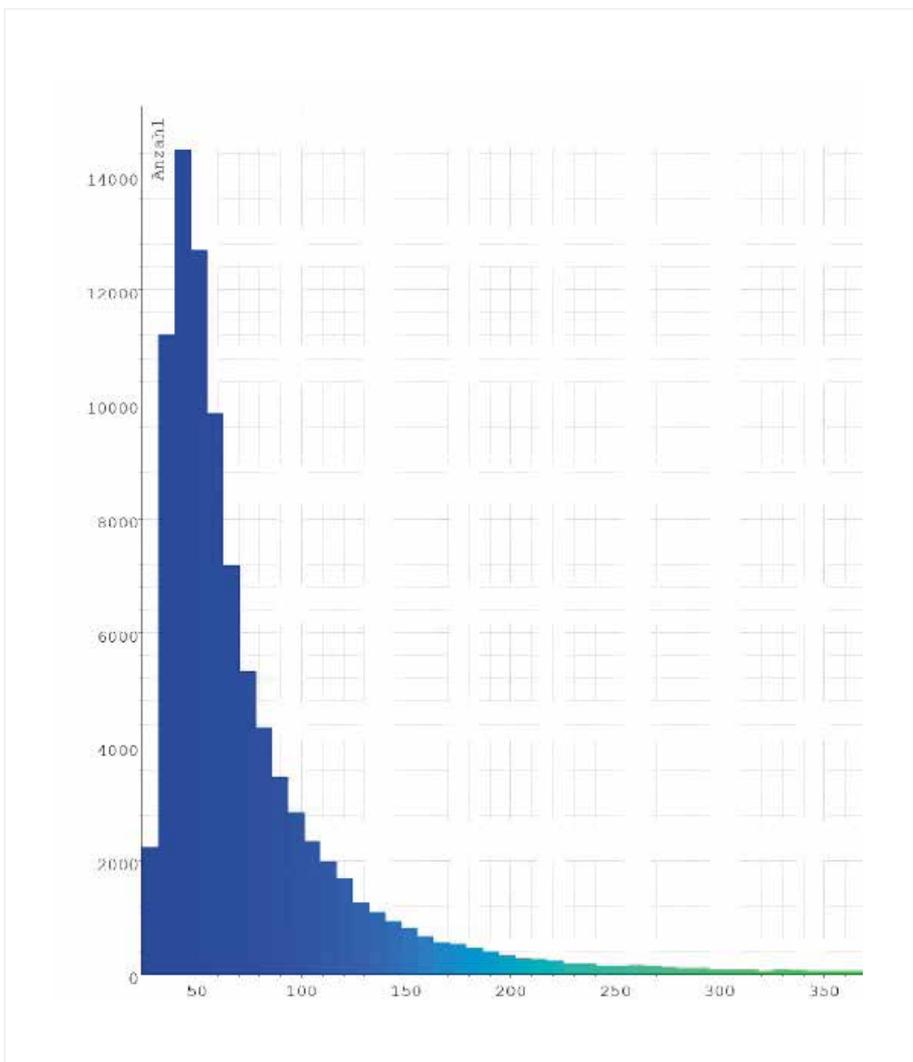


Bild 12: Aus der 3D-CT abgeleitete Porengrößenverteilung des Hüttensands A (Porenanzahl über Porendurchmesser in µm)

kann für „STereoLithographie“ oder „Standard Triangulation/Tessellation Language“ stehen. Das STL-Format beschreibt die Oberfläche von 3D-Körpern mithilfe von Dreiecksfacetten (engl.: tessellation). Bild 10 zeigt eines der drei ausgewählten Körner des Hüttensands J, Bild 11 zeigt die drei selektierten Hüttensandkörner des porösen Hüttensands N als 3D-CT-Oberflächen und als Modelle für die Partikelsimulation. Letztere wurden basierend auf den STL-Dateien als diskretisierte Volumenkörper erzeugt. Die Simulationsrechnungen am IWM konnten hierbei nicht jedes räumliche Detail berücksichtigen, da die Rechenzeit bei zu feiner Diskretisierung eine limitierende Größe darstellt.

In Tabelle 5 sind die Kenndaten für die drei einzelnen Körner der vier Hüttensande zusammengestellt. Auffällig sind die niedrigen Porositätswerte für die Körner des Hüttensands R. In 3D-CT-Aufnahmen, REM-Bildern und bereits augenscheinlich erschien dieser Hütten-

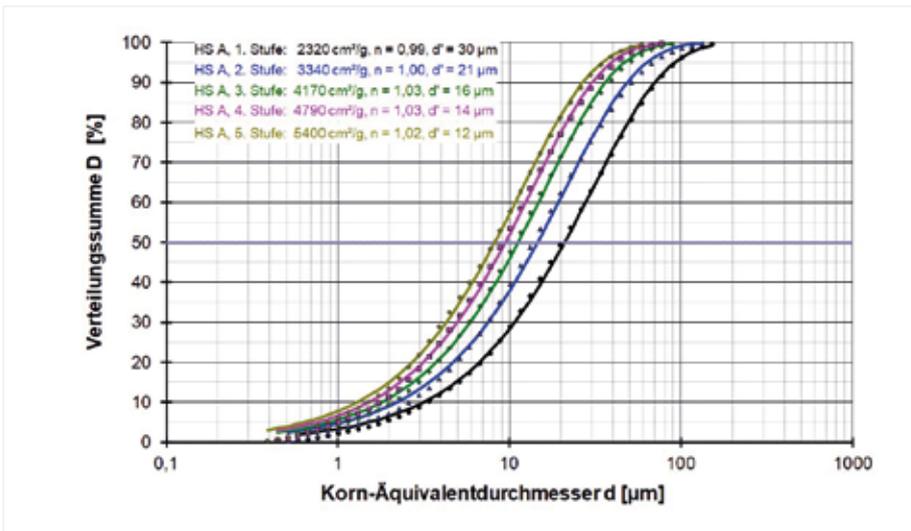


Bild 13: Korngößenverteilungen des Hüttensands A nach stufenweise durchgeführtem Mahlbarkeitstest nach Zeisel

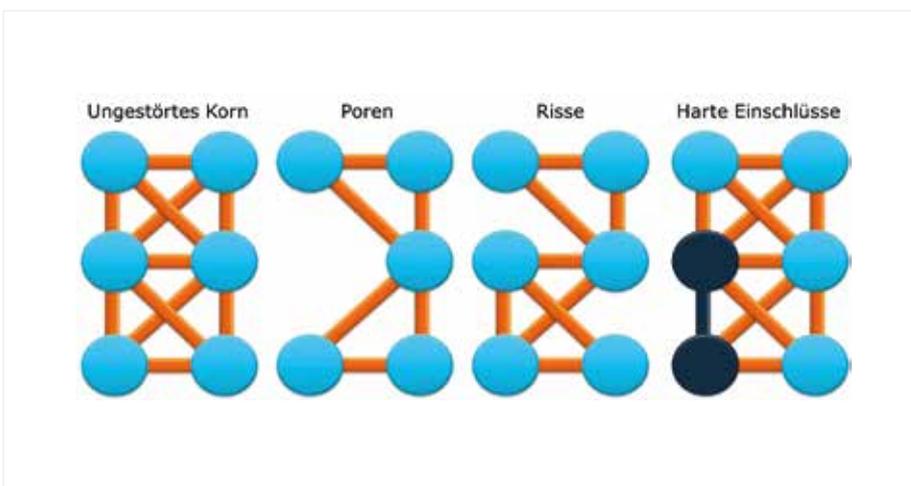


Bild 14: Prinzip und Typen rechnerisch erzeugter Modellkörner

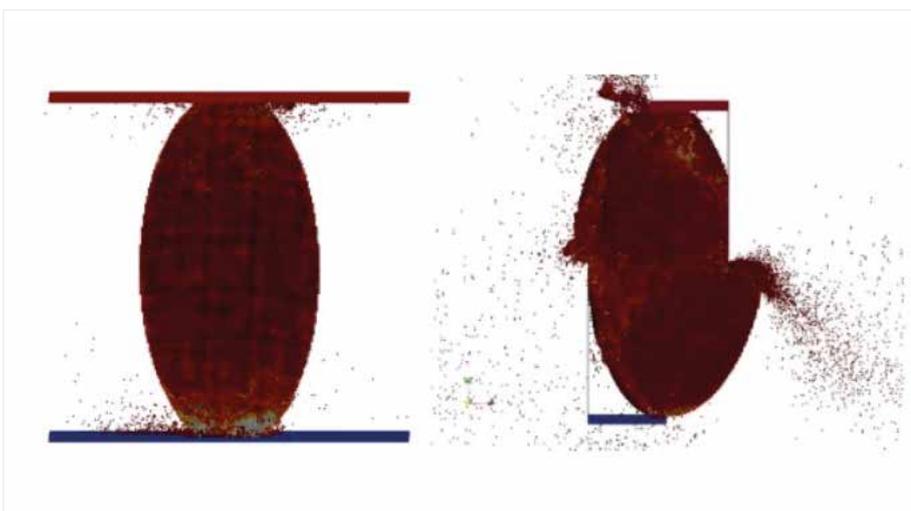


Bild 15: Exemplarische Schnappschüsse aus Simulationen der Kompression (links) bzw. Scherung (rechts) eines ellipsoiden Modellkorns

sand extrem porös. Hier dürfte also die Auswertung der 3D-CT-Analysen mittels Schaumstrukturanalyse an ihre Grenzen gestoßen zu sein. Problematisch ist offenbar, dass analytisch die Grenzen zwischen Korn und Pore bzw. Außenraum kaum noch unterschieden werden können.

Bild 12 zeigt beispielhaft die aus der 3D-CT abgeleitete Porengrößenverteilung des Hüttensands A. Für alle Hüttensande lag der größte Anteil der Poren zwischen 30 und 70 µm. Ein nennenswerter Anteil liegt aber auch bei < 30 µm, wobei die Poren < 15 µm messtechnisch bedingt noch gar nicht erfasst sind. Vergleicht man die Porengrößenverteilungen mit den nach dem Zeiseltest für zementtypische Feinheiten (Blaine-Werte um 4.200 cm²/g) mittels Lasergranulometrie ermittelten Korngrößenverteilungen (Bild 13), so zeigt sich, dass bei dieser Feinheit einerseits zwar viele Partikel < 30 µm vorliegen, ein großer Teil der insgesamt vorhandenen Poren also bereits aufgeschlossen wurde und sich daher bei weiterer Mahlung nicht mehr positiv auf den Mahlenergiebedarf auswirken kann. Andererseits verbleibt bei dieser Feinheit aber noch ein gewisser Anteil von Partikeln > 30 µm und es existieren viele Partikel zwischen 10 und 30 µm, in denen noch mehr oder weniger viele Poren vorhanden sind.

SIMULATIONSRECHNUNGEN AN MODELLKÖRNERN

Die Arbeiten des IWM waren zunächst auf die rechnerische Erzeugung von Modellkörnern fokussiert, bei denen auch Poren, Risse oder harte Einschlüsse berücksichtigt wurden. Bild 14 zeigt

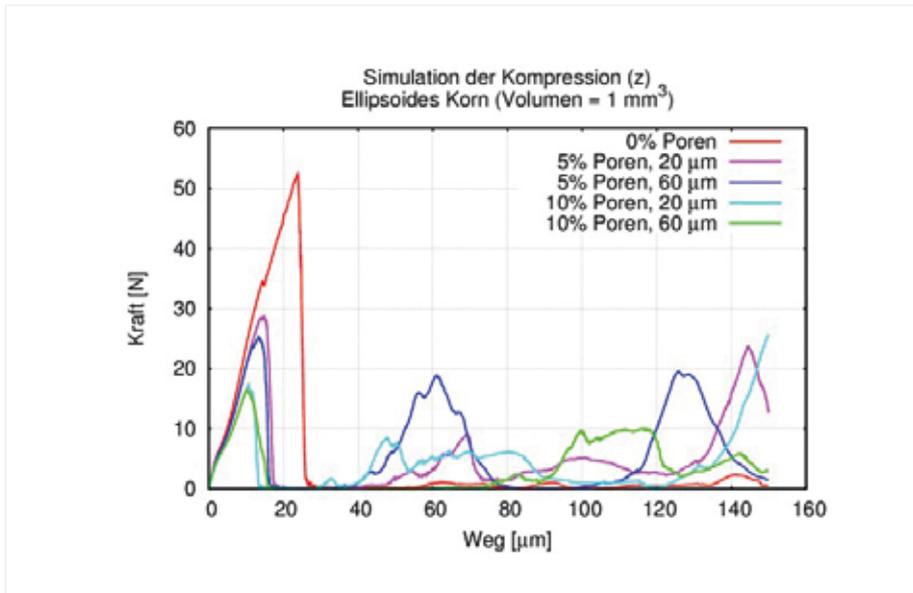


Bild 16: Kraft-Weg-Diagramm bei der in Bild 15 (links) gezeigten Kompressions-simulation in vertikaler z-Richtung mit elastischem Kraftanstieg und plötzlichem Kraftabfall beim Sprödbbruch des Korns

das Grundprinzip eines solchen Modellkorns, bei dem einzelne Materialelemente mit Elementen in ihrer Umgebung durch elastische Bonds verbunden werden. Die Steifigkeit der Bonds hängt vom Kompressionsmodul des Werkstoffs ab. Die maximale Dehnung der Bonds hängt vom Kompressionsmodul und der kritischen Energiefreisetzungsrate (bzw. Sprödbbruchzähigkeit) ab.

Simulationstechnisch wurden Modellkörner in Form von Kugeln, Ellipsoiden, Würfeln oder Quadern unter uniaxialer Kompression zwischen zwei Flächen oder unter Scherung zwischen zwei Winkeln

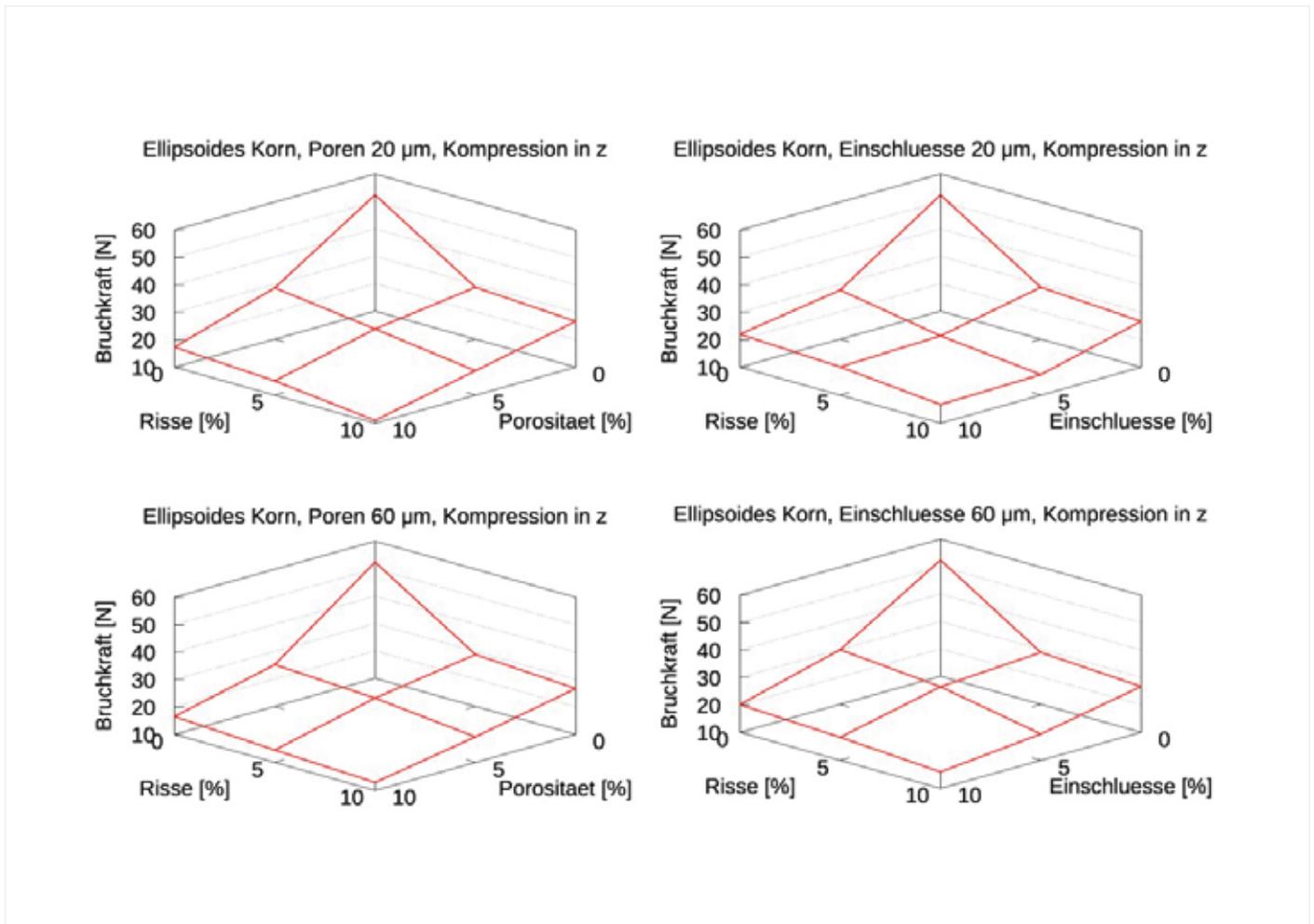


Bild 17: Auftretende maximale Bruchkräfte bei Kompression ellipsoider Modellkörner in vertikaler z-Achse (vgl. Bild 15) bzw. Einschlüssen unterschiedlichen Durchmessers sowie Rissen

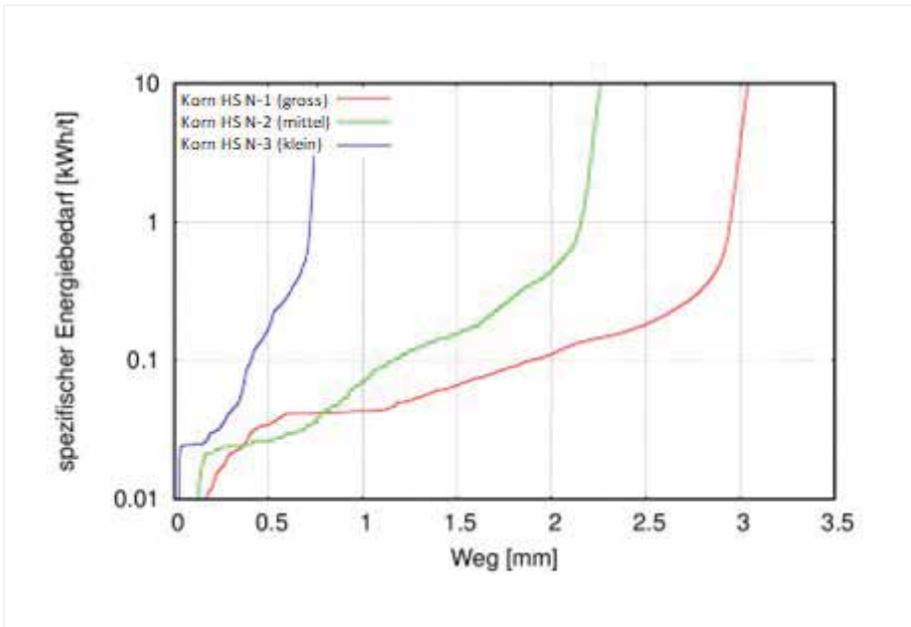


Bild 18: Bruchenergie-Weg-Diagramme zur Einzelkorn-Druckzerkleinerung an den drei Einzelkörnern des Hüttensands N

bis zum Bruch belastet (Bild 15) und es wurden für diese Einzelkörner Kraft-Weg-Diagramme ermittelt. Typischerweise ergibt sich bei diesen Belastungsarten ein Verhalten, wie in Bild 16 gezeigt. Die auf die Flächen bzw. Kanten wirkenden Kräfte steigen linear mit dem Verschiebungsweg an, bis es plötzlich zum Bruch des Kornes kommt. Damit einher geht ein schlagartiger Abfall des Kraftniveaus.

In Bild 17 ist die benötigte Bruchkraft einzelner ellipsoider Modellkörner (Bild 15) bei Kompression entlang der langen Hauptachse (z-Achse) unter Variation des Rissanteils und der Porosität bzw. des Volumenanteils an harten Einschlüssen dargestellt. Es ist zu beobachten, dass im Falle der Belastung entlang der langen z-Achse die Bruchkraft nichtlinear vom Rissanteil und der Porosität abhängt. Bei der Belastung entlang

der kurzen x-Achse hingegen waren nahezu lineare Abhängigkeiten zu erkennen. Insgesamt zeigte sich, dass den größten Einfluss auf die Bruchkraft die Poren haben, gefolgt von Einschlüssen und Rissen. Dabei war der Kraftabfall bei der Zerkleinerung der Hüttensandkörner mit steigender Kornporosität deutlich größer, als es Porositätsmodelle, wie z. B. nach Katchanov, nahelegen.

SIMULATIONSRECHNUNGEN AN REALEN KÖRNERN AUS DER 3D-CT

In weiteren Modellierungen wurden nicht geometrisch einfache Modellkörner verwendet, sondern es wurden die Modelle realer Hüttensandkörner (vgl. Bild 10) rechnerisch zerkleinert. Da die Simulation der Einzelkorn-Druck- bzw. Scherungszerkleinerung bereits sehr hohe Rechenzeiten erforderte (bis zu 1 Woche auf 28 CPU-Kernen für ein einziges Hüttensand-

korn), war es, anders als geplant, unmöglich, eine Simulation der Zerkleinerung von realen Schüttungen vorzunehmen. Daraus und aus der hohen geometrischen Komplexität der Körner folgte zwangsläufig eine vergleichsweise hohe statistische Streuung der Messwerte.

Die berechneten Zerkleinerungsenergien lagen mit 0,1–10 kWh/t weit unter den Werten, die man aus betrieblichen Mahlanlagen kennt. Dies unterstützt das Bestreben von Mahlanlagenbauern zur Realisierung einer „Einzelkornzerkleinerung“, wie sie z. B. für Gutbettwalzenmühlen postuliert wird. Bild 18 zeigt am Beispiel des Hüttensands N die zugehörigen Bruchenergie-Weg-Diagramme. Grundsätzlich wurden die auf Basis der reinen Modellkörner getroffenen Aussagen bestätigt. Vergleicht man die Belastungsarten Druck und Scherung, so wird offenbar, dass unterschiedliche Regimes der Mahlung adressiert wurden. Während unter Kompression auf eine spezifische Oberfläche von mehr als 1.000 cm²/g zerkleinert wurde (rechnerische Werte, nicht vergleichbar mit Blaine-Werten), entstand unter Scherung nur eine spezifische Oberfläche von gut 300 cm²/g. Entsprechend erreichte auch der spezifische Mahlenergiebedarf unter Kompression wesentlich höhere Werte, verglichen mit der Situation unter Scherung. Hinsichtlich des Einflusses der Porosität lieferten die Simulationsergebnisse keinen eindeutigen Trend. Der Hüttensand M mit der geringsten Porosität zeigte zwar über weite Bereiche den größten Energiebedarf für eine gegebene spezifische Oberfläche. Jedoch sank der Energiebedarf



nicht monoton mit steigender Porosität der weiteren Hüttensande. Hieraus wird das Fazit für die geometrisch komplexen, realen Hüttensandkörner gezogen, dass der allein durch die Porosität verursachte Einfluss auf die Bruchfestigkeit durch weitere Einflussgrößen überdeckt werden kann.

Bei allen Simulationsrechnungen wurde die vom IWM entwickelte Software SimPARTIX® verwendet.

TECHNIKUMSVERSUCHE

An neuen, umfangreichen Chargen der drei Hüttensande J, M und N wurden im Technikum der Loesche GmbH in Neuss Mahlversuche in einer Walzenschüsselmühle durchgeführt. Der extrem poröse Hüttensand R, der aus dem Bestand der „Hüttensand-Datei“ des FEhS-Instituts resultierte, liegt nach Aussagen des Stahlwerks

heute nicht mehr in dieser Form vor. Teilproben der neuen Hüttensandchargen wurden sowohl chemisch und physikalisch als auch mahltechnisch sowie mittels 3D-CT analysiert. Da aber zum Zeitpunkt der Drucklegung noch einige Analysen ausstanden, wird über die Technikumsversuche in einer ergänzenden Veröffentlichung berichtet werden. In diesem Zusammenhang werden auch die zugehörigen Simulationen des IWM vorgestellt.

ZUSAMMENFASSUNG

Man kann die Ergebnisse des Forschungsprojekts wie folgt zusammenfassen:

- Eine quantitative und realistische Beschreibung von Kornstruktur, Porosität, Porengrößenverteilung, Korn- sowie Porenform von Hüttensand ist mittels 3D-CT

möglich. Nachteilig ist der hohe Speicherbedarf der generierten Datensätze und die daher erhöhten Anforderungen an die Rechnerleistung.

- Aus gemessener Roh- und Reindichte berechnete und mittels 3D-CT abgeleitete Werte für Kornporositäten unterscheiden sich signifikant.

- Es liegen in Hüttensandkörnern nennenswerte Porenanteile $< 30 \mu\text{m}$ vor, die bei Mahlung auf zementtypische Feinheit noch nicht aufgeschlossen sind.

- Hinsichtlich des Einflusses der Kornporosität und Porengrößenverteilung auf die benötigte Kraft bzw. Energie beim Mahlen war ein signifikanter, nichtlinearer Einfluss der Kornporosität auf die Bruchfestigkeit nachweisbar. Bei einer

Porosität von 10 Vol.-% sinkt die Bruchfestigkeit im Mittel auf 50 % des Referenzwertes für ein porenfreies Korn ab. Der Einfluss von Einschlüssen und Rissen ist ebenfalls signifikant, aber deutlich geringer wirksam. Ein Porengrößeneinfluss konnte nicht nachgewiesen werden.

■ Der klassische Zeiseltest ist nicht zielführend, da er keine ausreichende Differenzierung erlaubt und die Mahlbarkeitskennlinien der verschiedenen Hüttensande meist sehr ähnlich verlaufen. Der modifizierte Zeiseltest ist eher zielführend, jedoch sehr zeitaufwendig.

■ Die angestrebte Aufklärung des Einflusses der Kornporosität und Porengrößenverteilung auf die Fragmentgrößenverteilung beim Mahlen konnte aufgrund der geringen statistischen Aussagekraft der Ergebnisse, die eine Folge des hohen Rechenbedarfs waren, nicht geleistet werden.

■ Aufgrund dieses hohen Bedarfs war auch keine Simulation vollständiger Mahlvorgänge, d. h. z. B. von Schüttungen, möglich.

■ Laborgranulationen (über die an dieser Stelle nicht berichtet wird) zur gezielten Herstellung von Hüttensanden mit unterschiedlicher Porosität und Porengrößenverteilung sind mit der im FEhS-Institut verfügbaren, sehr effektiv granulierenden Versuchsanlage untauglich, da es ohne extreme Veränderungen der Granulationsbedingungen stets zu sehr ähnlichen, dichten Hüttensandkornstrukturen kommt.

■ Bedingt war die Erarbeitung von Handlungsempfehlungen, insbesondere für den Anlagenbau (Granulations- und Mahlanlagen), möglich. Hinsichtlich der gezielten Einstellung höherer Kornporositäten sind den Betreibern von Granulationsanlagen allerdings Grenzen gesetzt. So gibt es einen Zielwiderspruch zwischen reduziertem Mahlenergiebedarf und höherem, mit erhöhtem Trocknungsaufwand verbundenem Restfeuchtegehalt poröserer Hüttensandkörner. Darüber hinaus können verfahrenstechnische Probleme sowie ggf. ein geringerer Glasgehalt auftreten.

■ Das ursprüngliche Maximalziel des Projekts, aufgrund einer ggf. einstellbaren Porengrößenverteilung im Hüttensandkorn eine Prognose auf den Mahlwi- derstand abzuleiten, um diesen letztlich zu minimie-

ren, war aufgrund der komplexen Kornstrukturen und des damit verbundenen extrem hohen Rechenzeitbedarfs leider nicht erreichbar.

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben Nr. 20167 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 Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Autoren danken für diese Unterstützung. Für die Durchführung der Techni- kumsversuche sei der Loesche GmbH gedankt. <<<

LITERATUR

- [1] Ehrenberg, A.; Bierwisch, C.: Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Abhängigkeit der Mahlbarkeit von Hüttensand von dessen Eigenschaften. Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 20187, Duisburg, 2022
- [2] Zeisel, H. G.: Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung der Mahlbarkeit. Schriftenreihe der Zementindustrie Nr. 14 (1952)
- [3] Ehrenberg, A.: Verliert gelagerter Hüttensand seine Reaktivität? Cement International 10 (2012) 4, 64–79
- [4] De Chiffre, L. et al.: Industrial applications of computed tomography. CIRP Annals – Manufacturing Technology 63 (2014) 655–677
- [5] Rehse, C.; Michaelis, C.; Bähr, R.: Computertomografisch ermittelte Porosität und ihre Wirkung auf die Festigkeitseigenschaften von Al-Guss-Legierungen. GIESSEREI 103 (2016) 5, 16–22
- [6] Kleinteich, T.: Prüfung von Pulversubstraten zur additiven Fertigung mittels hochauflösender industrieller Computertomographie. In: Moninger, G. (Hrsg.): Werkstoffe und Bauteile auf dem Prüfstand, Bad Neuenahr, 2018
- [7] Weise, F.; Onel, Y.; Maier, B.: Anwendungsmöglichkeiten der auf X-Ray basierten 3D-Computertomografie zur Schadensanalyse in Betonen. VDB-Fachtagung „Zustandsuntersuchung von Betonbauteilen“, Berlin, 19.01.2005
- [8] du Plessis, A.; Boshoff, W. P.: A review of X-ray computed tomography of concrete and asphalt construction materials. Construction and Building Materials 199 (2019) 637–651
- [9] Middendorf, B.; Umbach, C.: 3D-Strukturanalysen von Betonen mittels hochauflösender Computertomographie. Beton 69 (2019) 1 + 2, 22–27

AUFKOMMEN UND VERBLEIB VON STÄUBEN, SCHLÄMMEN UND WALZZUNDER IN DER EISEN- UND STAHLINDUSTRIE – ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN DER STAUBUMFRAGE 2020

Dr. rer. nat. L. Gronen
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

EINLEITUNG

Seit dem Jahr 2000 führt das FEhS-Institut im Auftrag des Arbeitskreises SEKROHMET in einem zweijährigen Turnus die Befragung zur Erzeugung und dem Verbleib von Stäuben, Schlämmen und Walzzunder durch. Die hier gezeigten Daten beruhen auf den Ergebnissen der Befragung des Bezugsjahrs 2020. Im Frühjahr 2021 wurde die Befragung durchgeführt und die ersten Ergebnisse wurden auf dem Seminar „Deponieren der Stahlindustrie 2021“ und dem SEKROHMET-Herbstarbeitskreis vorgestellt [1]. Daten wurden von insgesamt 19 Mitgliedswerken aus Deutschland, den Niederlanden, Österreich und der Schweiz gemeldet. Dies stellt zu den im Jahr 2018 teilnehmenden 27 Mitgliedswerken eine deutliche Verringerung der Teilnahme dar, was nicht zuletzt der 2021 anhaltenden weltweiten SARS-CoV-2-Pandemie geschuldet sein dürfte.

Die regelmäßige Befragung dient dem Zweck, langfristig die Entwicklung der Erzeugung und Nutzung von Stäuben, Schlämmen und Walzzunder in der Eisen- und Stahlindustrie zu erfassen und somit Änderungen und Trends besser quantifizieren zu können. Auf Basis der erhobenen Daten wurden in den letzten Jahren am FEhS-Institut Forschungsprojekte wie „ReMPA4S“ und „SCHLAGGO“ beantragt und mit Erfolg durchgeführt. Im Rahmen der Forschungsprojekte zeigte sich immer wieder ein großes Interesse sei-

tens der Industriepartner an den entwickelten und untersuchten Verfahren zur Verbesserung der Recyclingfähigkeit von Stäuben und Schlämmen, von denen noch immer jährlich beachtliche Mengen deponiert werden. Aus den Umfragen der letzten Jahre geht dabei hervor, dass die Gründe für die Deponierung zumeist die sehr feine Korngrößenverteilung, ein zu hoher Wassergehalt oder eine unpassende chemische Zusammensetzung sind. Bezüglich der Zusammensetzung der Stoffströme sind dabei zumeist zu geringe oder zu hohe Zn-Gehalte ausschlaggebende Gründe für eine Deponierung, da hierdurch ein externes (Zn-Rückgewinnung) oder internes Recycling (zu viel Zn für Sinteranlage/Hochofen) verhindert werden.

Um die einzelnen Stoffströme besser abbilden zu können, wurden für die erfassten Stäube und/oder Schlämme die Quelle und die Art des jeweiligen erzeugenden Aggregates, wie z. B. Sinteranlage, Hochofen, LD-Stahlwerk und Elektrolichtbogenofen, erfasst. Bei einigen Stäuben und Schlämmen sowie auch bei Walzzunder wurden zusätzlich Parameter bzgl. der Partikelgröße und des Ölgehaltes zur weiteren Differenzierung erhoben.

Für das Jahr 2020 wurden durch die teilnehmenden Werke insgesamt 1,66 Mio. t Staub und Schlamm bei einer Rohstahlproduktion von insgesamt 40 Mio. t Rohstahl gemeldet. Etwa ein Drittel des erzeugten

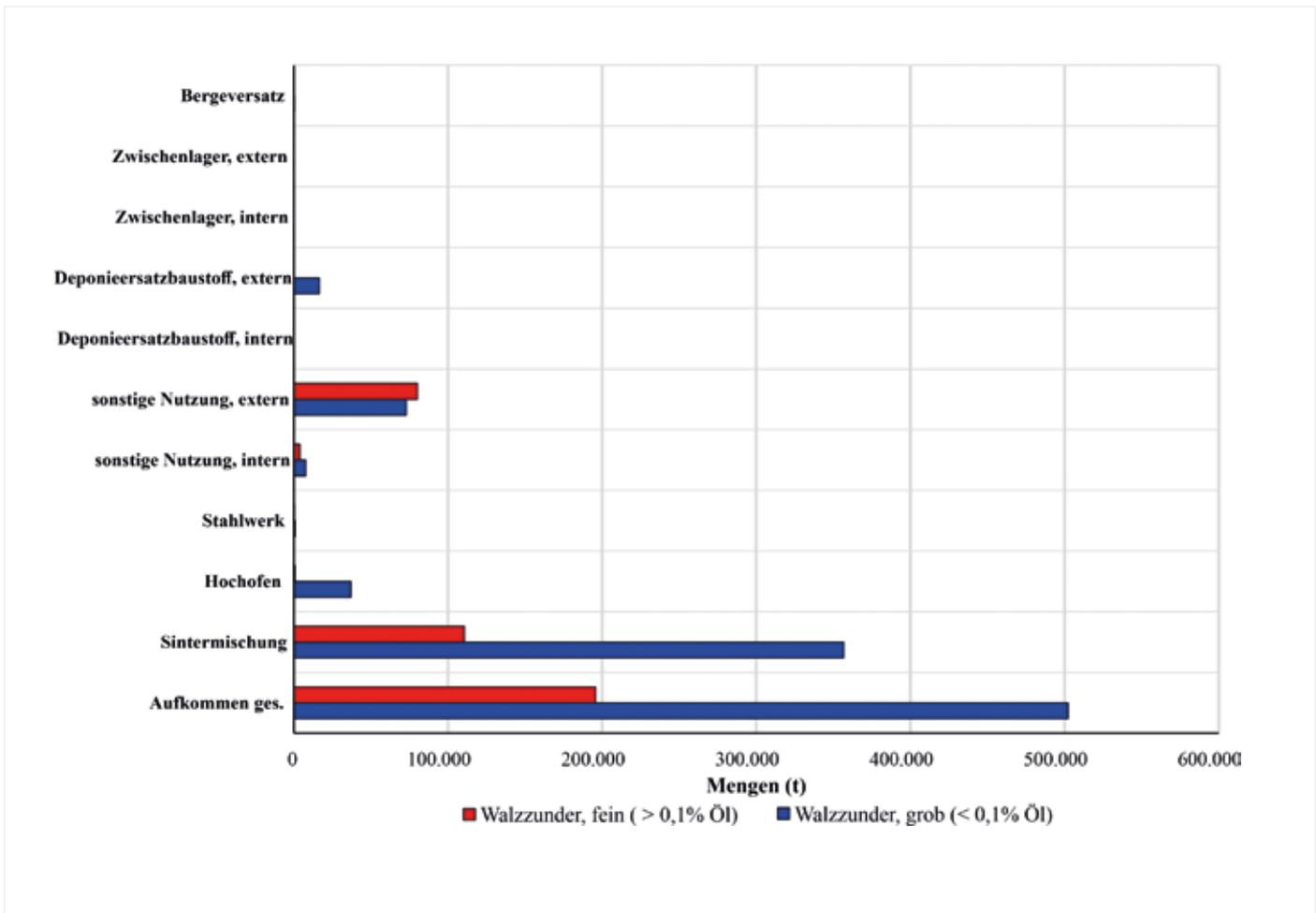


Bild 1: Aufkommen und Verwendung von Walzzunder (fein, grob) im Jahr 2020

Rohstahls entfallen dabei auf die Elektrostahlerzeugung aus Schrott. Im Vergleich zur letzten Umfrage fallen die absoluten Mengen signifikant geringer aus, da im Jahr 2018 insgesamt 2,20 Mio. t an Staub und Schlamm erfasst wurden. Für das Jahr 2020 wurde daneben ein Aufkommen an Walzzunder von insgesamt 690.000 t gemeldet.

Deutliche Veränderungen bzgl. der Erzeugung und vor allem der Nutzung von Stäuben und Schlämmen werden sich mutmaßlich in den nächsten Jahren aufgrund der voranschreitenden Dekarbonisierung der Stahlindustrie ergeben, welche aller Voraussicht nach durch die Staubumfragen des nächsten Jahrzehnts abgebildet werden. Diese werden sich absehbar aus dem Einsatz von DRI-Schächtföfen zur Reduktion und dem DRI-Einsatz in Elektrolichtbogenöfen oder weiteren Einschmelzaggregate (Submerged arc furnace, SAF) ergeben.

AUFKOMMEN UND VERBLEIB VON WALZZUNDER

Die erfasste Menge an Walzzunder beläuft sich für das Jahr 2020 auf 690.000 t. Diese Summe setzt sich aus den Teilmengen für feinen (200.000 t) und groben Walzzunder (490.000 t) zusammen. Dabei liegt der Anteil an Öl bei feinem Walzzunder oftmals > 0,1 Gew.-%.

Die Nutzungswege beider Walzzundertypen sind in Bild 1 aufgelistet. Für integrierte Hüttenwerke zeigt sich deutlich die hauptsächliche Nutzung (73 %) des anfallenden Walzzunders als Fe-Träger in der Sintermischung, die weitergehend über den Hochofen dem werksinternen Recycling zugeführt werden. Im Vergleich dazu wird ein nur geringer Anteil von 8 % direkt im Hochofen eingesetzt. Diese beiden Einsatzmöglichkeiten ergeben sich jedoch nicht für Elektrostahlwerke, die den anfallenden Walzzunder, etwa 150.000 t im Jahr 2020, hauptsächlich einer ex-

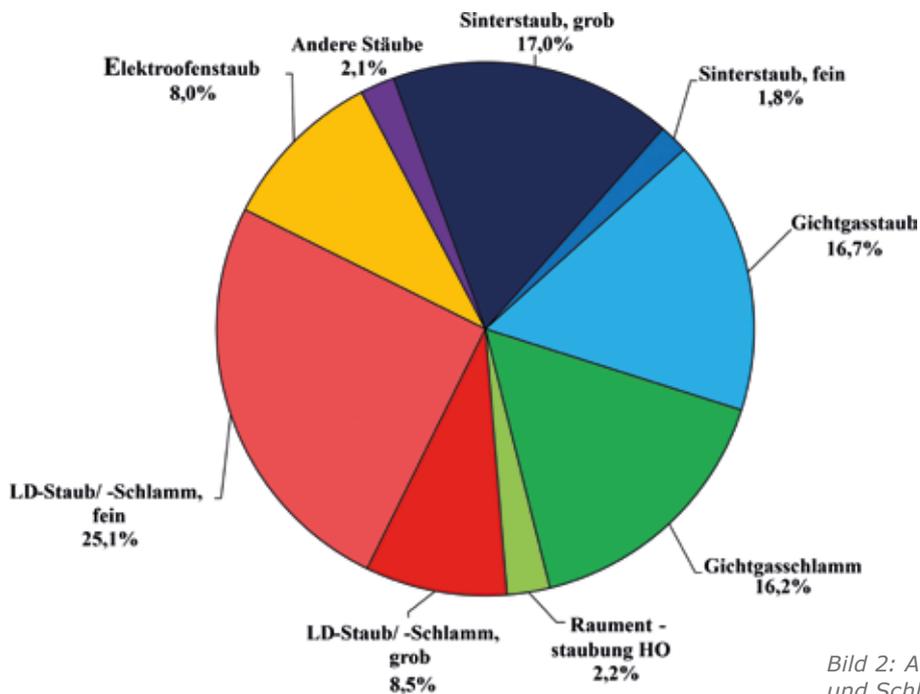


Bild 2: Aufkommen und Verbleib von Stäuben und Schlämmen, differenziert nach Erzeugungsaggregat und Fraktion

ternen Nutzung zuführen. Oftmals stellt dies die Verwendung des Walzzunders als Fe-Träger für die Zement- und Chemieindustrie dar. Nur geringe Mengen an Walzzunder (270 t) wurden im Jahr 2020 dem Bergeversatz zugeführt. Weiterhin wurden etwa 16.500 t an grobem Walzzunder als Deponieersatzbaustoff verwendet, so dass sich für Walzzunder eine hohe Nutzungsrate von 98 % ergibt.

Aus der Umfrage des Bezugsjahres 2018 ergaben sich Nutzungsraten für feinen Walzzunder von 100 % und für groben Walzzunder von 101 %. Dies ist darin begründet, dass einzelne Mitgliedswerke im Jahr 2018 Lagerbestände, aufgebaut in den Vorjahren, im Jahr 2018 im internen Recycling abgebaut haben. Der Anteil der Lagervolumen lag im Jahr 2018 bei 1–2 % des Gesamtaufkommens beider Walzzundertypen [2]. Im Jahr 2020 wurden bei den erfassten Walzzundermengen Zwischenlagerbestände in signifikanter Menge weder auf- noch abgebaut.

AUFKOMMEN VON STÄUBEN UND SCHLÄMMEN 2020

Für das Jahr 2020 wurden insgesamt 1,66 Mio. t Staub und Schlamm durch die teilnehmenden Werke der Rohstahlproduktion von insgesamt 40 Mio. t gemeldet. In Bild 2 sind die im Jahr 2020 erfassten Mengen an

Stäuben und Schlämmen nach ihrer Erzeugung und Partikelgrößenverteilung aufgeschlüsselt. Den größten Anteil von 87,5 % stellen die Stäube und Schlämme dar, die in den Aggregaten der integrierten Hüttenwerke erzeugt werden. Mit jeweils 34 % respektive 35 % stellen dabei die Entstaubung des LD-Stahlwerks und des Hochofenbetriebs die größten Emittenten für die erfassten Staub- und Schlamm mengen dar. Vor allem bei dem Anteil des LD-Stahlwerks fällt der Anteil an feinkörnigen Schlämmen und Stäuben auf, welcher im Gegensatz zum groben Anteil etwa in dreifacher Menge anfällt. Bei der Entstaubung des Gichtgases des Hochofens zeigt sich für die Schlämme und die Stäube eine in etwa gleiche Verteilung. Als weiteres Staub erzeugendes Aggregat liefert die Sinteranlage einen Anteil von etwa 19 % an der gesamten erhobenen Staubmenge, wobei nur 1,8 % auf den feinkörnigen Sinterstaub entfallen. Im Vergleich zu den integrierten Hüttenwerken liegt der kumulative Anteil an Elektro-Ofenstaub (180.000 t) bei nur 8 %. Gemeinsam mit den erfassten „Anderen Stäuben“, die hauptsächlich von Elektrostahlwerken gemeldet wurden, liegt der Anteil an Stäuben und Schlämmen, die bei der Elektrostahlerzeugung anfallen, bei insgesamt 10,1 %. Im Vergleich zu den erhobenen Daten der letzten Umfrage [2] zeigen sich hauptsächlich Unterschiede in der Verteilung der gro-

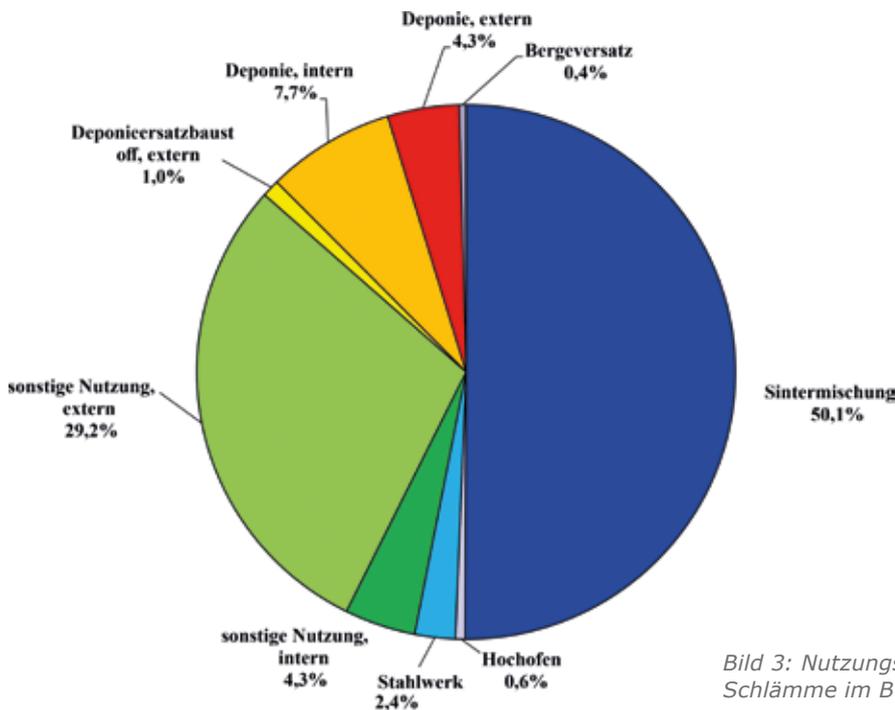


Bild 3: Nutzungswege für Stäube und Schlämme im Bezugsjahr 2020

ben LD-Stäube und Schlämme, bei denen der Anteil 2018 bei 12,8 % lag. Weniger signifikante Unterschiede (um 2 %) zeigen sich für die Verteilung des Gichtgasschlammes, dessen Anteil 2018 nur 14,8 % ausmachte. Gründe hierfür sind die Umstellung der Erfassung interner Recyclingströme und die Zusammenfassung von Einzelstoffen zu Gruppen, die eine detaillierte Quantifizierung erschweren.

NUTZUNG UND VERBLEIB VON STÄUBEN UND SCHLÄMMEN 2020

In Bild 3 werden die Nutzungswege für die im Jahr 2020 erfassten Mengen an Stäuben und Schlämmen aufgezeigt. Insgesamt konnten 1,46 Mio. t an Stäuben und Schlämmen einer Nutzung zugeführt werden. Wie dem Diagramm in Bild 3 weiter zu entnehmen ist, stellt die Verwendung in der Sintermischung bei integrierten Hüttenwerken den mit 50,1 % wichtigsten Recyclingstoffstrom dar, mit dem Fe aus den erzeugten Stäuben und Schlämmen wiedergewonnen wird.

Gerade für die groben Filterstäube aus dem Hochofen und dem LD-Stahlwerk stellt dieser Nutzungsweg die wichtigste Senke dar. Etwa die Hälfte der erzeugten feinen Stäube und Schlämme (LD-Staub/Schlamm 550.000 t) werden jedoch zumeist einer externen

Nutzung, wie der Zn-Rückgewinnung, zugeführt. Für die erfassten Elektro-Ofenstäube ist die externe Nutzung mit einem Anteil von etwa 93 % die mit Abstand häufigste Verwendung. Bezogen auf die Gesamtheit der erfassten Wege führt dies dazu, dass die externe Nutzung mit einem Anteil von 29,2 % die zweithäufigste Verwendung für alle erfassten Staub- und Schlammengen darstellt. Im Gegensatz dazu stellen weitere Verwendungen in internen Stoffkreisläufen, wie der direkte Einsatz von Stäuben im Stahlwerk oder Hochofen, einen nur geringen Anteil von 7,3 % dar.

Im Vergleich zu den Daten aus dem Jahr 2018 ergibt sich grundsätzlich eine sehr ähnliche Verteilung der Nutzungswege für Stäube und Schlämme. Geringe Zunahmen der Stoffmengen zeigten sich sowohl bei den sonstigen intern genutzten Mengen als auch bei der externen Verwendung als Deponieersatzbaustoff. Eine Verbesserung wurde dahingehend erzielt, dass die relative Menge an deponierten Materialien von 17,7 % (2018) im Jahr 2020 auf insgesamt 12 % gesunken ist. Eine Änderung zeigt sich hier insbesondere bei der Deponierung auf werksinternen Deponien. Die absolut erfasste Menge an deponiertem Material liegt im Jahr 2020 bei etwa 200.000 t. Aus dem Verhältnis von Erzeugung/Nutzung, in Bild 4 unterschied-

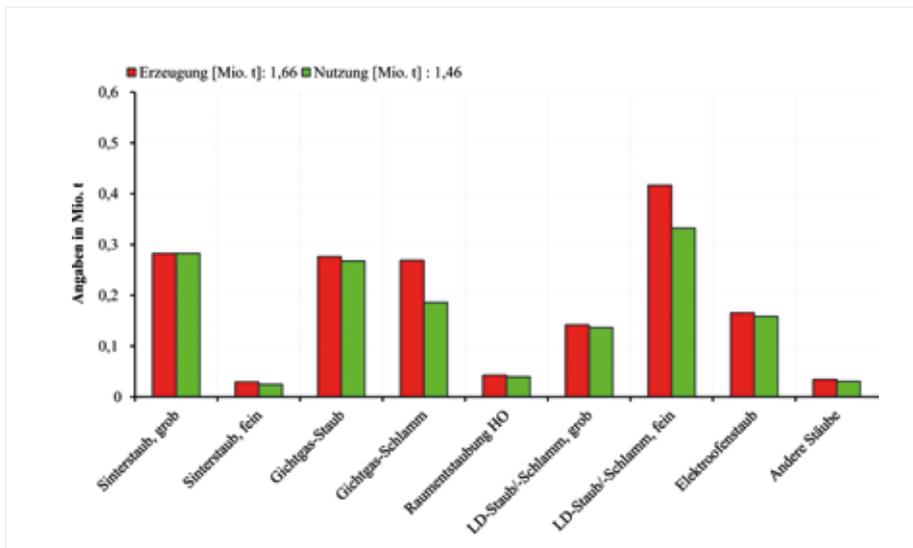


Bild 4: Erzeugung und Nutzungsanteil der erfassten verschiedenen Staub- und Schlammtypen

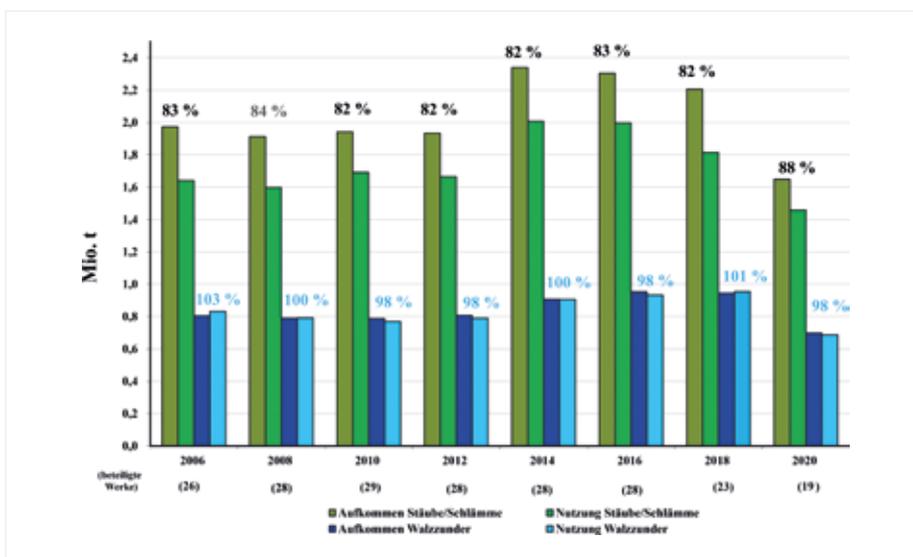


Bild 5: Aufkommen und Nutzung von Stäuben und Schlämmen sowie von Walzzunder über die Jahre 2006–2020

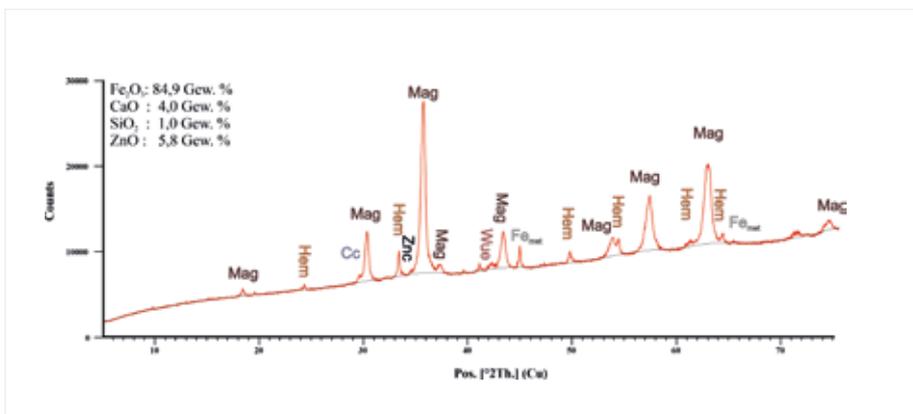


Bild 6: Chemische und mineralogische Zusammensetzung (XRD) eines beispielhaften feinkörnigen Filterschlammes aus einem LD-Stahlwerk

den nach Staub- und Schlammarten, kann hergeleitet werden, dass vor allem feinkörnige Schlämme aus der Gichtgasentstaubung und der feinkörnige LD-Staub/-Schlamm den größten Anteil an den deponierten Staub- und Schlammengen ausmachen. Untergeordnet tragen feine Sinterstäube als auch grobe Staubfraktionen aus LD-, Elektroofen- und der Gichtgasentstaubung zum Gesamtanteil der deponierten Materialien bei.

Aus den für das Jahr 2020 erhobenen Daten kann für die erfassten Mengen an Stäuben und Schlämmen eine Nutzungsrate von insgesamt 88 % abgeleitet werden.

DISKUSSION UND AUSBLICK

Die Entwicklung der Nutzungsraten als auch der absoluten Mengen an erzeugten Stäuben und Schlämmen sowie an Walzzunder ist für die letzten 14 Jahre (insgesamt 8 Umfragen) in Bild 5 ersichtlich. Der Rückgang an absoluten Mengen erklärt sich für das Jahr 2020 durch die signifikant gesunkene Anzahl an teilnehmenden Werken. Für die Nutzung von Stäuben und Schlämmen ergibt sich im Vergleich zu den letzten Umfragen ein signifikanter Anstieg der Nutzungsraten von im Mittel 83 % (+/- 1 %) auf 88 %. Für das Jahr 2020 zeigt sich demnach weiterhin die hohe Nutzung von Stäuben und Schlämmen aus der Eisen- und Stahlindustrie. Vor allem für integrierte Hüttenwerke stellt die interne Nutzung über die Sinteranlage eine wichtige Senke für die erzeugten Stäube und Schlämme dar. Deponiert werden Stoffströme zumeist aus Gründen, die mit der Beschaffenheit oder der chemischen Zusammensetzung einzel-



Bild 7: Filterschlammagglomerate und Kokssäcke vor dem Chargieren in den Elektrolichtbogenofen

ner Materialien zusammenhängen. Besonders feine Partikelgrößen in Verbindung mit hohem Wassergehalten, die vor allem bei Schlämmen aus dem LD-Stahlwerk und der Gichtgasentstaubung stammen, werden weiterhin nicht vollends genutzt. Bild 6 zeigt beispielhaft die chemische und mineralogische Zusammensetzung eines Schlamms aus der Stahlwerksentstaubung, in welchem weiterhin 85 Gew.-% Fe_2O_3 enthalten sind [3]. Durch die Deponierung dieses Materials geht dieser Anteil an Fe verloren. Weitere Hemmnisse des Einsatzes sind bei diesem Material der nicht abgebildete Feuchtegehalt von 20,4 Gew.-% und der ZnO-Gehalt von 5,8 Gew.-% [3]. Letzterer verhindert den Einsatz des Materials über die Sinteranlage und den Hochofen.

Aus diesen Gründen wurde das gezeigte Material im Rahmen des Projekts ReMPA4S (AiF, FKz: 21146 N) verwendet. Aus dem Schlamm wurden zementfrei gebundene Agglomerate hergestellt (vgl. Bild 7), die im Labor- und Betriebsversuch auf ihre Anwendbar-

keit zur Fe-Rückgewinnung im Elektrolichtbogenofen untersucht wurden.

Die bisherigen Projektergebnisse zeigen eine gute Anwendbarkeit, da keine negativen Einflüsse auf die im Labor- und Betriebsversuch erzeugten Metalle und Schlacken festzustellen waren. Der Einsatz von solchen Agglomeraten ermöglicht demnach das Recycling von Schlämmen und Stäuben ohne den Umweg über die Sinteranlage und eröffnet somit neue Wege für die Nutzung von feinkörnigen Reststoffen auch von Elektrostahlwerken.

Im Rahmen der Dekarbonisierung der Stahlindustrie und dem damit verbundenen Wegfall von Sinteranlagen und Hochofen fallen die bei integrierten Hüttenwerken etablierten Einsatzmöglichkeiten weg. Es gilt, werksintern neue Wege zu schaffen, um dem potenziell immensen Verlust an Fe und weiteren Wertstoffen entgegenzuwirken.

ZUSAMMENFASSUNG

Die im Jahr 2020 erfassten Staub- und Schlamm-mengen zeigen bzgl. der Nutzungs-raten einen leichten Anstieg im Vergleich zum Mittelwert der letzten 7 Umfragen (seit 2006) auf einen Anteil von 88 %. Für die Nutzung von Walzzunder zeigten sich im Bezugsjahr 2020 weiterhin vergleichbar hohe Nutzungs-raten von 98 %. Der Anteil und die Art an deponierten Stäuben und Schläm-men zeigt einen leichten Rückgang auf insgesamt

12 %. Vor allem werden weiterhin feinkörnige Stoffe und Stoffe mit hohen Feuchtegehalten deponiert. Im Hinblick auf die Dekarbonisierung der Stahlindustrie zeichnen sich deutliche Veränderungen in der Nutzung von Stäuben und Schläm-men ab, die die Entwicklung von alternativen Einsatz-möglichkeiten in naher Zukunft unabdingbar machen. <<<

LITERATUR

- [1] Gronen, L. (2021): FEhS-Umfrage zu Stäuben, Schläm-men und Walzzunder in der Eisen- und Stahlerzeugung, Online-Seminar „Deponien der Stahlindustrie 2021“, 1.-2. September 2021, Düsseldorf
- [2] Drissen, P. (2019): Aufkommen und Verbleib von Stäuben und Schläm-men aus der Eisen- und Stahlindustrie. Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 26 (2019) Nr. 2, 13-17
- [3] Gronen, L.; Gondorf, C.; Willms, T.; Mild, L.; Algermissen, D.; Echterhoff, T. & Pfeifer, H. (2022): Sustainable metal (Fe) recovery using stamp press bricks made of dusts and sludges from iron and steel making processes, GeoMinKöln 2022 Konferenz, 11.-15. September 2022, Köln

NACHHALTIGE PRODUKTION UND NUTZUNG VON ELEKTROOFENSCHLACKEN AUS DEM STAHLHERSTELLUNGSPROZESS DURCH METALLURGISCHE UND AUFBEREITUNGSTECHNISCHE MASSNAHMEN

D. Algermissen, M.Sc.
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Dr.-Ing. M. Kozariszczuk; Dipl.-Ing. G. Stubbe
(VDEh – Betriebsforschungsinstitut GmbH [BFI], Düsseldorf)

Dr.-Ing. D. Mudersbach; S. Schüler, B.Eng.
(Max Aicher Umwelt GmbH, Meitingen)

EINLEITUNG

Im August 2023 wird die Ersatzbaustoffverordnung in Kraft treten, welche einen großen Einfluss auf den Einsatz der Eisenhüttenschlacken haben wird. Von den 2021 in Deutschland produzierten rund 4,94 Mio. Tonnen Stahlwerksschlacken wird etwa die Hälfte im Verkehrswegebau eingesetzt [1]. Dieser Bereich wird dann von der Ersatzbaustoffverordnung [2] geregelt und führt zu einer Reihe von Änderungen in der Anwendbarkeit von Nebenprodukten.

Dazu zählt insbesondere die Neuregelung der Bewertung der Umweltverträglichkeit. Zwar gibt es heute eine Vielzahl an unterschiedlichen Länderregelungen zur Bewertung der Umweltverträglichkeit, jedoch beziehen sich die meisten auf die Verfahren und Grenzwerte der TL Gestein-StB 04 [3]. Dort wird das auch in vielen weiteren Anwendungsfeldern genutzte Schüttelverfahren mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 10/1 herangezogen, oft in Korngrößen wie 0–32 mm oder 8–11 mm [4]. Als Grenzwerte sind neben dem pH-Wert und der elektrischen Leitfähigkeit auch die Konzentrationen von Chrom, Vanadium und Fluorid aufgeführt, welche zu einer Einstufung der Schlacken in unterschiedliche Materialklassen führen. Diese wiederum sind ein Maß für die Einsatzmöglichkeiten, so dass bei der Materialklasse SWS-1 mit den höchsten Anforderungen deutlich mehr Einsatzmöglichkeiten gegeben sind als für die Materialklasse SWS-2 bzw. bei deren Überschreitung.

Die Ersatzbaustoffverordnung sieht ein anderes Bewertungssystem vor. Die größte Änderung stellt dabei das neue Elutionsverfahren dar, das zu nicht mehr vergleichbaren Konzentrationen im Eluat führt. Das maßgebliche Elutionsverfahren ist das Perkulationsverfahren im Aufwärtsstrom, wobei auch alternativ das Schüttelverfahren genutzt werden kann, beides jedoch mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2/1 [5]. Dabei müssen alle zu vermarktenden Korngrößen die Grenzwerte einhalten oder es wird eine den Ersatzbaustoff charakterisierende Prüfkörnung genutzt im Bereich von 0–22,4 mm mit einem Feinanteil < 4 mm von mindestens 45 M.-%. Darüber hinaus gibt es neben den bisherigen Elementen auch einen Grenzwert für Molybdän sowie neue Grenzwerte für die anderen Parameter.

Dies war bereits 2015 der Anlass für das Forschungsprojekt PROEOS, welches über die AiF-IGF vom BMWi gefördert wurde [6]. Es hat die Grundlagen für zahlreiche metallurgische Einflussmöglichkeiten gelegt, um entsprechend den neuen Bewertungskriterien Elektroofenschlacken dahingehend zu verändern, dass sie in eine Materialklasse gemäß EBV eingestuft werden und demzufolge weiterhin eine Vermarktung im Verkehrswegebau möglich ist.

Im Nachfolgeprojekt PROEOS 2 wurden im Projektzeitraum 01.04.2019 bis 31.12.2021 weitergehende Untersuchungen durch die beiden Forschungsstellen

Zusatz Sand	-	Al-Brik. 10 %	POS 10 %	WZ 10-15 %	WZ 100 %
-	-	-	-	-	QS
A-Sand	BS, QS	BS, QS	BS	BS, QS	-
B-Sand1	BS, QS	-	-	-	-
B-Sand2	BS, QS	-	-	-	-
H-Sand	BS, QS	-	-	BS, QS	-
R-Sand	BS, QS	-	-	BS, QS	-
L-Sand	BS, QS	-	-	-	-
AK-Sand	BS, QS	-	-	-	-
HE-Sand	BS, QS	-	-	-	-

Tabelle 1: Versuchsmatrix der unterschiedlichen Sandqualitäten mit Zusätzen

FEhS – Institut für Baustoff-Forschung und VDEh – Betriebsforschungsinstitut durchgeführt. Die Förderung des Vorhabens fand über die AiF-IGF unter der Nummer 20635 N mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) statt. Dort wurden zuvor entwickelte, betrieblich metallurgische, aber auch aufbereitungstechnische Umsetzungen erprobt. Zielsetzung war es, die Elektroroofenschlacken auch zukünftig in die etablierten Anwendungsfelder zu bringen. Darüber hinaus bot sich durch die Konditionierung die Möglichkeit, auch neue Anwendungsfelder zu prüfen, wie beispielsweise den Einsatz als latent hydraulisches Bindemittel im Zement.

ENTSCHÄUMMITTEL UND EINFLUSS AUF DIE QUALITÄT

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

Beim Öffnen der Schlackentür fließt dann über einen Zeitraum von 10–20 Minuten Schlacke aus dem Ofen. Diese wird entweder in einem darunter stehenden Schlackenkübel aufgefangen oder sie fließt direkt in ein kleines Schlackenbeet (Clean-Pit). Dabei schäumt die Schlacke in den meisten Fällen weiter, was auf-

grund der Gefahr von Überschäumen an dieser Stelle jedoch unerwünscht ist.

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

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 im SiO₂-Gehalt, gibt. So wurden acht unterschiedliche Sandqualitäten eingesetzt, die teilweise noch mit weiteren Zusätzen wie Aluminiumbriketts, Pfannenschlacke (POS) oder Walzzunder (WZ) versehen wurden. Dabei wurde jeweils das Elutionsverhalten der EOS der beiden Stahlgüten Qualitätsstahl (QS) und Baustahl (BS) untersucht. In Tabelle 1 ist die entsprechende Versuchsmatrix dargestellt.

Weiterhin wurde das Auflösungsverhalten der unterschiedlichen Sande beobachtet, welche als Schüttgut dem Kübel mittels einer speziellen Radladerschaufel zugegeben wurden. Dies geschah zum einen optisch sowie durch eine Mineralphasenanalytik zur Identifizierung von nicht aufgelöstem Quarz.



Bild 1: Einblasanlagen im Stahlwerk mit Big-Bag-Aufhängung

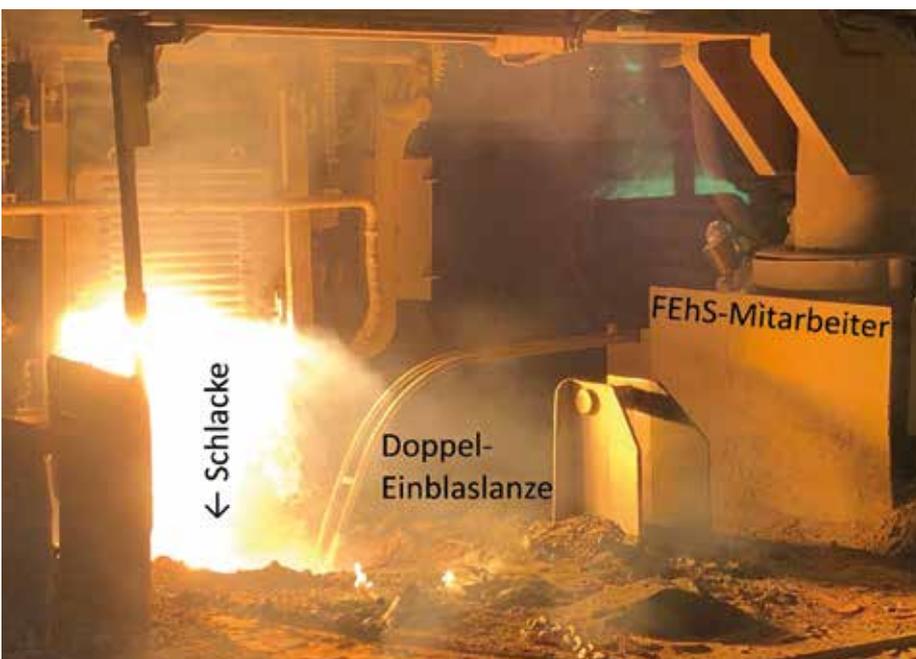


Bild 2: Versuche im Betrieb mit kontinuierlicher Sandzugabe über Doppel-Einblaslanze

Im Rahmen einer Betriebskampagne mit dem BFI wurden zwei mobile Einblasanlagen inkl. Silos mit Big-Bag-Aufhängung im Stahlwerk aufgebaut (Bild 1) und das Auflöseverhalten sowie die Entschäumwirkung untersucht. Dazu wurde eine wie sonst betrieblich als Schüttgut eingebrachte Sandmenge über eine Doppel-Lanze kontinuierlich eingeblasen (Bild 2).

Alle Proben wurden chemisch, mineralogisch und in Bezug auf ihr Elutionsverhalten analysiert und bewertet. Die Bewertung der Umweltverträglichkeit erfolgte dabei gemäß dem derzeit noch gültigen Regelwerk (TL Gestein-StB 04) mit dem S4-Verfahren in der Korngröße 8–11 mm sowie dem zukünftigen Regelwerk, der Ersatzbaustoffverordnung, mit dem Schüttelverfahren 2:1, jeweils mit einer vergleichbaren, aber marktüblichen Korngröße (8/16 mm) und der „Universalkorngröße“ (0/22 mm mit 45 % < 4 mm).

Proben mit guten Ergebnissen hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit wurden anschließend, in Hinblick auf die Eignung als Straßenbaumaterial, auf ihre physikalischen Werte untersucht und bewertet.

Je nach eingebrachter Sandqualität konnten dabei sehr große Unterschiede im Elutionsverhalten aufgezeigt werden (Tabelle 2–3).

Insbesondere die Sande B, H und L führten zu einer deutlich erhöhten Auslaugung gemäß heutigem (hohe V-Konzentrationen), aber auch zukünftigem Regelwerk (sehr hohe Mo-, aber auch hohe V-Konzentrationen). Bei allen Verfahren sind die Baustahl-Qualität

PROEOS II - MAU S4-Verfahren (8/11 mm) Mittelwerte		
BS	Cr	V
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	Cr	V
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		
TL Gestein	Cr	V
SWS-1	30	50
SWS-2	75	100
SWS-3	100	250

Tabelle 2: Eluatkonzentrationen der Schwermetalle nach TL Gestein-StB 04, dargestellt als Materialklasse SWS-1 (grün), SWS-2 (gelb) und SWS-3 (orange) unterschiedlicher Entschäummaterialien

ten jedoch deutlich weniger kritisch als die Qualitätsstahl-Güten. Chrom liegt dabei immer sicher in der höchsten Anforderungsklasse SWS-1, Vanadium in den meisten Fällen ebenfalls, sofern es die BS-Qualitäten sind.

Bei den QS-Güten zeigt sich bisher der A-Sand mit einer Zugabe von Aluminiumbriketts (AB) oder Walzunder (WZ) als geeignet, da er gemäß S4-Verfahren üblicherweise eine SWS-1-Schlacke hervorbringt und lediglich beim Schüttelverfahren 2:1 der QS-Qualitäten für Molybdän nur die Klassifizierung SWS-2 einhält. Walzunder führt in den unterschiedlichen Konditioniermengen zu einer leichten Erhöhung der Molybdäuslaugung, welche in den meisten Fällen jedoch keine Änderung der Zuordnungsklasse bewirkt bzw. bei heutigem Regelwerk kein Parameter mit Grenzwert ist.

Der zusätzliche Einsatz von Pfannenofenschlacke (POS) führt zu keiner signifikanten Änderung der Auslaugung.

Schütteln 2:1 (8/16 mm) Mittelwerte				Schütteln 2:1 (0/22 mm, 45 % <4 mm) Mittelwerte		
BS	Cr	V	Mo	Cr	V	Mo
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	Cr	V	Mo	Cr	V	Mo
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	Cr	V	Mo	Cr	V	Mo
SWS-1	110	180	55	110	180	55
SWS-2	190	450	400	190	450	400

Tabelle 3: 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

Deshalb fokussierten sich die Arbeiten in Hinblick auf die Molybdäuslaugung auf die Unterschiede der BS- und QS-Schlacken. Ziel war es, eine Konditionierung zu entwickeln, die für alle Schlacken gleichermaßen eine SWS-1-Einstufung hervorbringt. Die Arbeiten hierzu wurden mit Untersuchungen zum Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit kombiniert, um diverse Einflussfaktoren in einer Versuchsmatrix zu kombinieren.

Das Auflöseverhalten des Sands beim Einblasen war ähnlich gut wie das Einbringen als Schüttgut. Allerdings war die Entschäumwirkung schlechter, da für eine ähnliche Entschäumwirkung eine größere Menge an Sand benötigt wurde. Um ein Übersäumen des Kübels während des Versuchs im Betrieb zu vermeiden, musste sogar Sand als Schüttgut beigesteuert werden, um keine Prozessstörung durch das Aufschäumen herbeizuführen. Eine Automatisierung des Sandeinbringens ist somit als nicht zielführend zu bewerten.



Bild 3: Abkippen einer Schlacke auf eine Stahlplatte im Schlackenbeet

Projekt angeschafft, in denen die Schlacke langsam über einen Zeitraum von etwa 12–15 Stunden erstarren konnte.

Für die schnelle Abkühlung wurden zum einen Metallplatten auf die Abkippstelle gelegt, um eine rasche Erstarrung durchzuführen (Bild 3). Zum anderen wurde an der Baggerschaufel erstarnte Schlacke als „schnell“ deklariert, da die Abkühlung am Metall deutlich schneller geschieht als im Schlackenbeet.

Es konnte jedoch nicht bestätigt werden, dass die Abkühlung beim partizipierenden Stahlwerk einen großen Einfluss auf die Auslaugung hat. Je nach Sandqualität führen schnelle oder langsame Abkühlungen zu geringeren Auslaugungen, ohne dass ein eindeutiger Trend abzuleiten ist. Dabei ist im S4-Verfahren (vgl. Bild 4) maßgeblich Vanadium für die Überschreitungen der Klasse SWS-1 verantwortlich, im Schüttelverfahren 2:1 ist es maßgeblich Molybdän (Bild 5). Bisher konnte mineralogisch noch keine Erklärung dafür gefunden werden, weshalb sich die Auslaugungen entsprechend den unterschiedlichen Abkühlungen verändern.

Weiterhin wurden direkte Vergleichsuntersuchungen mittels Schüttelverfahren 2:1 der Beet- und Plattenabkühlung an der Korngröße 0–22 mm mit 45 % < 4 mm durchgeführt. Die in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass bei den Qualitätsstahlschlacken mit höherer Basizität tendenziell eine Erhöhung der Auslaugung stattfindet, während die Baustahlschlacken mit einer Basizität ≤ 1 teils deutlich niedrigere Eluatkonzentrationen zeigen. Die Konzentrationen von Chrom lagen deutlich

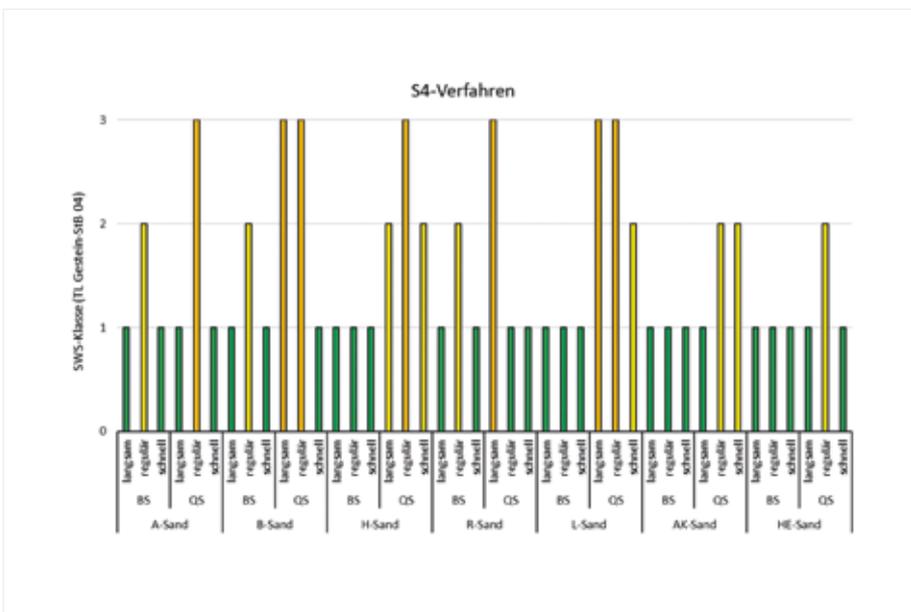


Bild 4: Einordnung der Eluatkonzentrationen aus dem S4-Schüttelverfahren in die Materialklassen der TL Gestein-StB 04

ALTERNATIVE METHODEN ZUR SCHLACKENKÜHLUNG

Da die Abkühlgeschwindigkeit einen Einfluss auf die mineralische Bindungsform und damit auch auf das Elutionsverhalten haben kann,

wurden bereits unterschiedliche Abkühlmethoden untersucht.

Für die langsame Abkühlung wurden durch das Stahlwerk und den Schlackenaufbereiter zwei separate kleine Schlackenkübel für das

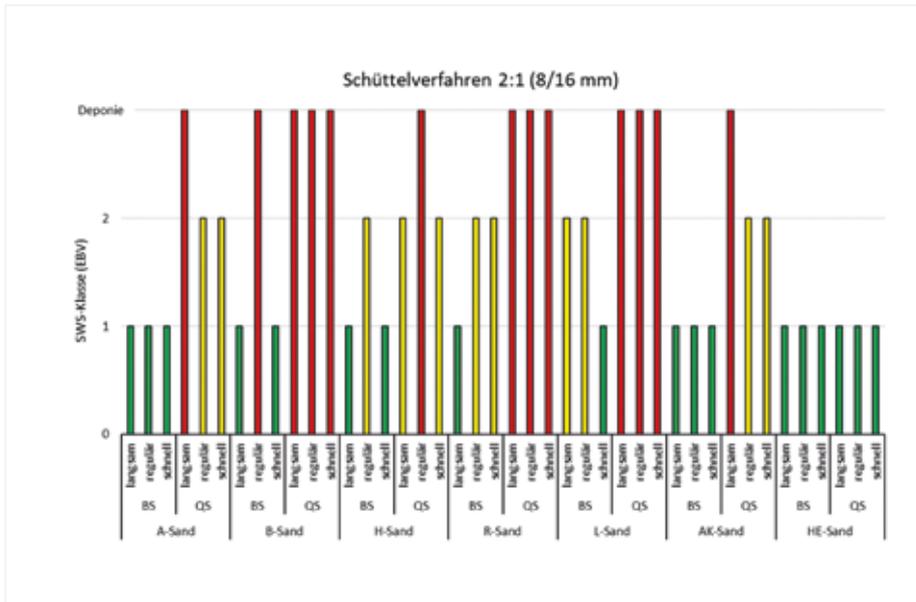


Bild 5: Einordnung der Eluatkonzentrationen aus dem Schüttelverfahren 2:1 in die Materialklassen der EBV bzw. bei Überschreitung in die Deponie-Verbringung

Platte gegenüber Beet	QS1	QS2	BS1	BS2
Eluat				
Cr	<< Grenzwert			
Mo	+ 40 %	+ 56 %	- 13 %	- 91 %
V	+ 38 %	+ 9 %	- 64 %	- 46 %
F	- 56 %	0%	- 50 %	- 33 %
Feststoff				
C/S	1,30	1,27	0,94	0,90

Tabelle 4: Vergleich der Auslaugung Platte gegenüber Beet im Schüttelverfahren 2:1 an Korngröße 0–22 mm mit 45 % < 4 mm sowie C/S-Basizität



Bild 6: Vier Chargen langsam abgekühlte EOS, davon 2 x dicht und stabil und 2 x zerfallen

unterhalb des Grenzwerts, weshalb eine qualitative Betrachtung hier nicht sinnvoll ist.

Die langsam abgekühlten Proben zeigten aufgrund der geringen Porosität sehr gute physikalische Kennwerte für den Einsatz im Verkehrswegebau. Je nach erzielter C/S-Basizität konnte ein für EOS sonst untypischer Dicalciumsilikaterfall beobachtet werden, welcher sich nur durch die besonders langsame Abkühlung zeigte. Durch die eingestellte Basizität von etwa 1,75 bei den Schlacken aus der Qualitätsstahlerzeugung bestätigt sich auch bei einer thermodynamischen Betrachtung, dass große Mengen an Dicalciumsilikat gebildet werden, die infolge von wenig Phosphor bzw. einer weniger schnellen Abkühlung zu einem Modifikationswechsel und letzten Endes zu einem Zerfall führen (Bild 6, rechte Seite). Die EOS aus der Baustahlproduktion hatten bei ähnlicher Sandzugabemenge eine geringere Basizität von 0,81 bzw. 1,13, so dass diese außerhalb des Dicalciumsilikats lagen und stabil blieben. Durch die langsame Abkühlung entstand ein besonders dichtes Material.

EINFLUSS DER AUFBEREITUNGSTECHNIK AUF DIE UMWELTVERTRÄGLICHKEIT

Für die Ermittlung des Einflusses der Aufbereitungstechnik auf die Umweltverträglichkeit wurden gewisse EOS-Körnungen mehrfach gebrochen. Zusätzlich wurde die Magnetfeldstärke durch die Änderung der Magnethöhe an der Aufbereitungsanlage variiert (Bild 7).

So wurden laut Waage am Radlader etwa 100 t Elektroofenschlacke in der Korngröße 0–45 mm



Bild 7: Herablassen des Überbandmagneten auf die niedrigste Einstellung zur Erhöhung der Magnetfeldstärke auf die EOS

	Referenz	Nicht magnetisch	Magnetisch
pH-Wert	11,5	11,7	11,7
El. Leitfähigkeit	788 $\mu\text{S}/\text{cm}$	922 $\mu\text{S}/\text{cm}$	935 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Chrom		<< Grenzwert	
Molybdän	Referenz	+ 6 %	+ 70 %
Vanadium	Referenz	- 15 %	- 60 %
Fluorid	Referenz	- 14 %	- 14 %

Tabelle 5: Eluatkonzentrationen von EOS 0–45 mm aus dem Schüttelverfahren 2:1 als Referenz sowie qualitative Änderung der als nicht magnetisch und magnetisch klassifizierten Fraktionen

regulär über die Anlage gefahren (gebrochen, gesiebt, magnetisch getrennt). Diese Probe wurde als Referenz genutzt, da sie den heutigen Status quo der Aufbereitung darstellt. Nach der Verringerung der Höhe des Überbandmagneten wurden gut 91 t dieses Materials erneut über die Anlage gefahren, wovon etwa 0,5 t durch den Überbandmagneten ausgeschleust wurden. Diese zwei Proben konnten als „magnetisch“ sowie „nicht magnetisch“ deklariert werden. Die Proben wurden im Anschluss im Schüttelverfahren 2:1 in der Produktkorngröße ausgelaut.

Für die Untersuchungen zum doppelten Brechen wurden durch die Aufbereitungsanlage etwa 389 t Vormaterial in der Korngröße 32–80 mm sowie 317 t Vormaterial in der Korngröße 16–80 mm behandelt. Beide Fraktionen stellen einen Überkornanteil von üblichen Produktkornungen dar.

Die drei so erzeugten Eluate zeigten hinsichtlich der Schwermetalle teils deutliche Unterschiede (Tabelle 5). Insbesondere beim Molybdän wurden deutlich höhere Konzentrationen in der magnetischen Fraktion gemessen, wodurch die Vergesellschaftung von Molybdän mit dem Eisen sich weiterhin bestätigt. Dahingegen sind die Konzentrationen von Vanadium, das vornehmlich in die mineralische Fraktion übergeht, um mehr als die Hälfte geringer als in der nicht magnetischen Fraktion.

So konnte gezeigt werden, dass eine stärkere Magnettrennung durchaus zu einer Verbesserung der Eluatkonzentration führen kann. Jedoch muss hier eine Ein-



Bild 8: Wassergranulation von Elektroofenschlacke aus kleinem Kübel am Schlackenbeet

zelbetrachtung der Parameter durchgeführt werden.

Weiterhin muss beachtet werden, dass eine stärkere Magnettrennung zu mehr Mineralik in der magnetischen Fraktion führt. Diese magnetische Fraktion wird üblicherweise wieder über den Elektroofen zurückgeführt, wobei der höhere Mineralikanteil dann wiederum zu einem erhöhten Energiebedarf führt.

Das doppelte Brechen der EOS führte in Bezug auf die Umwelteigenschaften zu keiner Verbesserung. Jedoch verbesserten sich die Schlagzertrümmerungswerte von SZ_{26} auf SZ_{22} um eine Klasse:

Referenz (einfach gebrochen): 23,7 M.-%; entspricht Klasse SZ_{26}
Doppelt gebrochen: 19,5 M.-%; entspricht Klasse SZ_{22}

Die Werte der Klasse SZ_{18} für eine hochwertige Anwendung als Splitt im Asphalt konnten jedoch nicht erreicht werden. Zudem lag das Ausbringen zur Erzeugung einer doppelt gebrochenen Körnung 8–11 mm, je nach Vormaterial, zwischen 0,7 % und 3,2 %.



Bild 9: Wassergranulation größerer Mengen an EOS zur Nutzung im Zement

WASSERGRANULATION VON ELEKTROOFENSCHLACKE

Neben den unterschiedlichen Abkühlbedingungen wurde Elektroofenschlacke auch am Schlackenbeet händisch mittels Wasser granuliert. Dazu wurden die mobilen Granulationsapparaturen des FEhS-Instituts genutzt (Bild 8).

Aufgrund der positiven Ergebnisse der ersten Versuche wurden größere Mengen von mehreren Chargen granuliert, um den Einfluss der produktionsbedingten



Bild 10: Aufbau der Wassergranulations-Kreislaufführung

Schwankungen darstellen zu können. So wurden im Rahmen des Projekts etwa 2 Tonnen EOS granuliert, siehe Bild 9.

Neben den meisten Versuchen, bei denen die Granulationsanlage mit Frischwasser betrieben wurde, bestand ein Versuchsaufbau aus einer Kreislaufführung des Wassers. Der Aufbau der Kreislaufführung, mittels IBC-Behälter mit ca. 760 L Volumen, ist in Bild 10 gezeigt. So konnten mit etwa 930 Liter Wasser ca. 100 kg Schlacke granuliert werden.

Zur Verfolgung einer möglichen Anreicherung an Schwermetallen und weiteren Stoffen im Wasser wurde über einen Bypass alle 5 Minuten eine Wasserprobe zur weiteren Analytik beim BFI entnommen.

Der aus der Granulation resultierende Stoffeintrag in den betrieblichen Wasserkreislauf wurde durch das BFI auf eine Stoffmenge von 1.000 kg Schlacke extrapoliert und lag auf einem insgesamt niedrigen Niveau, siehe Tabelle 6.

	Stoffeintrag über Schlacke
Chrom gesamt [g]	0,0035
Fluorid [g]	5,5
Molybdän [g]	0,0026
Vanadium [g/L]	0,0113

Tabelle 6: Stoffeintrag während des exemplarischen Granulationsversuchs pro Tonne Schlacke

Die Auswirkungen des Stoffeintrags auf einen betrieblichen Prozesswasserkreislauf wurden in Simulationen für einen typischen Standort mit einem Elektrostahlwerk abgeschätzt. Im Rahmen der Simulationen wurde der ermittelte Stoffeintrag für einen Prozesswasserkreislauf mit einem Volumen von ca. 200 m³ bilanziert. Der Stoffeintrag über die Eluation der Schlacke im Rahmen der Schlackengranulation fällt deutlich geringer aus. Eine Ausnahme bildet hier das Fluorid. Aufgrund des vorhandenen Calciums ist von einer parallel stattfindenden Fällung auszugehen, die zu einer Verringerung der Fluoridkonzentration für die Schlackengranulation führt.

Von betrieblich höherer Relevanz wird der notwendige Wasserbedarf im Rahmen einer Schlacken Kühlung eingeschätzt. Aufgrund der abzuführenden Wärmemengen in Höhe von ca. 750.000 kJ je Tonne Schlacke wird von einem erheblichen Wasserbedarf in Verbindung mit einer Aufsalzung des Kreislaufwassers ausgegangen.

Alle erzeugten wassergranulierten Schlackeproben wurden anschließend auf ihre Eignung für den Einsatz im Zement untersucht. Dazu wurde zum einen der spezifische Energiebedarf für die Mahlung ermittelt, Mörtelprismen in einer 50/50-Mischung mit einem CEM-I-Referenzzement hergestellt sowie die Hydratationswärmen mittels Wärmeflusskalorimeter ermittelt. Weiterhin wurde eine größere Menge von knapp einer Tonne granulierter Schlacke in einer Technikummühle aufgemahlen und für größere Versuchsserien genutzt.

Neben den technischen Aspekten waren auch die Umwelanforderungen gemäß den Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG) der Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen des DIBt Bestandteil der Prüfung. Derzeit zählen Feststoffgehalte und Eluatkonzentrationen der granulierten EOS, die Stofffreisetzung im Eluat von Festbeton sowie auch der rezyklierten Gesteinskörnung.

Technische Eigenschaften

Es zeigte sich, dass der Mahlergiebedarf bis 2.000 Blaine (cm²/g) identisch mit regulärem Hüttensand ist, bei weiterem Mahlen jedoch ansteigt (+ 9 % bei 4.000 Blaine, + 20 % bei 6.000 Blaine). Bedingt ist dies wohl durch die höheren Eisenoxidgehalte sowie die noch kristallinen Anteile in der Schlacke. Eine mikroskopische Glasgehaltsbestimmung, wie sie beim Hüttensand üblich ist, kann für die Elektroofenschlacke jedoch nicht durchgeführt werden, da Eisen- und Manganoxid auch glasige Körner schwarz färben, so dass hier nur die Abschätzung mittels Röntgenbeugung bleibt.

Als maßgebliches Bewertungskriterium für die technische Leistung im Zement wurden die Mörteldruckfestigkeiten herangezogen. Es zeigte sich, dass die meisten Granulate im unteren bis mittleren Bereich der Mörteldruckfestigkeit üblicher Hüttensande liegen, welche regelmäßig durch das FEhS-Institut von seinen Mitgliedern ermittelt wird (FEhS HS-Monito-

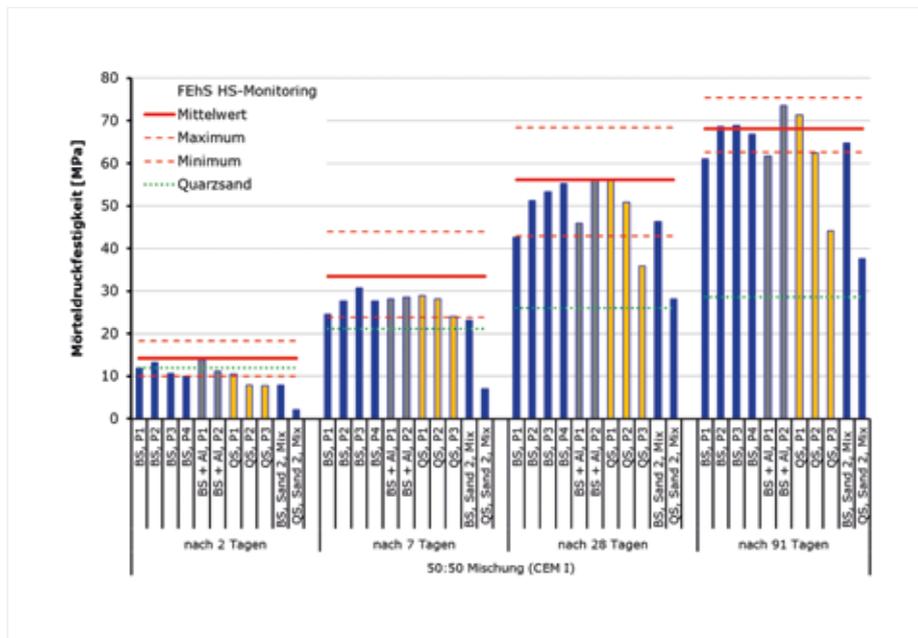


Bild 11: Mörteldruckfestigkeiten verschiedener EOS-Granulate mit CEM I (50/50) nach 2, 7, 28 und 91 Tagen

Parameter	Einheit	Probe MAU 1	Anforderungswerte ABuG Tab. A-4
As	mg/kg	1,4	150
Cd		< 0,1	10
Cr _{gesamt}		1.642	600
Cu		80	400
Hg		< 0,10	5
Ni		12	500
Pb		1,7	700
Tl		< 0,10	7
Zn	144	1.500	

Tabelle 7: Feststoffgehalte für die in der ABuG geregelten anorganischen Parameter im Königswasserextrakt

Parameter	Einheit	P2020-05179	P2020-05180	Anforderungswerte ABuG Tab. A-4
pH-Wert	[-]	10,2	10,1	10–13
Leitfähigkeit	[µS/cm]	690	370	1.500
Cr	[µg/l]	0,8	0,3	100
V	[µg/l]	6,9	3,3	250
F	[mg/l]	< 0,4	< 0,4	5

Tabelle 8: Stoffkonzentrationen im Eluat für die in der ABuG geregelten Parameter aus dem Schüttelverfahren 10:1 (DIN EN 12457-4)

ring), Bild 11. Teilweise lagen die Festigkeiten aber auch über den Mittelwerten, so dass hier, trotz

der noch hohen Eisenoxidgehalte, ein leistungsfähiges Material erzeugt wurde.

Die Schwankungen in den Festigkeiten können gut mit den Parametern Basizität und Glasgehalt, welche über die quantitative Röntgenbeugung mittels Rietveld-Methodik abgeschätzt wurden, erklärt werden. Deshalb zeigen sich besonders gute Gehalte bei der ersten Qualitätsstahlprobe mit recht hoher Basizität, aber dennoch einem Glasgehalt von 90 %. Höhere Basizitäten führten bei der Granulation zu einer spürbar höheren Viskosität und resultierten in einem niedrigeren Glasgehalt (z. B. Probe 3 der Qualitätsstahl-EOS).

Umweltanforderungen

Die Umweltanforderungen wurden anhand mehrerer Parameter untersucht. Neben der ABuG wurden die Anforderungen der DIN 4226-101 sowie nach dem DVGW-Arbeitsblatt W 347 abgeprüft.

Dazu wurden zunächst die Spurenbestandteile im Königswasserextrakt bestimmt (vgl. Tabelle 7) sowie am Granulat der Korngröße < 4 mm mittels Schüttelverfahren 10:1 Eluate erzeugt und mit den Anforderungswerten der ABuG verglichen (vgl. Tabelle 8).

Weiterhin wurden Festbetonprüfkörper erzeugt, die im Trogverfahren ausgelaugt werden. Die in der Tabelle 9 aufgelisteten Konzentrationen von 8 Eluaten zwischen 0, 25 und 64 Tagen wurden bestimmt. Anschließend wurden die kumulativen Freisetzungungen entsprechend der DIN CEN/TS 16637-2 berechnet und mit den Anforderungswerten der ABuG verglichen.

Weitere Probekörper wurden im Alter von 28 Tagen gebrochen und auf eine Prüfkörnung von 2–10 mm abgetrennt, um die Auslaug-

Parameter	Einheit	Freisetzung kumulativ berechnet		Anforderungs- werte ABuG Tab. A-6
		BG = 0	BG = BG	
As	[mg/m ²]	0,20	0,21	11
Ba		38,42	38,42	375
Cd		0,000	0,065	0,56
Co		0,00	0,33	8,8
Cr _{gesamt}		0,92	0,96	7,7
Cr VI		0,0	6,5	6,6
Cu		2,22	2,30	15,4
Hg		0,000	0,065	0,22
Mo		0,25	0,74	38,6
Ni		1,74	1,75	15,4
Pb		0,20	0,20	7,7
Sb		0,14	0,14	5,5
Tl		0,000	0,065	0,88
V		1,60	1,60	4,4 *
Zn		6,32	7,55	63,9
Cl		662	907	275515
F		0	167	826
SO ₄	531	776	264495	

* Derzeit ausgesetzt

Tabelle 9: Kumulierte Freisetzung im Trogverfahren DIN CEN/TS 16637-2 mit dem Festbetonprüfkörper P2019-04947 und Vergleich mit den Anforderungswerten gemäß ABuG, Tabelle A-6

Parameter	Einheit	P2021- 01149	Höchstwerte DIN 4226-101
pH-Wert	[-]	11,7	12,5*
Leitfähigkeit	[µS/cm]	1.089	3.000*
As	[µg/l]	0,2	50
Pb		< 0,1	5
Cd		< 0,1	5
Cr		< 0,1	5
Cu		10,5	200
Ni		6,9	100
Hg		< 0,1	2
Zn		22,5	400
Cl ⁻	[mg/l]	3,8	150
SO ₄		24,0	600
Phenolindex		< 0,010	0,1

* Kein Ausschlusskriterium

Tabelle 10: Konzentrationen im Eluat der rezyklierten Gesteinskörnung im Schüttelverfahren gemäß DIN EN 12457-4 im Vergleich zu den in der DIN 4226-101 aufgeführten Höchstwerten

eigenschaften der rezyklierten Gesteinskörnung zu testen. Dafür wurde gemäß DIN 4226-101:

2017-08 ein Schüttelversuch (DIN EN 12457-4a) mit der gebrochenen Körnung durchgeführt und die

Eluate analysiert. Die Ergebnisse der Stoffkonzentrationen im Eluat der gebrochenen Gesteinskörnung sind in Tabelle 10 aufgeführt und den in der DIN 4226-101 aufgeführten Anforderungswerten gegenübergestellt. Alle im Eluat gemessenen Werte entsprechen den Anforderungen der DIN 4226-101 für rezyklierte Gesteinskörnungen.

Abschließend wurde die Eignung der granulierten EOS als Zementhauptbestandteil gemäß den „Hygienischen Anforderungen an zementgebundene Werkstoffe im Trinkwasserbereich – Prüfung und Bewertung“ des DVGW-Arbeitsblatts W 347 untersucht. Hierzu wurden mit dem Prüfzement Mörtel hergestellt, entsprechend nachgelagert und ausgelagert.

Die Anforderungswerte sind nach den vier Anforderungsbereichen gegliedert und in Tabelle 11 dargestellt:

- I Zementmörtelauskleidung für Guss- und Stahlrohre
- II Betonrohre ≥ DN 300, Betonbehälter, Zementmörtel für Behälterauskleidung
- III Fliesenkleber, Fugenmörtel, Zementauskleidung für Formstücke, Reparaturmörtel, Betonrohre für Rohrwasserleitung
- IV Bauteile in Trinkwasserschutz-zonen I, II oder III

Entsprechend den umwelttechnischen Untersuchungen gemäß ABuG, DIN 4226-101 und dem DVGW-Arbeitsblatt W 347 konnten alle Grenzwerte in den dargestellten Anwendungsbereichen eingehalten werden. Eine Ausnahme stellt der Parameter Chrom im Feststoff dar, welcher gemäß

Parameter		P2020-05935			Anforderungswerte Anwendungsbereich			
		I	II	III	I	II	III	IV
Prüfbeginn	[d]	8	11	14				
Prüfzeitpunkt nach	[d]	10	13	16				
pH-Wert	[-]	10,8	9,0	8,1				
El. Leitfähigkeit	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	463	419	646				
As	[$\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$]	0,004	0,004	0,005	0,05	0,05	0,05	0,05
Pb		0,00	0,00	0,00	0,1	0,1	0,1	0,1
Cd		0,001	0,001	0,001	0,05	0,05	0,05	0,05
Cr		0,01	0,01	0,01	0,3	0,3	0,3	0,3
Li		0,24	0,23	0,24	-	0,3	0,3	-
Ni		0,02	0,02	0,02	0,2	0,2	0,2	0,2
TOC		0,02	0,02	0,01	2,5	10	15	-
Trübung nach Filtration	[FAU]	0,0	0,0	0,0	Kein	Kein	Kein	-
Geruch		Kein	Kein	Kein	0,0	0,0	0,0	-

Tabelle 11: Konzentrationen in den Eluaten der Prüfmörtel nach DVGW-Arbeitsblatt W 347

ABuG, Tabelle A-4, auf 600 mg/kg limitiert ist und in der nur mit Sand konditionierten EOS nicht eingehalten werden kann.

FAZIT

Im Projekt konnten die Einflüsse der unterschiedlichen Sandqualitäten auf die Umweltverträglichkeit hinreichend gezeigt werden, so dass sich daraus Ableitungen für die partizipierenden Stahlwerke, aber auch eine Übertragbarkeit auf weitere Stahlwerke in Deutschland ergeben. Eine sichere Einhaltung der Materialklasse SWS-1 nach Ersatzbaustoffverordnung konnte jedoch nicht erzielt werden, lediglich eine Verbesserung, so dass sicher SWS-2 eingehalten wird sowie ein Großteil der Parameter der SWS-1. Bei Inkrafttreten der Ersatzbaustoffverordnung zum August 2023 ist nun sichergestellt, dass die Elektroroofenschlacke in gewissen Anwendungen des Straßen- und Wegebau vermarktet werden darf. Dadurch können weiterhin die KMU aus dem Bereich der Schlackenaufbereitung, aber auch die zahlreichen Anwender, oft im Bereich der KMU, darauf zugreifen. Zusätzlich werden dadurch natürliche Ressourcen geschont, da für die verwendete Menge an Elektroroofenschlacke keine natürlichen Gesteinskörnungen benötigt werden.

Die positiven Ergebnisse aus AiF-Vorgängerprojekten konnten in betrieblichen Versuchen bestätigt werden. In das Kreislaufwasser zur Schlackenabkühlung bzw. des Schlackenplatzes eingetragene Legierungselemente können nahezu vollständig abgetrennt werden. Das Behandlungsverfahren auf Basis der Adsorption wurde mit einer Vorfiltration und einer Neutralisationseinheit kombiniert. Beide Behandlungsschritte sind für den betrieblichen Einsatz notwendig. Die erzielten Ergebnisse sind direkt von KMU des Anlagenbaus nutzbar.

Besonders positiv waren die Untersuchungen zur Entwicklung eines neuen Produkts für die Zementindustrie aus schwarzer Elektroroofenschlacke. Durch die betrieblich umgesetzte Sandbehandlung besitzt die Schlacke eine passende chemische Zusammensetzung, um diese größtenteils glasig erstarren zu lassen. Zudem zeigte dieses Produkt latent hydraulische Eigenschaften, welches für eine Anwendung in der Zementindustrie besonders interessant ist. Insbesondere in Hinblick auf die Notwendigkeit in der deutschen Industrie, die CO_2 -Emissionen zu verringern, kann dieses Produkt dazu einen interdisziplinären Beitrag leisten. So kann in der Zementindustrie der Portlandzementklinker mit großem CO_2 -Fußabdruck

substituiert werden, wodurch CO₂-Emissionen und natürliche Ressourcen eingespart werden.

Ein wesentlicher Punkt sind hier jedoch noch die Grenzwerte für Feststoffgehalte. Dabei wird üblicherweise auf die ABuG verwiesen, welche den Anwendungsfall wasserberührter Betone regelt. Die dort geforderten Grenzwerte können, bis auf den Gesamtchromgehalt im Feststoff, alle eingehalten werden. Durch eine Umsetzung einer Granulationsanlage für Elektroofenschlacke und die Möglichkeit für die Zementindustrie, dieses Material regelkonform zu nutzen, könnten durch die vielen in Deutschland verteilten Elektrostahlwerke viele Zementstandorte von diesem Material profitieren.

Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse, inklusive der Darstellung des Kühlwasser-Reinigungs-

prozesses, welcher durch das BFI adaptiert und erprobt wurde, ist im AiF-Schlussbericht Nr. 20635 N enthalten.

DANKSAGUNG

Dieses Projekt hat eine Förderung des BMWK über die AiF-IGF erhalten und wurde unter der Fördernummer 20635 N geführt.

Dem Fördergeber wird an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt. <<<



LITERATUR

- [1] Merkel, Th.: Daten zur Produktion und Nutzung von Eisenhüttenschlacken im Jahr 2021. Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 29 (2022), 53–54
- [2] Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technische Bauwerke (Ersatzbaustoffverordnung), BGB 2021 Teil I Nr. 43, 16.07.2021
- [3] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV): Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau, 2004/Fassung 2018
- [4] DIN 12457-4: Charakterisierung von Abfällen – Auslaugung; Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen – Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung), 2003-01
- [5] DIN 19529: Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg, 2009-1
- [6] DIN 19528: Elution von Feststoffen – Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen, 2009-1
- [7] Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 18812 N: Nachhaltige Produktion, Aufbereitung und Nutzung von Elektroofenschlacken aus dem Stahlherstellungsprozess durch metallurgische Maßnahmen und einen neuartigen, geschlossenen Waschprozess, 2017

NEUARTIGES STABILISIERUNGSVERFAHREN ZUM HEISSTRANSPORT VON PFANNENOFENSCHLACKE IN DEN ELEKTROLICHTBOGENOFEN ZUR RÜCKGEWINNUNG VON KALKTRÄGERN SOWIE WÄRME

A. Morillon, PhD; D. Algermissen, M.Sc.
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Dr.-Ing. D. Mudersbach; S. Schüler, B.Eng.
(Max Aicher Umwelt GmbH, Meitingen)

ABSTRACT

Zur Überwindung logistischer Hindernisse durch das Chargieren von flüssiger Pfannenofenschlacke (POS) in den Elektrolichtbogenofen (EAF) zur Wiederverwendung von POS als Kalksubstitut und zur Energierückgewinnung wurde im Rahmen des RFCS-Projekts ECO-SLAG ein neues Verfahren, das „Sandwich“-Konzept, entwickelt. Das Sandwich-Konzept basiert auf dem Abstich von POS/Reststahl aus mehreren Chargen in einen Zwischenbehälter (im Falle des Projekts ein Tundish), der dann zum EAF transportiert werden kann. Die Temperatur des POS/Reststahl-Sandwichs sollte dabei unterhalb der Erstarrungstemperatur der POS (unter 1.000 °C), aber oberhalb der Zerfallstemperatur, welche im Projekt mit 200 °C ermittelt wurde, gehalten werden. In diesem Beitrag werden die Ergebnisse von Laborversuchen zur Bestimmung der Zerfallstemperatur von POS und von industriellen Versuchen mit dem Sandwich-Konzept vorgestellt. Die daraus resultierende EAF-Schlacke zeigte,

dass das Recycling der POS keine negativen Auswirkungen auf die Umweltverträglichkeit der entstehenden EAF-Schlacke hatte. Die durch das chargierte Sandwich eingesparte Energie im EAF konnte aufgrund zu weniger Versuche jedoch nicht in den Messdaten eindeutig identifiziert werden, aber ein zusätzlicher Energiebedarf wurde auch nicht beobachtet. Nichtsdestotrotz weist das entwickelte Verfahren zur Erstarrung ein gutes Potenzial auf, so dass Langzeitversuche durchgeführt werden müssen, um die eingesparte Menge an Kalk und Energie statistisch abgesichert quantifizieren zu können.

EINLEITUNG

Pfannenofenschlacke ist ein industrielles Nebenprodukt aus der Sekundärmetallurgie zur Herstellung hochwertiger Stähle. Der Rohstahl aus dem Elektrolichtbogenofen wird zur Erzielung einer bestimmten Qualität durch verschiedene Zusätze behandelt, wodurch das finale Stahlprodukt und die POS entstehen. Es wird davon ausge-

gangen, dass für jede Tonne Stahl 1–8 % POS erzeugt werden [1]. Da in der EU im Jahr 2021 152,6 Mio. t Rohstahl produziert wurden [2], kann davon ausgegangen werden, dass mindestens 1,5 Mio. t Pfannenofenschlacken erzeugt wurden. Die Nutzungsrate von POS hängt dabei von dem jeweiligen Land und dem Stahlwerk ab. Jedoch erweist sich die Anwendung oftmals als schwierig, so dass es letztlich zu einer Deponierung kommt. Die Nutzungsrate von POS ist maßgeblich dadurch limitiert, da sie aufgrund des enthaltenen Dicalciumsilikats (C_2S) zu einem feinkörnigen Zerfall neigt.

POS kann, je nach ihren Eigenschaften und den Möglichkeiten im Umfeld des Stahlwerks, intern oder extern recycelt werden. Die Möglichkeiten hängen von den rechtlichen Rahmenbedingungen in einem bestimmten Gebiet, dem Bedarf und den Kosten für Primärressourcen, der Akzeptanz in der Gesellschaft und den logistischen Möglichkeiten innerhalb des Stahlwerks ab.

Zu den externen Verwendungsmöglichkeiten von POS gehört die Nutzung als Kalkdüngemittel oder zur Bodenstabilisierung. Intern kann die POS in einem EAF als Ersatz für Kalk mit oder ohne Wärmerückgewinnung recycelt werden, je nachdem ob dies in flüssiger oder fester Form geschieht [3, 4]. Die feste POS kann auch im Hochofen als Schlackenbildner eingesetzt werden [5]. Ein weiteres Beispiel ist die Konditionierung von EAF-Schlacke mit POS, um beispielsweise die Vanadium(V)-Auslaugung zu verringern. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die entstehende EAF-Schlacke die Grenzwerte für andere Parameter einhält [3, 6]. Der direkte Wiedereinsatz von flüssiger POS in den EAF wird in einigen wenigen Stahlwerken in Europa praktiziert. Die meisten Stahlwerke verfügen jedoch nicht über die logistischen Möglichkeiten für den Flüssigeinsatz bzw. die erstarrte POS zerfällt und kann aufgrund von auftretenden Staubemissionen nicht in den EAF chargiert werden.

Zwei frühere RFCS-Projekte befassten sich mit dem Recycling von POS in den EAF [7, 8].

Kuehn et al. untersuchten das Recycling von POS in flüssigem und festem Zustand in industriellen Versuchen. Die flüssige POS wurde direkt aus dem Kübel in den EAF chargiert, mit dem erfolgreichen Ergebnis, dass 50–80 % der erzeugten POS wieder intern so rezykliert wurden und gleichzeitig 15 % Kalk über einen Zeitraum von einem Jahr eingespart werden konnte. Im Energieverbrauch wurde dabei ein Unterschied von durchschnittlich bis zu 0,4 % fest-

gestellt, der vermutlich auf Wärmeabstrahlungsverluste während der EAF-Deckelöffnung zurückzuführen ist. Kuehn et al. untersuchten auch die Zugabe von fester POS im Elektrostahlwerk, da die Zugabe von flüssiger POS aus verschiedenen Gründen (Logistik, Zeitplan usw.) nicht in allen Stahlwerken möglich ist. Je nach Korngröße der POS kann sie entweder durch pneumatische Injektion oder durch Agglomeration der Feinanteile (z. B. Pelletierung) vor dem Chargieren zugegeben werden. Etwa 15 % Kalk konnten durch die POS ersetzt werden, ohne die Basizität der entstehenden EAF-Schlacke zu verändern. Dabei wurden nur geringfügige Auswirkungen auf die Metallurgie und die Stahlqualität festgestellt.

Colla et al. (RFCS EIRES-Projekt) führten eine Fallstudie unter Verwendung des Aspen-Simulations-Tools durch, um die Umweltauswirkungen des Recyclings von fester POS in den EAF zu bestimmen, z. B. die Variation des Inputs (POS, Kalk, Energie) und des Outputs (Erzeugung von Abfällen und Nebenprodukten, Metallausbeute usw.). In der Fallstudie wurde festgestellt, dass für das Umschmelzen der POS zusätzliche Energie benötigt wird, während gleichzeitig eine größere Menge an EAF-Schlacke erzeugt wurde. Unter Umweltgesichtspunkten und im Hinblick auf die verwendeten Kennzahlen war die Zugabe von POS in den EAF jedoch besser als der derzeitige Prozess.

Um logistische Probleme in verschiedenen Stahlwerken zu lösen, in denen eine direkte Chargierung der geschmolzenen POS in den EAF nicht möglich ist und in denen

erstarrte POS auch nicht in den EAF eingebracht werden kann, wird in diesem Artikel das „Sandwich“-Konzept vorgestellt, mit dem Ziel der Chargierung flüssiger POS in den EAF zur Rückgewinnung von Wärme und Kalk. Dieses Verfahren wurde im RFCS-Projekt ECOSLAG „Erstarrung von Stahlwerksschlacke mit Energierückgewinnung zur Herstellung eines hochwertigen Schlackenprodukts für ein nachhaltiges und umweltfreundliches Recycling“ (Juni 2018 bis Mai 2022) entwickelt. Die Notwendigkeit bestand darin, die POS vor dem Zerfall für den Transport erstarrt zu halten und gleichzeitig dem Stahlwerk die Zeit zu geben, den Transport durchzuführen und auf den EAF-Prozess abzusichern, bis dieser bereit für die POS-Chargierung ist. Das Konzept sah vor, einen Bereich auszuwählen, in dem der Kran zwei bis fünf Chargen der POS mit Reststahl aus den Pfannen in einen Tundish umfüllen kann. Dort sollte das POS/Reststahl-Sandwich so weit erstarren, dass es herausgekippt werden kann, ohne zu zerbrechen, aber auch noch heiß genug ist, bevor der Dicalciumsilikatzerfall startet. So können Staubemissionen vermindert und die Wärmerückgewinnung maximiert werden. Dazu wurden Laborversuche am FEhS-Institut durchgeführt, um die Temperatur des Zerfallsbeginns der POS zu ermitteln, sowie industrielle Versuche, um die Logistik des Sandwich-Konzepts zu testen.

METHODEN

Das Sandwich-Konzept

Da der POS-Kübel nicht immer zum EAF transportiert werden kann, weil die Kranbahnen und Kranbelegungen dies in den meis-

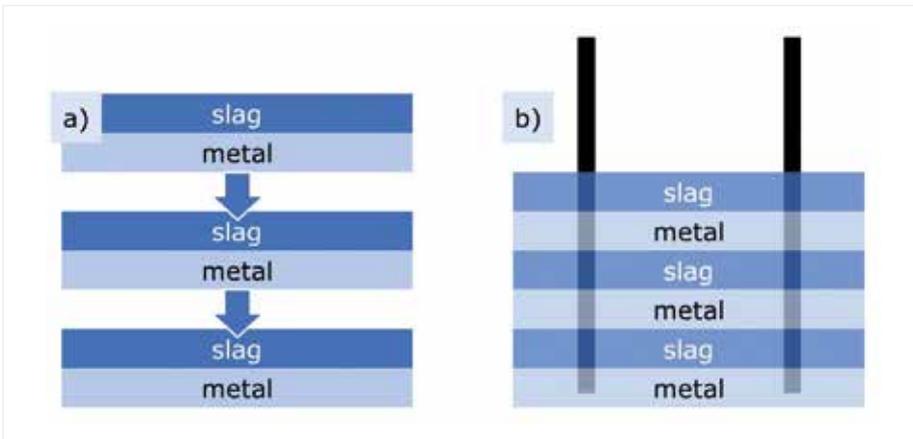


Bild 1: a) Separation von Schlacke und Metall im Tundish nach drei Chargen; b) Nutzung von Stangen, um das „Sandwich“ aus dem Tundish zu entnehmen

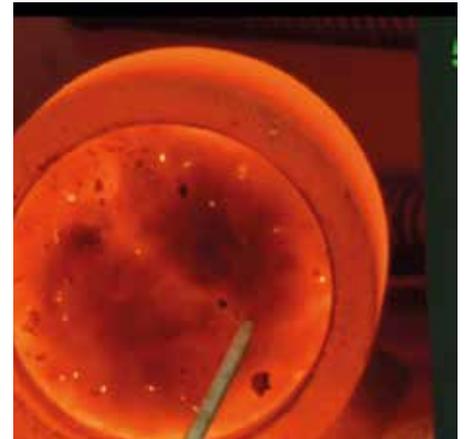


Bild 2: POS im Muffelofen mit Thermolement bei etwa 600 °C



Bild 3: Aufzeichnen der POS während des Abkühlens



Bild 4: POS im Muffelofen mit Thermolement während des Zerfalls



Bild 5: Tundish nach Zustellung

ten Stahlwerken nicht zulassen, wurde ein Sandwich-Konzept entwickelt. Die Idee ist, einen Behälter, in diesem Fall einen Tundish, zu haben, in den POS umgefüllt werden kann. Die POS kann dabei auch unterschiedliche Anteile an Metall enthalten. Die Zeitspanne zwischen dem Abstich und der Chargierung des POS-Sandwichs in den EAF ist dabei sehr wichtig. Die Schlacke muss so weit erstarren, dass sie aus dem Tundish entnommen und zum EAF transportiert werden kann. Sie darf aber nicht so weit abgekühlt sein, dass sie anfängt, zu zerfallen. Die Idee ist, die Schlacke so „heiß“ wie möglich zu halten, um das maximale Energiepotenzial zu nutzen.

Zwischen den einzelnen Abstichen hat das Metall in der Schlacke Zeit, sich von der Schlacke zu trennen. Das Ergebnis sieht aus wie ein „Sandwich“ mit Schichten aus Metall und Schichten aus Schlacke (Bild 1). Während des Erstarrungsprozesses war die ursprüngliche Idee, Stangen in den Tundish einzuführen, um die erstarrete POS anzuheben und sie in dem EAF zu chargieren.

Laborversuche zur Ermittlung der Zerfallstemperatur von POS

Um zu verstehen, in welchem Temperaturbereich die POS gehalten werden muss, bevor sie dem EAF zugeführt wird (POS muss

dem EAF zugeführt werden, nachdem sie erstarrt ist, aber bevor sie zu zerfallen beginnt, um die Staubemissionen möglichst gering zu halten), wurden Laborversuche mit drei verschiedenen POS-Proben aus verschiedenen Stahlwerken (LFS1, LFS2 und LFS3) durchgeführt, um zu messen, bei welcher Temperatur die Schlacke zu zerfallen beginnt. POS (1.500 g) wurde in einen Kohlenstofftiegel gegeben und in einem Tamman-Ofen auf 1.550 °C erhitzt, um sicherzustellen, dass die gesamte Schlacke schmelzflüssig vorliegt. Nach Erreichen der Temperatur wurde der Tiegel auf etwa 1.000 °C abgekühlt und in einen Muffelofen überführt, in den ein



Bilder 6: Kippen des Tundish und Herausfallen des Sandwichs



Bilder 7: Transport des Sandwichs wie ein Mobile am Hallenkran

Thermoelement eingeführt und die Schlacke auf etwa 600 °C abgekühlt wurde. Beim Erreichen der Temperatur von etwa 600 °C wurde der Tiegel auf die Seite gestellt (Bild 2) und die Tür wurde während der Abkühlphase einen kleinen Spalt offen gelassen, damit der Zerfall im Tiegel mittels Videokamera aufgezeichnet werden konnte (Bild 3 und 4).

Betriebsversuche des Sandwich-Konzepts

Der als Zwischengefäß verwendete Tundish war mit feuerfestem Material ausgekleidet (Bild 5), das nicht nur Schlacke, sondern auch Metall standhalten kann. Der Tundish war groß genug, um mit bis

zu fünf Chargen von POS/Reststahl gefüllt zu werden. Beim Abstich wurden verschiedene Mengen Reststahl zusammen mit der Schlacke abgestochen. Im partizipierenden Stahlwerk wird dabei gelegentlich mehr Stahl als Schlacke abgestochen, um jegliche Schlackeneinschlüsse im Stahlprodukt zu vermeiden.

In Betriebsversuchen wurden so vier Sandwichs erzeugt, die in den EAF chargiert wurden. Jedes Mal wurde der Tundish mit zwei Chargen von POS und Reststahl gefüllt, wodurch eine Sandwichstruktur entstand. Aufgrund des Zeitplans und der verfügbaren Ausrüstung war es nicht möglich, die genaue

Masse der Sandwichs zu bestimmen. Jedes Mal wurde der Tundish zur Kippvorrichtung gebracht, aus der in der Regel das restliche Material des Tundish herausfällt, bevor der Tundish erneut verwendet wird. Während der Versuche fiel das POS/Reststahl-Sandwich aus dem Tundish heraus, ohne zu zerbrechen (Bilder 6).

Danach wurde das Sandwich mit einem Gabelstapler in die Stahlwerkshalle des EAF in die Reihe der Schrottkörbe transportiert. Dabei wurden Stahlstangen verwendet, um das Sandwich wie ein Mobile am Kran zu befestigen (Bilder 7).



Bilder 8: Chargieren des Sandwichs in den EAF

Der Kran transportierte das Sandwich zum EAF. Nach dem Öffnen des Ofendeckels wurde das Tun-dish-Sandwich in die Schmelze abgesenkt. Durch die Hitze der Schmelze schmolzen die Stahlstangen ab und das Sandwich löste sich in die Schmelze (Bilder 8). Diese Versuche wurden viermal wiederholt, so dass vier Sandwichformen entstanden, die viermal in unterschiedlichen Chargen des EAF eingebracht wurden. Bei den Versuchen wurden die Standardverfahren für den Elektrolichtbogenofen ohne Änderungen an den Zusätzen angewandt. Das bedeutet, dass das Sandwich zusätzlich zur üblichen Kalk-/Dolomitzugabe hinzugefügt wurde.

Chemische Zusammensetzung

Die chemischen Zusammensetzungen der POS-Proben wurden nach DIN EN ISO 12677 analysiert. Dazu wurden Schmelzlinge erstellt, welche im Anschluss mittels RFA gemessen wurden.

Mineralogische Zusammensetzung

Zur Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung wurden die Proben im Vakuum getrocknet, aufgemahlen und auf 63 µm abge-

siebt. Die Röntgenbeugung wurde an der Fraktion < 63 mm mit einem Pulverdiffraktometer der Firma PANalytical, Typ X'Pert pro gemessen. Als Strahlungsquelle wurde eine Kupferröhre verwendet. Von der Probe wurde eine Übersichtsaufnahme im Winkelbereich 5 bis 75° 2-θ angefertigt. Die qualitative Auswertung erfolgte mittels PDF-2 Datenbank; die Semi-Quantifizierung fand über die Reference-Intensity-Ratios statt.

Eluatherstellung und -untersuchung

Die im Projekt genutzten Auslaugverfahren waren das Schüttelverfahren mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 10:1 (EN 12457-4) sowie das Schüttelverfahren mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2:1 (DIN 19529). Als Korngröße wurde die Fraktion 8–11 mm gewählt. Das erzeugte Eluat wurde mittels ICP-OES („Varian Vista MPX“ und „Spectro Ciros“) analysiert.

LABORVERSUCHE

Ergebnisse der Laborversuche zur Ermittlung der Temperatur für den Zerfallsbeginn

Die chemischen und mineralogischen Eigenschaften der Schlacken-

proben LFS1, LFS2 und LFS3, welche in den Schmelzversuchen zur Ermittlung der Zerfallstemperatur genutzt wurden, sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 dargestellt.

Die Probe LFS1 begann bei etwa 195 °C zu zerfallen (Bild 9). Die Probe LFS2-Schlacke begann bei etwa 135 °C zu zerfallen (Bild 10). Die Probe LFS3 begann bei etwa 170 °C zu zerfallen (Bild 11). Diese Informationen wurden für die Betriebsversuche genutzt, so dass als untere Grenztemperatur für die POS 200 °C festgesetzt wurden, die vor der Chargierung der POS in den Elektrolichtbogenofen nicht unterschritten werden darf. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Außenseite der Schlacke schneller abkühlt als das Innere.

Betriebsversuche mit dem Sandwich-Konzept

Die vier Reststahl/POS-Sandwichs wurden ohne größere Probleme in den EAF chargiert. Während der Chargierung der Sandwichs wurden keine Änderungen am Standard-EAF-Prozess vorgenommen. Das bedeutet, dass die POS zusätzlich zu den üblichen Mengen an Kalk/Dolomit zugegeben wur-

Parameter	Einheit	LFS1	LFS2	LFS3
Al ₂ O ₃	M.-%	4,82	6,64	17,19
BaO	M.-%	< 0,020	0,026	< 0,020
CaO	M.-%	50,6	38,8	38,67
CO ₂	M.-%	1,8	3,2	0,72
Cr ₂ O ₃	M.-%	0,36	1,03	0,12
CuO	M.-%	< 0,020	0,065	< 0,01
FeO	M.-%	5,09	11,7	2,36
K ₂ O	M.-%	< 0,020	0,023	0,12
MgO	M.-%	7,1	10,8	13,28
MnO	M.-%	1,24	1,78	0,44
Na ₂ O	M.-%	< 0,020	< 0,020	0,04
P ₂ O ₅	M.-%	0,053	0,073	0,03
SO ₄	M.-%	2,24	1,11	1,86
SiO ₂	M.-%	19,1	19,5	19,21
TiO ₂	M.-%	0,32	0,25	0,25
V ₂ O ₅	M.-%	0,027	0,036	0,02
ZnO	M.-%	0,033	0,038	0,05
C/S*		2,65	1,99	2,01
C+M/S+A**		2,41	1,90	1,43

* Basizität: CaO %/SiO₂ %, ** Basizität: (CaO % + MgO %)/(SiO₂ % + Al₂O₃ %)

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von POS aus den Schmelzversuchen

Mineral	Formel	LFS1	LFS2	LFS3
Calcio-Olivin	Ca ₂ SiO ₄	20	15	
Larnit	Ca ₂ SiO ₄	35		1
Merwinitt	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈		35	49
Cuspidin	Ca ₄ Si ₂ O ₇ F ₂		20	
Jasmondit	Ca _{20,68} Mg _{1,32} (SiO ₄) ₈ O ₄ S ₂	5		
Gehlenit	Ca ₂ Mg _{0,25} Al _{1,5} Si _{1,25} O ₇		5	35
Tri-Calcium-Aluminat	Ca ₃ Al ₂ O ₆	< 5		
Mayenit	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃			
Bredigit	Ca _{1,7} Mg _{0,3} SiO ₄	15		
Fluorit	CaF ₂	< 5		
Wüstit	FeO _x	< 5	< 5	
Freikalk	CaO			
Portlandit	Ca(OH) ₂	< 5		
Calcit	CaCO ₃		5	
Periklas	MgO	5	10	15
Brucit	Mg(OH) ₂	< 5	5	
Sjogrenit	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ × 4,5H ₂ O		< 5	

Tabelle 2: Mineralogische Zusammensetzung von POS aus den Schmelzversuchen

de. Vier Sandwichzugaben in den EAF reichen jedoch nicht aus, um die genauen Auswirkungen der

Zugabe von POS in den EAF abzubilden. Dazu wären kontinuierliche Tests über mehrere Monate hin-

weg notwendig, um dem Stahlwerk Berechnungen zu ermöglichen, wie viel Kalk durch POS-Substitution reduziert werden kann.

Qualität der EAF-Schlacke

Die EAF-Schlacke jeder Schmelze, bei der ein Reststahl/POS-Sandwich chargiert wurde, wurde mittels Elutionsverfahren untersucht, um die Auswirkungen auf die Umweltverträglichkeit zu bewerten. Die Kalkzugabe der Schmelze wurde dabei nicht reduziert, da aufgrund bisher mangelnder Erfahrung die Gefahr eines zu niedrigen CaO-Gehalts in der Schlacke und damit eines nicht verwendbaren Rohstahls bestand. Es wurden auch vier Referenzproben mit dem gleichen Schrotteinsatz gewählt, um einen validen Vergleich zu haben (Tabelle 3).

Dies führte zu einer Erhöhung des Kalkgehalts insgesamt, was sich in einem Anstieg der Ca-Konzentration im Eluat zeigt. Eine höhere Ca-Konzentration führt häufig zu einer geringeren V-Auslaugung, was auch bei diesen Versuchen beobachtet wurde. Die Chargierung des EAF mit dem Sandwich aus POS und Reststahl hatte somit keine negativen Auswirkungen. Tendenziell wurde durch den höheren Kalkgehalt die Schlackenqualität verbessert. Zusätzlich würde durch die Umsetzung dieser Technik in die betriebliche Praxis die Zugabe von neuem Kalk verringert werden können, um natürliche Ressourcen, wie z. B. für das Schmelzen des Kalks, zu sparen und CO₂-Emissionen zu reduzieren.

Parameter	Einheit	Ref 1	Ref 2	Ref 3	Ref 3	Ø	V 1	V 2	V 3	V 4	Ø
pH	µS/cm	11,3	11,4	11,4	11,3	11,4	11,6	11,5	11,5	12,0	11,7
LF	mg/l	600	654	624	615	623	1.210	1.104	910	2.390	910
Ca	mg/l	43,43	44,74	41,39	46,79	44,09	125	110	72,4	191	125
Cr	mg/l	< 0,002	0,003	0,003	< 0,002	0,003	0,007	0,006	0,002	0,019	0,009
Mo	mg/l	0,083	0,105	0,074	0,102	0,091	0,190	0,216	0,012	0,030	0,112
V	mg/l	0,174	0,065	0,069	0,135	0,111	0,014	0,017	0,044	< 0,002	0,025
F	mg/l	1,5	1,4	1,4	2,0	1,6	2,1	2,0	2,4	1,2	1,9

Tabelle 3: Konzentrationen der Eluate von vier EAF-Referenzproben und vier ECOSLAG-Versuchen

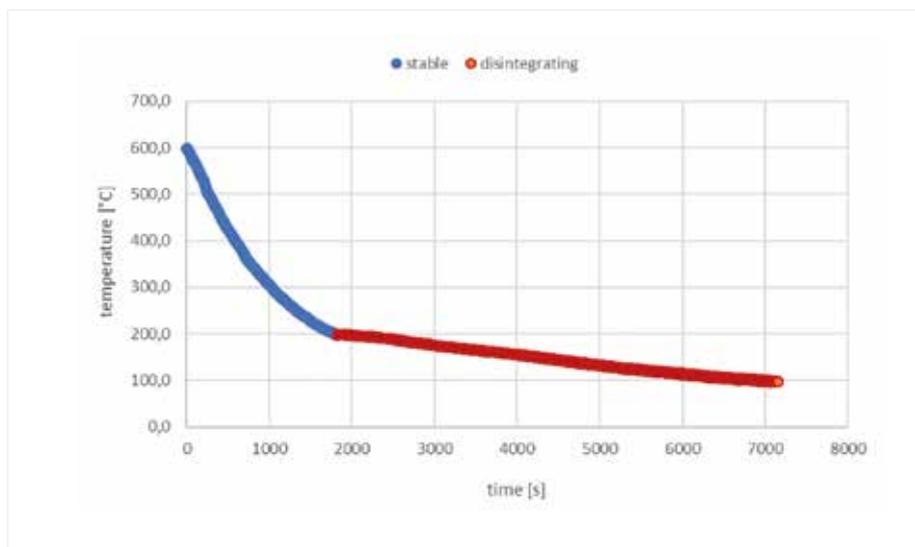


Bild 9: Temperaturverlauf von Probe LFS1 während des Abkühlens (blau: vor Anzeichen eines Zerfalls, orange: Beginn des Zerfalls)

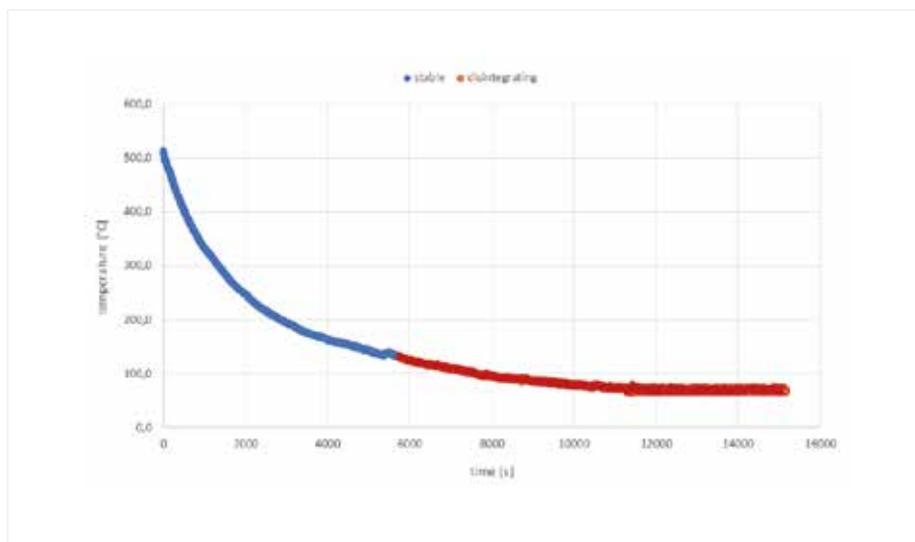


Bild 10: Temperaturverlauf von Probe LFS2 während des Abkühlens (blau: vor Anzeichen eines Zerfalls, orange: Beginn des Zerfalls)

Mögliche Energierückgewinnung durch Einsatz des heißen POS-Sandwichs in den EAF

Die Rückführung von POS in den EAF zur Energierückgewinnung kann in einem Temperaturbereich zwischen 1.550 °C und 200 °C erfolgen. Am besten ist es, wenn die Schlacke bei 1.550 °C flüssig ist, eine typische Abstichtemperatur der Schlacke. Der ungünstigste Fall liegt bei 200 °C (473 K), denn unterhalb dieser Temperatur beginnt die POS zu zerfallen, so dass der Transport und die Chargierung des EAF ohne hohe Staubemissionen nicht möglich sind. 1.000 °C (1.273 K) ist der realistische Fall und wurde als Ziel des Projekts definiert, bei dem die Schlacke zwar erstarrt und transportfähig ist, aber immer noch eine hohe Temperatur aufweist.

Auf der Grundlage dieser Temperatur und der durchschnittlichen POS-Zusammensetzung wurden die folgenden Wärmekapazitäten von Schlacke und Stahl, vereinfacht durch Verwendung der Wärmekapazität von Eisen, berechnet (siehe Tabelle 4).

Unter der Annahme einer Produktion von ca. 30.000 t POS pro Jahr und zusätzlich ca. 15.000 t Rest-

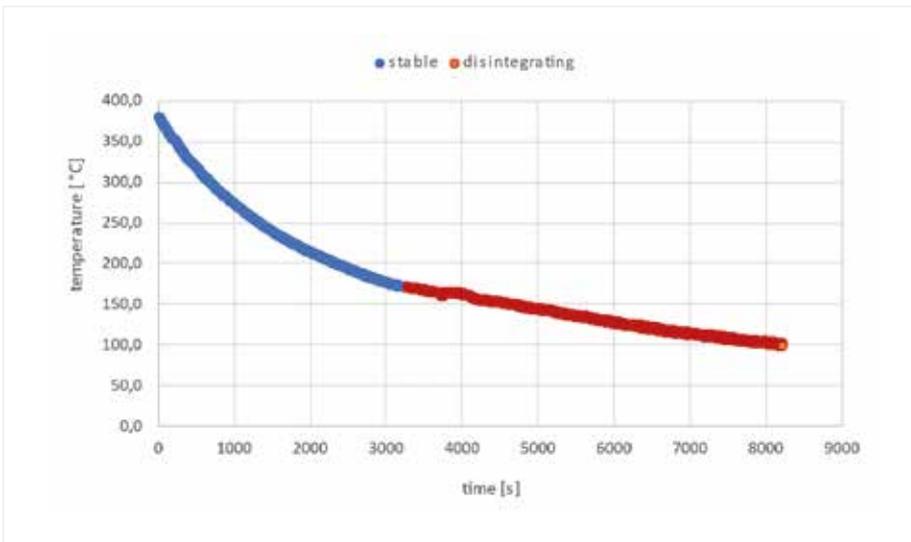


Bild 11: Temperaturverlauf von Probe LFS3 während des Abkühlens (blau: vor Anzeichen eines Zerfalls, orange: Beginn des Zerfalls)

Temperatur	Wärmekapazität POS	Wärmekapazität Stahl
473 K	82,1 kWh/t	57,8 kWh/t
1.273 K	374,1 kWh/t	206,7 kWh/t
1.823 K	587,8 kWh/t	414,1 kWh/t

Tabelle 4: Wärmekapazitäten von POS und Stahl

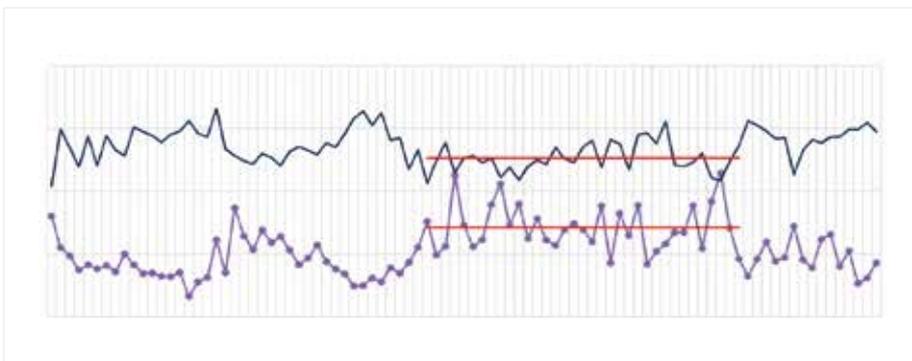


Bild 12: EAF Energieeintrag/Ausbringen Rohstahl flüssig, rote Linie kennzeichnet die Versuchszeit



Bild 13: Energieeintrag/Ausbringen Rohstahl flüssig (oranger Pfeil = Versuchscharge)

stahl in der POS (tatsächliches Verhältnis 2:1) ergeben sich bei diesen unterschiedlichen Temperaturen folgende Wärmepotenziale:

473 K: 3.330 MWh/a
 1.273 K: 14.324 MWh/a
 1.823 K: 23.846 MWh/a

Wenn das gesamte Material mit dem im ECOSLAG-Projekt entwickelten Sandwich-Konzept in den EAF zurückgeführt wird, besteht ein Potenzial zur Rückgewinnung von 14.324 MWh pro Jahr. Die Wiederverwendung von flüssiger POS würde die zurückgewonnene Energie fast verdoppeln, doch ist dies in den meisten Stahlwerken aufgrund der Logistik des Transports von POS nicht möglich.

Energiebedarf des EAF während der Versuche

Aufgrund der geringen Anzahl von Versuchen und der großen Schwankungen im Stromverbrauch des EAF war es nicht möglich, tatsächliche Veränderungen des Stromverbrauchs aufgrund der Chargierung mit den heißen POS-Sandwichs zu erkennen (siehe Bild 12 und Bild 13). Um mögliche Stromersparungen zu erkennen, müsste die kontinuierliche Chargierung mit POS über einen langen Zeitraum erfolgen (z. B. einen Monat mit kontinuierlichen Versuchen), damit die Schwankungen eindeutig auf die Wärme der POS zurückgeführt werden könnten. Aus Bild 12 und Bild 13 geht jedoch hervor, dass keine zusätzliche Energie für das Aufschmelzen der POS-Sandwichs verbraucht wurde.

Ausblick Umwelteinfluss

Die Wiederverwendung von POS im EAF führt zu Umweltvorteilen

im Hinblick auf die Verringerung oder den Ersatz von natürlichem Kalk als Schlackenbildner, die Verringerung der deponierten POS, die Verringerung der Staubemissionen beim Transport und beim Umschlag von POS sowie die Verringerung des Wasserverbrauchs für die Staubeinbindung. Würden die Versuche über einen längeren Zeitraum (1–6 Monate) durchgeführt, könnte man sehen, wie viel elektrische Energie durch den Einsatz von heißer POS und Reststahl eingespart würde.

Die Verringerung des Einsatzes von natürlichem Kalk, der als Schlackenbildner im EAF verwendet wird, wäre durch die Substitution mit POS möglich, wodurch natürliche Ressourcen eingespart würden. In diesen Versuchen verringerte während der Zugabe der heißen POS das Stahlwerk die Kalkmenge, die in den EAF zugegeben wurde, nicht. Bei kontinuierlicher Zugabe von POS könnten ausreichend Erfahrungen gesammelt werden, um die tatsächliche Einsparung zu quantifizieren.

Darüber hinaus wird selbst eine teilweise Wiederverwendung von POS direkt im EAF als Ersatz für Kalk (natürliche Ressource) die Menge der zu deponierenden POS verringern, wodurch das Stahlwerk nachhaltiger wird. Dabei führt der heutige Transport und Umschlag von zerkleinerter POS zu Staubemissionen und Wasserverbrauch, welche vollständig vermieden werden könnten.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde ein neuartiges Verfahren zum Erstarren von POS entwickelt, um die Temperatur der POS über der Starttemperatur des Dicalciumsilikaterfalls zu halten. Auf diese Weise wurde der Zerfall, der hohe Staubemissionen

verursacht, verhindert, und es steht ein maximales praktisches Potenzial an thermischer Energie für die Wärmerückgewinnung zur Verfügung. Nach dem Erstarren der äußeren Oberfläche wurde das heiße Reststahl/POS-Sandwich in den EAF chargiert. In der betrieblichen Praxis kann die Zugabe von POS den herkömmlichen Kalk im Prozess ersetzen. Die Chargierung mit heißer POS als Kalkersatz und heißem Reststahl ist der effizienteste Weg, um Wärme aus der Schlacke zurückzugewinnen. Die thermische Energie wird direkt in den Stahlerzeugungsprozess zurückgeführt, ohne dass Energieverluste z. B. an Wärmetauschern auftreten.

Das ECOSLAG-Projekt hat gezeigt, dass die Wiederverwendung von POS im EAF trotz der restriktiven logistischen Situation in einigen Stahlwerken mit Hilfe des Sandwich-Konzepts möglich ist, dass aber weitere Forschung erforderlich ist, um zu verstehen, wie viel Kalk durch die POS ersetzt werden kann, ohne dass sich die laufende Stahlproduktion ändert. Auf der Grundlage der wirtschaftlichen Bewertung ist es vorteilhaft, diese Technik in der Betriebspraxis einzusetzen. Allerdings müssen die Sicherheitsrisiken in Bezug auf ein Durchbrechen des Sandwichs minimiert werden. Es ist geplant, mögliche Vorrichtungen zur Minimierung dieses Risikos zu identifizieren, um diese Technik in die betriebliche Praxis zu bringen.

DANKSAGUNG

Dieses Forschungsprojekt wurde durch die Europäische Union im Rahmen des Research Fund for Coal and Steel (RFCS) unter der Nummer 800762 gefördert. <<<



LITERATUR

- [1] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), European Commission/Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies, Sustainable Production and Consumption Unit, European IPPC Bureau, 2013, 429
- [2] EUROFER Association, eurofer.eu
- [3] European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Kuehn, M.; Drissen, P.; Cores, A.: Efficient utilisation of raw materials used in secondary steelmaking as flux in steelmaking furnaces, Publications Office, 2005
- [4] European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Colla, V.; Klung, J.; Bardella, S., et al.: Environmental impact evaluation and effective management of resources in the EAF steelmaking (EIRES): final report, Publications Office, 2018, <https://data.europa.eu/doi/10.2777/86516>
- [5] European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Kozariszczuk, M.; Wendler, B.; Cirilli, F., et al.: Control of slag quality for utilisation in the construction industry (SLACON): final report, Publications Office, 2017, <https://data.europa.eu/doi/10.2777/84385>
- [6] European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Zetterholm, J.; Heintz, I.; Wedholm, A., et al.: Efficient use of resources in steel plant through process integration (Reffiplant): final report, Publications Office, 2017, <https://data.europa.eu/doi/10.2777/052290>
- [7] European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Kuehn, M.; Drissen, P.; Cores, A.: Efficient utilisation of raw materials used in secondary steelmaking as flux in steelmaking furnaces, Publications Office, 2005
- [8] European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Colla, V.; Klung, J.; Bardella, S., et al.: Environmental impact evaluation and effective management of resources in the EAF steelmaking (EIRES): final report, Publications Office, 2018

ERSTE ERGEBNISSE AUS DEM REPHOR-VERBUNDPROJEKT R-RHENANIA

Dr. sc. agr. H.-P. König
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Dr. U. Arnold; PD Dr. J. Burkhardt; K. Leers
(Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, INRES
– Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz, Bereich Pflanzenernährung, Bonn)

EINLEITUNG

Phosphor in Form von Phosphat ist ein unentbehrliches Nährelement, sowohl für Pflanzen, Tiere und Menschen. Tiere und Menschen nehmen das von ihnen benötigte Phosphat über Futter bzw. Nahrungsmittel auf. In Agrar-Ökosystemen ist dieses Nährelement nur sehr begrenzt verfügbar und muss regelmäßig gedüngt werden. Während das von landwirtschaftlichen Nutztieren ausgeschiedene Phosphat in Form von Stallmist oder Gülle wieder zur Düngung verwendet wird, geht das Phosphat aus der Humanernährung der landwirtschaftlichen Nutzung verloren. Nachdem es ausgeschieden wurde, wird es in der Kläranlage gefällt und zusammen mit dem Klärschlamm verbrannt.

In der landwirtschaftlichen Düngung ist es gängige Praxis, die Nährstoffverluste durch mineralische Düngemittel zu ersetzen.

Mineralische Phosphatdüngemittel werden aus natürlichen Lagerstätten gewonnen. Diese Lagerstätten sind aber endlich und befinden sich auch überwiegend im Nicht-EU-Ausland. Um diese Lagerstätten zu schonen und die Abhängigkeit von Importen zu reduzieren, hat der Gesetzgeber die Betreiber von Kläranlagen verpflichtet, zukünftig das Phosphat aus der Abwasser-aufbereitung zurückzugewinnen.

Ziel des R-Rhenania-Projekts ist es, das in Klärschlammaschen enthaltene und schlecht pflanzenverfügbare Phosphat zu einem besser pflanzenverfügbaren modifizierten Rhenania-Phosphat (Ca-Na-Silicophosphat) aufzuarbeiten. Ein weiteres Ziel des Aufbereitungsprozesses ist die Reduktion von Schwermetallen, die in den Klärschlammaschen enthalten sind. Dazu wird die Klärschlammasche unter Zugabe von Na-haltigen Additiven in einem Drehrohro-

	Klärschlamm- asche	AshDec	Roh- phosphat	Triple- super- phosphat
P ₂ O ₅ -Gesamtgehalt	21,8 %	20,1 %	27,4 %	49,3 %
P ₂ O ₅ -citronensäurelsl.	10,9 %	17,4 %	n. b.	n. b.
P ₂ O ₅ -neutral-Ammonc.-lsl.	9,7 %	18,5 %	6,1 %	46,8 %
P ₂ O ₅ -wasserlöslich	0,01 %	0,53 %	0,1 %	43,6 %

Tabelle 1: Phosphatgehalte und Löslichkeiten der Versuchsdüngemittel

fen (AshDec-Verfahren) auf über 900 °C erhitzt [1]. Die für die Pflanzenversuche benötigten Versuchsdünger (AshDec) wurden in einer Technikumsanlage hergestellt. In der zweiten Projektphase soll eine Pilotanlage gebaut und die darin hergestellten Düngemittel noch mal mit den Produkten aus dem Technikum abgeglichen werden.

MATERIAL UND METHODEN

Um die Wirksamkeit der erzeugten Düngemittel zu überprüfen, wurden im Rahmen des Projekts an drei Standorten in Bayern sowohl Feldversuche durch die Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) als auch Gefäßversuche durch die Universität Bonn mit Bodenmaterial von den Feldversuchsstandorten sowie einem Rasentragschichtsubstrat durchgeführt. Die Analyse des Boden- und Pflanzenmaterials aus den Gefäßversuchen wurde am FEhS-Institut durchgeführt. Nachfolgend werden erste Ergebnisse des Gefäßversuchs mit dem Rasentragschichtsubstrat vorgestellt.

Die Gefäße wurden mit Weizen eingesät und mit den Versuchsdüngern in zwei P-Düngungsstufen (0,2 g Dünger-P je Gefäß und 0,4 g Dünger-P je Gefäß, in den nachfolgenden Bildern jeweils mit 1 bzw. 2 gekennzeichnet) auf Basis des P-Gesamtgehalts des jeweiligen

Düngemittels gedüngt (Tabelle 1). Das im Projekt aus Klärschlamm- asche erzeugte Düngemittel (AshDec) wurde gegen eine Kontrolle ohne P-Düngung (Null P), unbehandelte Klärschlamm- asche (KSA), Rohphosphat (RP), Triple- superphosphat (TSP) sowie eine Kombination aus Triplesuper- phosphat und wasserlöslichem Natriummetasilikat (Si) geprüft. Die Versuchsglieder mit TSP und Natriummetasilikat (Si-1 und Si-2) wurden als Vergleich zur Aufnahme von Kieselsäure aus dem Ash- Dec und Klärschlamm- aschen- Ma- terial angelegt, um die Wirkung auf den Nährstoffstatus zu testen [2, 3, 4]. Daneben soll auch die Wirkung der wasserlöslichen Kie- selsäure auf die Schwermetall- aufnahme in die Pflanze geprüft werden, da es in der Literatur verschiedene Hinweise auf die Un- terdrückung z. B. von Arsen oder Cadmium gibt [5, 6]. Alle anderen Nährstoffe wurden einschließlich in den für das Pflanzenwachstum erforderlichen Mengen gedüngt. Der Gefäßversuch wurde in fünffacher Wiederholung angelegt. Nach Versuchsende wurde der Weizen beerntet, d. h. der Ertrag von Kör- nern und Stroh bestimmt, und auf Pflanzennährstoffgehalt und Schwermetallgehalt untersucht. Die Analyse der Bodenproben und die Auswertung des Datenmateri- als laufen aktuell noch.

ERSTE ERGEBNISSE DES GEFÄßVERSUCHS MIT RASENTRAGSCHICHTSUBSTRAT UND DISKUSSION

Die Thermische Behandlung der Klärschlamm- asche im Drehrohro- fen hat die Phosphatlöslichkeit im Versuchsdüngemittel AshDec erheblich verbessert (Tabelle 1). So stieg der Gehalt an citronensäure- löslichem Phosphat von 10,9 % in der Klärschlamm- asche auf 17,4 % P₂O₅ im AshDec. Noch deutlicher verbesserte sich die neutral-Am- moncitratlöslichkeit von 9,7 % auf 18,5 % P₂O₅. Mit dieser Löslich- keitsverbesserung hat sich auch die Pflanzenverfügbarkeit deutlich verbessert.

Wie zu erwarten war, haben Korn- und Strohertrag grundsätzlich positiv auf die P-Düngung reagiert (vgl. Bild 1 und 2), wobei der Unterschied zwischen den beiden Düngungsstufen nicht be- sonders groß war und dieser sich statistisch wahrscheinlich nicht absichern lässt. Der Ertrag der Klärschlamm- aschen- Versuchs- glieder lag unter dem Ertrags- niveau der AshDec- und Triple- superphosphat- Versuchs- glieder, d. h., die Pflanzenverfügbarkeit des darin enthaltenen Phosphats ist schlechter als die des Ash- Dec- Materials. Die beiden Roh- phosphat- Versuchs- glieder zeigten dagegen keinen Ertragseffekt. Rohphosphate, die vor der An- wendung nicht aufgeschlossen werden, haben zunächst kei- nen Düngungseffekt und wir- ken höchstens langfristig, so dass sie sich auch nicht von dem Null-P- Versuchs- glied unter- scheiden. Aus den Ertragsdaten kann geschlussfolgert werden, dass das AshDec- Düngemittel bzgl. Pflanzenverfügbarkeit annähernd

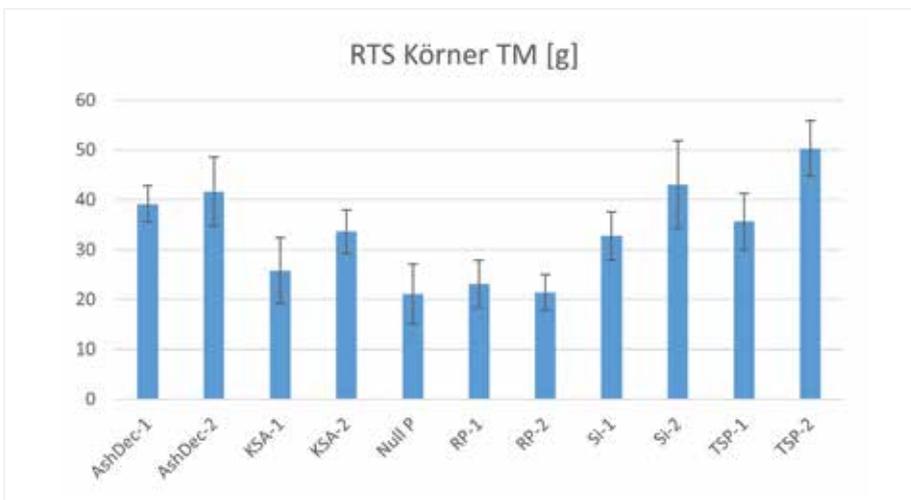


Bild 1: Korn-Trockenmasseertrag je Gefäß auf Rasentragschichtsubstrat. Versuchsergebnisse des Projektpartners Uni Bonn. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar

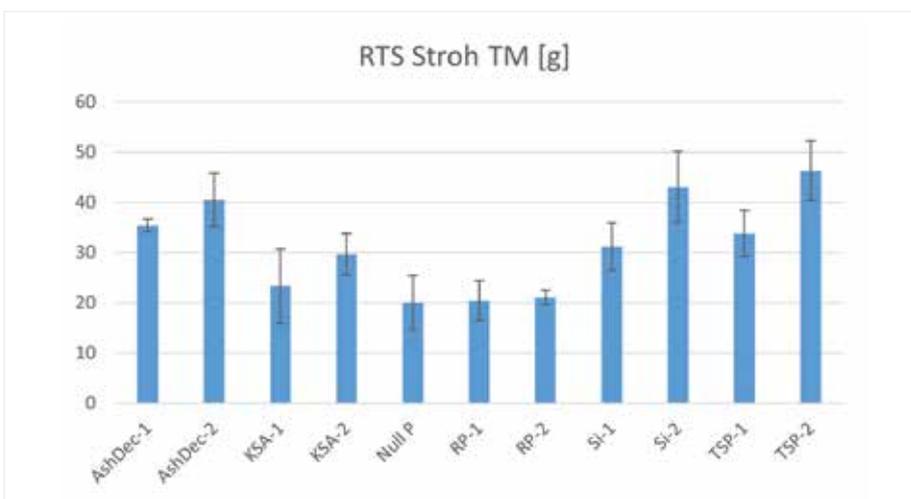


Bild 2: Stroh-Trockenmasseertrag je Gefäß auf Rasentragschichtsubstrat. Versuchsergebnisse des Projektpartners Uni Bonn. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar

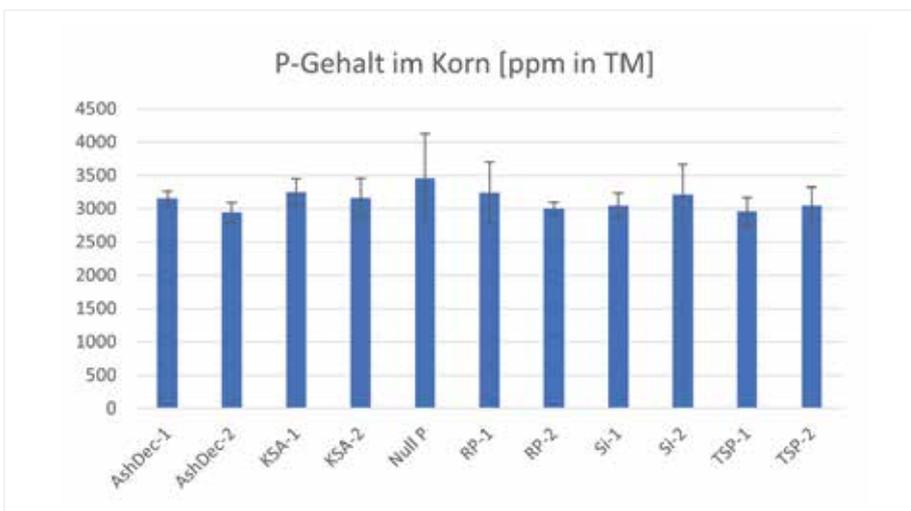


Bild 3: Phosphorgehalte in der Korn-Trockenmasse. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar

vergleichbar mit den Triplesuperphosphat-Versuchsgliedern ist.

Der P-Gehalt in Korn und Stroh zeigte kein besonders eindeutiges Bild. Während der P-Gehalt in den Körnern nahezu keinen Unterschied zwischen den Versuchsgliedern aufwies, wenn man von dem Null-P-Versuchsglied absieht (vgl. Bild 3), könnte man aus den Ergebnissen des P-Gehalts im Stroh ableiten, dass mit zunehmender Biomasse es zu einer Verdünnung des P-Gehalts kommt (vgl. Bild 4). Das heißt, die Versuchsglieder der hohen Düngungsstufe weisen den gleichen oder einen leicht niedrigeren P-Gehalt im Stroh auf. Nur im Stroh von Versuchsglied Si-2 konnte ein höherer P-Gehalt als in allen anderen Versuchsgliedern gemessen werden. Allerdings ist hier auch die höchste Standardabweichung aufgetreten.

Durch die Berechnung der P-Aufnahme aus Ertrag und P-Gehalt in der Biomasse kann die absolut aufgenommene P-Menge zwischen den Behandlungen verglichen werden (Bild 5). Hier zeigt sich, dass die Null-P- und die beiden Rohphosphat-Düngungsstufen am wenigsten P in die Biomasse aufgenommen hatten. Bei Klärschlammasche, Triplesuperphosphat und Triplesuperphosphat mit Natriummetasilikat war die P-Aufnahme wie erwartet der Düngungsstufe entsprechend abgestuft. Eine Verbesserung der P-Aufnahme durch die Zugabe des Natriummetasilikats kann aus den Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Die beiden AshDec-Düngungsstufen zeigten keinen Unterschied in der P-Aufnahme.

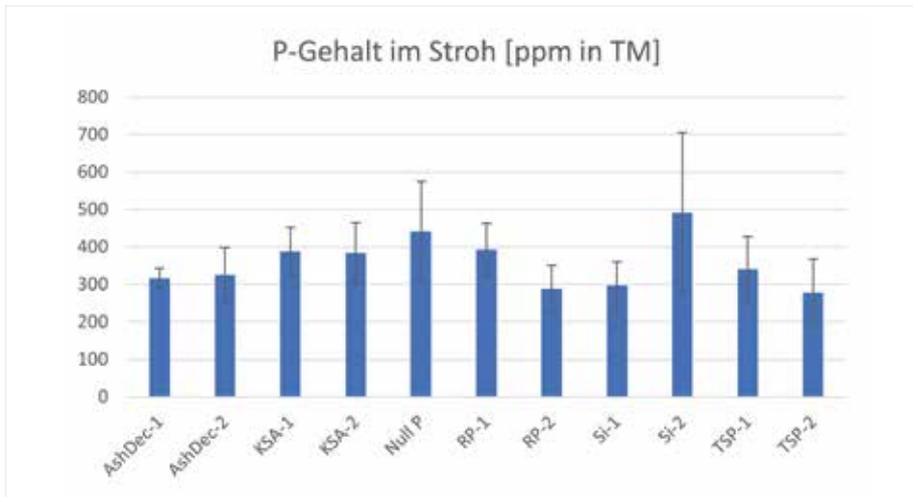


Bild 4: Phosphorgehalte in der Stroh-Trockenmasse. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar

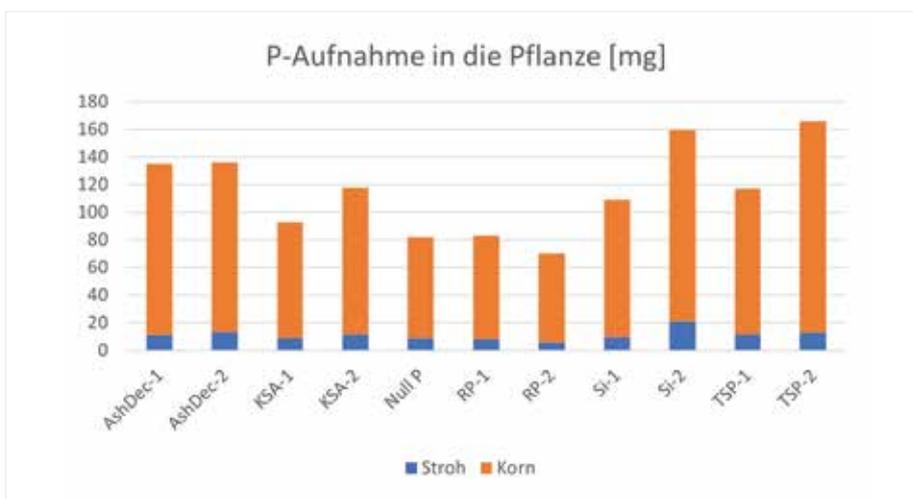


Bild 5: Absolute P-Aufnahme je Gefäß in Korn und Stroh, berechnet aus Trockenmasseertrag und P-Gehalten im Pflanzenmaterial

SCHLUSSBETRACHTUNG

Die erwartete Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit der aufbereiteten Klärschlammasche zu AshDec konnte sowohl durch Laboranalysen am Versuchsdünger AshDec als auch an den Ergebnissen des Gefäßversuchs gezeigt werden. Aus pflanzenbaulicher Sicht und auch im Hinblick auf Akkumulation von schwer löslichen Phosphaten im Boden macht die Aufbereitung der Klärschlammaschen auf jeden Fall Sinn, um die Ressource Phosphat effizienter zu nutzen.

Die Zugabe von wasserlöslichem Natriummetasilikat zeigte zunächst keinen Effekt auf den P-Gehalt. Die Auswertung der Spurenelementdaten wird zeigen, ob sich hier mindernde Effekte eingestellt haben und inwieweit solche Effekte auch durch Kieselsäure aus dem AshDec herbeigeführt werden können.

Das vorhandene Datenmaterial wird weiter ausgewertet, insbesondere um die Wirkung von Silizium auf die Aufnahme von Schwer-

metallen genauer zu untersuchen. In der zweiten Projektphase werden die Versuchsanstellungen auf Basis dieser Ergebnisse präzisiert, um ggf. aufgekommene neue Fragestellungen gezielt angehen zu können.

DANKSAGUNG

Das RePhoR-Verbundprojekt R-Rhenania: Modifiziertes Rhenania Phosphat aus Klärschlammasche für Bayern, Teilprojekt 7, Förderkennzeichen 02WPR1547G, wird durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung/PTKA gefördert. Für die Förderung bedanken wir uns sehr herzlich. <<<

LITERATUR

- [1] Adam, Chr.: Phosphatdüngemittel aus Klärschlammaschen. Technik in Bayern, 03/2020
- [2] Eurich-Menden, B.: Der Einfluss silikatischer Kalke auf die Phosphorverfügbarkeit und Aggregatstabilität landwirtschaftlich genutzter Böden unter besonderer Berücksichtigung der löslichen Kieselsäure. Boden und Landschaft 7, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1996
- [3] Rex, M.; Munk, H.: Düngung mit silikatischen Kalken und Einfluss auf Ertrag sowie SiO₂-Gehalte in Boden und Pflanze. VDLUFA-Schriftenreihe 28, 389-402, Kongressband 1988
- [4] Greger, M.; Landberg, T.; Vaculík, M.: Silicon influences soil availability and accumulation of mineral nutrients in various plant species. Plants 7, 41, 2018
- [5] Tripathi, P.; Tripathi, R.D.; Singh, R.P.; Dwivedi, S.; Goutam, D.; Shri, M.; Trivedi, P.K.; Chakrabarty, D.: Silicon mediates arsenic tolerance in rice (oryza sativa l.) through lowering of arsenic uptake and improved antioxidant defence system. Ecological engineering (2013), 52, 96-103
- [6] Treder, W.; Cieslinski, G.: Effect of silicon application on cadmium uptake and distribution in strawberry plants grown on contaminated soils. Journal of plant nutrition 28, 917-929, 2005

DATEN ZUR PRODUKTION UND NUTZUNG VON EISENHÜTTENSCHLACKEN IM JAHR 2021

Dr.-Ing. Th. Merkel
(FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.)

Eisenhüttenschlacken (Hochofen- und Stahlwerksschlacken) sind seit vielen Jahrzehnten als Baustoffe und Düngemittel im Markt etabliert. Die Daten zur Produktion und Nutzung im Jahr 2021 in Deutschland werden in den Tabellen 1 (Hochofenschlacke) und 2 (Stahlwerksschlacke) angegeben. Zum Vergleich sind jeweils die Daten des Jahres 2020 mit angegeben.

Erzeugung	2021	2020
Schlacke aus Stahlroheisenerzeugung	7,52	6,31
Schlacke aus sonstiger Roheisenerzeugung	0,10	0,10
Summe Erzeugung	7,62	6,41
davon: HS 6,90 HOS 0,72		
Lagerabbau	0,87	0,91
Summe	8,49	7,32

Tabelle 1: Erzeugung und Nutzung von Hochofenschlacke 2021/2020 (jeweils in Mio. t)

Nutzung	2021	2020
HOS (Gesteinskörnungen)	0,29	0,27
HOS (Baustoffgemische)	0,59	0,48
HS zur Zementherstellung	7,41	6,42
HS für andere Einsatzgebiete	0,10	0,08
Eigenverbrauch der Werke	0,10	0,07
Summe	8,49	7,32

Die Rohstahlproduktion in Deutschland lag 2021 bei 40,1 Mio. t. Nach dem pandemiebedingten Rückgang 2020 auf 35,7 Mio. t lag sie damit wieder ungefähr auf dem Niveau des Jahres 2019 (39,7 Mio. t). Entsprechend hat auch die Erzeugung der Nebenprodukte wieder zugenommen: 2021 wurden insgesamt 12,6 Mio. t Hochofen- und Stahlwerksschlacken erzeugt (2020: 10,9 Mio. t). Zusätzlich wurden 0,9 Mio. t Lagerbestände abgebaut – ein Zeichen, dass der Markt durchaus auch größere Produktionsmengen aufnehmen würde.

Weiterhin liegt der Anteil des Hüttensands, der granulierten Hochofenschlacke, bei etwa 90 %. Der Anteil des zur Zementherstellung verwendeten Hüttensands liegt sogar bei 97 %. Dies verdeutlicht den

Erzeugung	2021	2020
Schlacke aus Oxygenstahlerzeugung	2,82	2,53
Schlacke aus Elektrostahlerzeugung	1,58	1,46
Schlacke aus Sonderverfahren	0,58	0,46
Summe Erzeugung	4,98	4,45
Lagerabbau		0,01
Summe	4,98	4,46

Tabelle 2: Erzeugung und Nutzung von Stahlwerksschlacke 2021/2020 (jeweils in Mio. t)

Nutzung	2021	2020
Metallurg. Kreislaufführung	0,51	0,61
Düngemittel	0,40	0,43
Baustoffe (Straßenbau, Erdbau, Wasserbau etc.)	2,56	2,66
Sonstiges	0,31	0,21
Summe Verwendung	3,78	3,91
Deponie	0,44	0,55
Zwischenlager	0,76	
Summe	4,98	4,46

Stellenwert der hüttensandhaltigen CEM-II/S- und CEM-III-Zemente für die Zementindustrie. Diese Zemente leisten einen wichtigen Beitrag zur CO₂-Einsparung bei der Zementherstellung.

Die Hochofenstückschlacke wird in erster Linie zu Baustoffgemischen

für Frostschutzschichten und Schottertragschichten (0,6 Mio. t), zunehmend aber auch zu Gesteinskörnungen für Asphalt und Beton (0,3 Mio. t) verarbeitet.

Die Produktion von Stahlwerksschlacke lag im Jahr 2021 bei 4,9 Mio. t (Vorjahr: 4,5 Mio. t), da-

von ca. 57 % aus dem Konverterverfahren. Die Nutzung der Produkte aus Stahlwerksschlacken ist 2021 im Vergleich zum Vorjahr trotz der höheren Verfügbarkeit etwas zurückgegangen (3,8 Mio. t, Vorjahr: 3,9 Mio. t), möglicherweise eine Frage der verfügbaren Baumaßnahmen. Weiterhin ist der Baustoffmarkt mit 2,6 Mio. t (Vorjahr: 2,7 Mio. t) das mengenmäßig mit Abstand bedeutendste Absatzsegment. Zusätzlich wurden 0,4 Mio. t Konverterkalk als hochwertiges Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Rund 0,5 Mio. t Stahlwerksschlacke wur-

den im Wege der anlageinternen Kreislaufführung als Kalk- und Eisenträger ressourcenschonend eingesetzt.

Insgesamt wurden in Deutschland im Jahr 2021 12,3 Mio. t Eisenhütenschlacken als Baustoffe und Düngemittel eingesetzt. Bei einer Gesamtproduktion von 12,6 Mio. t entspricht dies einer unverändert hohen Einsatzquote von 98 %. <<<

Find us on social media



Impressum // Herausgeber: FEHS-Institut e. V., Duisburg // **Verantwortlich:** Thomas Reiche, Geschäftsführer // **Gestaltung:** del din design

FEHS – Institut für Baustoff-
Forschung e.V.
Bliersheimer Straße 62
47229 Duisburg

Telefon: 02065 9945-0
Telefax: 02065 9945-10
E-Mail: fehs@fehs.de
www.fehs.de



INSTITUT FÜR
BAUSTOFF
FORSCHUNG

FEHS