

## Kurzbericht

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

*Über die AiF gefördertes IGF-Forschungsvorhaben mit dem Förderkennzeichen 21091 N  
Bearbeitungszeitraum: 01.04.2020 bis 30.09.2022*

Flussspat ist während der Stahlerzeugung ein sehr wirksames Flussmittel, auf das insbesondere in der Sekundärmetallurgie nicht vollständig verzichtet werden kann. Sekundärmetallurgische Schlacken können folglich eine erhöhte Fluoridauslaug aufweisen, was ihren Einsatz – zusätzlich zu den technischen Einschränkungen aufgrund der Neigung zum Zerfall- noch deutlich erschwert. Durch interne Stoffkreisläufe und externer Einsatzstoffe sowie auch Stahlschrott kann Fluorid auch in den Elektrolichtbogenofenprozess eingebracht werden, so dass Elektroofenschlacken teilweise die Materialwerte der besten Qualitätsklasse der Ersatzbaustoffverordnung nicht einhalten können.

Das FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V. hat bereits im Zeitraum vom 01.01.2015 bis 31.12.2017 ein IGF-Forschungsvorhaben (Vorhaben-Nr. 18523) bearbeitet, dessen Gegenstand es war, einen umfassenden Kenntnisstand über Fluorid in sekundärmetallurgischen Schlacken zu erlangen und Maßnahmen zur Reduzierung der Fluoridauslaug aufzuzeigen. Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens war es, auf Basis der Erkenntnisse aus dem Vorprojekt, das Wissen zu vertiefen und auf Elektroofenschlacken zu erweitern. Erneut sollten wirtschaftlich sinnvolle Maßnahmen zur Reduzierung der Fluoridauslaugbarkeit aufgezeigt werden.

Für die Durchführung des Forschungsvorhabens wurden sowohl sekundärmetallurgische Schlacken als auch Elektroofenschlacken beprobt. Sekundärmetallurgische Schlacken neigen zum Zerfall, wobei eine Homogenität selten gegeben ist. So können fein zerfallene neben groben, nicht zerfallenen Kornfraktionen vorliegen. Um Unterschiede hinsichtlich der Gehalte und der mineralischen Bindung von Fluorid zwischen den zerfallenen und nicht zerfallenen Schlackenanteilen zu erkennen, wurde eine getrennte Untersuchung der feinen und der gröberen Fraktion vorgenommen. Die Proben wurden intensiv hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, der Mineralogie und des Auslaugverhaltens untersucht. Für die Untersuchungen der mineralogischen Zusammensetzung kamen sowohl die Röntgendiffraktometrie (XRD) als auch die Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) zum Einsatz. Neben den üblichen Auslaugverfahren, wie das Schüttelverfahren 2:1 und das ausführliche Säulenverfahren, wurden auch die maximalen Auslaugfrachten mit Hilfe des „Maximum Availability

Tests“ ermittelt. Darüber hinaus wurde bei vier ausgewählten Proben der zeitliche Verlauf der F-Konzentration bei gleichbleibenden L/S-Verhältnis untersucht. Hierfür wurden die Proben in acht Parallelversuchen mit dem Schüttelverfahren 2:1 ausgelaugt. Jeweils nach 2, 4, 8, 24, 48, 72, 96 und 168 Stunden wurden die Einzelversuche beendet. Weiterhin wurde an zwei ausgewählten Proben (EOS und SEKS) die Immobilisierungskapazität aluminiumreicher Materialien untersucht, indem acht verschiedene aluminiumreiche Materialien sowohl zum Schlackeneluat als auch zur Schlackenkörnung hinzugegeben wurden. In Schmelzversuchen im Labormaßstab wurden metallurgische Maßnahmen erprobt, die zum Ziel hatten, die Auswirkungen einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{SiO}_2$ -Zugabe auf die Veränderung der Mineralogie in den Schlacken und die anschließende Fluoridauslaugung zu untersuchen. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Praxis wurde in einem Elektrostahlwerk untersucht (Bild 1).



Bild 1: Betriebsversuche zur Schlackenconditionierung; a: Säcke mit Flussspat, b: Abstich der Schlackenschmelze, c: Abgießen der Schlacke ins Beet, d: leerer Schlackenkübel, e: Beprobung der Beetprobe, f: Beprobung des schnell erstarrten Kübelrands.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass fluorführende Mineralphasen in den untersuchten sekundärmetallurgischen Schlacken Flussspat, Cuspidin, Fluor-Mayenit sowie Dicalciumsilikat sind, was sich mit den Ergebnissen aus dem Vorprojekt deckt. Bei den Elektroofenschlacken ist das Fluor auf viele verschiedene Mineralphasenphasen verteilt (Bild 2). Wie aus der Literatur bekannt ersetzt das Fluor den Sauerstoff und kann daher variabel in verschiedenen Phasen eingebaut werden. Bei einigen Proben ist es mit Aluminium in aluminiumführenden Mineralphasen (Brownmillerit, Melilith) vergesellschaftet, bei anderen Phasen ist es der Calciumsilikat, der die höchsten Fluorgehalte enthält. Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass auch Spinelle deutlich

messbare Gehalte an Fluor enthalten. Je nachdem welche Mineralphase als Wirtsphase für Fluor fundiert, erkennt man in den Eluaten einen linearen Zusammenhang zwischen Aluminium und Fluor bzw. Calcium und Fluor. Sofern im Eluat eine ausreichend hohe Aluminiumkonzentration (> 300 mg/l) erreicht wird, kommt es im Eluat meist zu einer Senkung der Fluorkonzentrationen, da Aluminiumhydratphasen ausfallen, die ebenfalls Fluor einbauen können. In Filterkuchen aus den Auslaugversuchen konnte Aluminiumhydratphasen nachgewiesen werden.

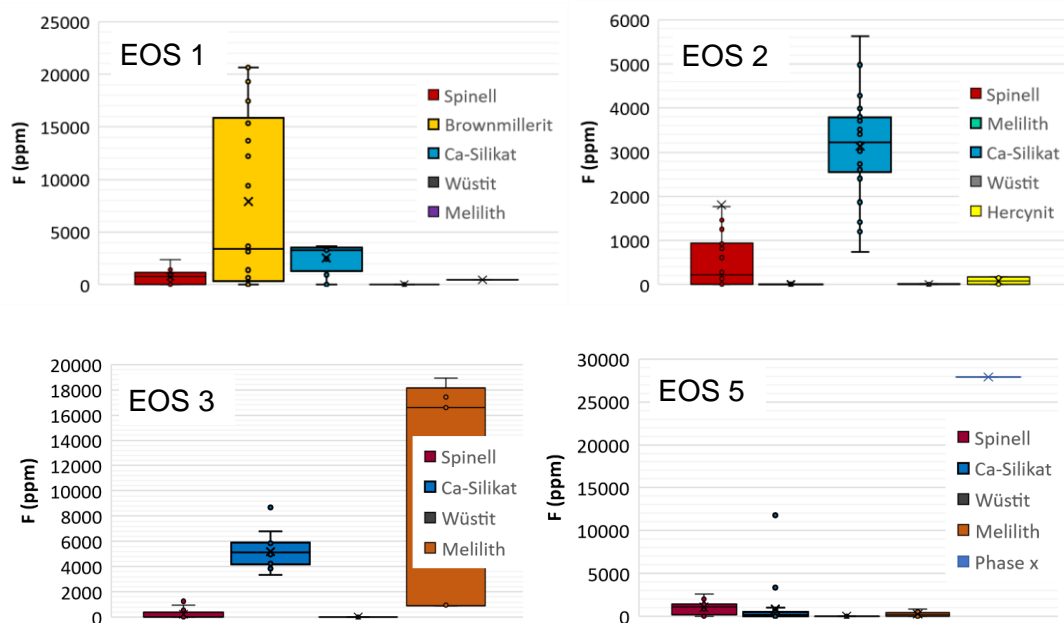


Bild 2: Wellenlängendispersiv (WDX) bestimmte Fluorgehalte in Mineralphasen der Elektroofenschlacken.

Nach Auswertung der Ergebnisse aus den Schmelzversuchen im Labor und den Praxisversuchen im Elektrostahlwerk kann geschlossen werden, dass aufgrund der variablen Verteilung des Parameters Fluor auf unterschiedliche Mineralphasen eine wirksame Behandlungsmethode für sekundärmetallurgische Schlacken und Elektroofenschlacken nicht angegeben werden kann. Eine Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann bei einer Schlacke zur Reduzierung der Fluorfreisetzung führen, bei einer anderen Schlacke kann diese Behandlung das Gegenteil bewirken. Auch die Behandlung der Schlacken durch  $\text{SiO}_2$ -Zugabe kann eine Reduzierung der Fluorfreisetzung bewirken, vermutlich aber nur in Schlacken, bei denen Calciumsilikat eine Wirtsphase für Fluor bildet. Behandlungsmaßnahme können somit nur individuell je nach Schlackenchemismus entwickelt werden.

Das IGF-Vorhaben 21091 N der Forschungsvereinigung FEHS – Institut für Baustoff-Forschung e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.