

Definierte Metalloxidreduktion aus Elektroofenschlacken

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 33756/01-21 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

David Algermissen, M.Sc.
Dr. rer. nat. Marija Cancarevic
Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Deike
Marius Großarth, M.Sc.
Dipl.-oec. Hans-Joachim Rauen
Dr.-Ing. Henning Schliephake
Dipl.-Ing. Hamid Tabani

April 2018



INSTITUT FÜR
BAUSTOFF
FORSCHUNG

FEhs



Georgsmarienhütte
GmbH · seit 1856 · Edelstahl

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

INSTITUT FÜR
TECHNOLOGIEN
DER METALLE

itm

Bezugsmöglichkeit des Abschlussberichts:

Technische Informationsbibliothek und
Universitätsbibliothek Hannover (TIB/UB)
Abt. Deutsche Forschungsberichte
Welfengarten 1B
30167 Hannover

Definierte Metalloxidreduktion aus Elektroofenschlacken

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 33756/01-21 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

David Algermissen, M.Sc.
Dr. rer. nat. Marija Cancarevic
Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Deike
Marius Großarth, M.Sc.
Dipl.-oec. Hans-Joachim Rauen
Dr.-Ing. Henning Schliephake
Dipl.-Ing. Hamid Tabani

April 2018



INSTITUT FÜR
BAUSTOFF
FORSCHUNG

FEhs



Georgsmarienhütte
GmbH · seit 1856 · Edelstahl

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

INSTITUT FÜR
TECHNOLOGIEN
DER METALLE

itm

Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az **33756/01-21**

Referat

Fördersumme

428.365 €**Antragstitel** **Definierte Metalloxidreduktion von Elektroofenschlacke****Stichworte** Elektrostahlerzeugung, Nebenerzeugnisse, Elektroofenschlacke, Reduktion, Konditionierung, Ressourceneffizienz, Umweltverträglichkeit

Laufzeit

1 Jahr

Projektbeginn

01.02.2017

Projektende

31.01.2018

Projektphase(n)

Phase 1

Zwischenberichte

06/2017

Bewilligungsempfänger Hermann Rauen GmbH & Co. KG
vorm. Rauen Steinhandel
Dipl.-oec. Hans-Joachim Rauen
Felsenstr. 32
45479 Mülheim a. d. Ruhr

Tel 0208 / 4198-0

Fax 0208 / 411091

Projektleitung

Dipl.-oec. H.-J. Rauen

Bearbeiter

Dipl.-Ing. H. Tabani

Kooperationspartner Universität Duisburg-Essen
Institut für Technologien der Metalle
Lehrstuhl für Metallurgie der Eisen- und Stahlerzeugung
Friedrich-Ebert-Str. 12
47119 Duisburg

FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V.
Bliersheimer Str. 62
47229 Duisburg

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Projektes war es, schmelzflüssige Schlacke aus der Elektrostahlerzeugung definiert zu reduzieren, um einerseits umweltfreundlich ein Material zu erzeugen, welches als Gesteinskörnung im Straßenbau oder als Granulat in der Zementindustrie Anwendung findet, und andererseits ein Reduktionsmetall zu erhalten, welches in anderen Industriezweigen genutzt werden kann.

In der kommenden Ersatzbaustoffverordnung (EBV) werden schärfere Auslaugverfahren sowie neue Parameter und Grenzwerte vorgeschrieben, sodass die derzeitige Schlacke aus dem Elektrolichtbogenofen schlechter eingestuft werden würde, was ausschließlich durch eine Änderung des Regelwerks und nicht durch eine Änderung der Qualität der Schlacke hervorgerufen werden würde. Aus diesem Grund wurden Möglichkeiten untersucht, die Auslaugung von Legierungsmetallen zu minimieren, um auch weiterhin die Elektroofenschlacke als Produkt der besten Klasse SWS-1 vermarkten zu können. Dem gegenüber steht die Verwertbarkeit des dabei erzeugten Reduktionsmetalls, an welches ebenfalls besondere Anforderungen gestellt werden, um es in anderen Industriezweigen zu nutzen. Im Rahmen des Projekts sollte deshalb ein optimaler Mittelweg gefunden werden, um beide Voraussetzungen zu erfüllen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

AP1 Werksversuche zur Ermittlung der geeigneten Versuchsparameter

AP2 Aufbereitung und Probenahme

AP3 Analytik der Metall- und Schlackenfraktionen

AP4 Ökonomische und ökologische Bewertung und Entwicklung von Vermarktungsstrategien

AP5 Projektleitung und Verwaltung

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der ersten betrieblichen Versuche wurden unterschiedliche Reduktionsmittelmischungen aus Kohlenstoff, Silizium und Sand getestet, welche zuvor mittels thermodynamischer Modelle berechnet wurden. Diese wurden beim Schlackenabstich unter dem Elektrolichtbogenofen in den Kübel mittels einer Einblasanlage eingebracht, um eine homogene Durchmischung zu gewährleisten. Durch das Einbringen von Kohlenstoff schäumte die Schlacke jedoch aufgrund der Gasentwicklung stark auf, sodass ein Teil der Schlacke aus dem Kübel austrat. Durch mineralogische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Reduktionsmittel nahezu vollständig aufgelöst wurden.

Um die Einflüsse aufgrund der Inhomogenität von Sekundärstoffen als Reduktionsmittel gering zu halten, wurde für die Versuche auf teurere Primärrohstoffe zurückgegriffen.

Durch die Reduktion und einhergehende Absenkung der Basizität der Schlacke konnte die Auslaugung von Molybdän deutlich verringert werden, sodass diese die Grenzwerte der besten Klasse SWS-1 gemäß EBV einhält. Gleichmaßen wurde das bisher nicht auffällige Vanadium im Eluat etwas erhöht, da dies u. a. mit der Calciumauslaugung reziprok korreliert.

Die im Kübel langsam erstarrte Schlacke wurde in einer betrieblichen Aufbereitungsanlage gebrochen und klassiert, wobei die geringe Porosität zu einer starken Anlagenbelastung führte. Die Prüfung der verkehrsbautechnischen Eigenschaften ergab eine sehr gute Raumbeständigkeit, niedrige Werte im Schlagversuch (für Splitt in vielen Fällen < 20 Gew.-%, für Schotter ebenfalls < 20 Gew.-%) und niedrige Werte in der Frost-Tau-Wechsel Prüfung (für Splitt herunter bis 0,2 Gew.-% und für Schotter bis 0,3 Gew.-%). Durch die Reduktion der Schlacke wurde ein metallischer Regulus erzeugt, welcher dem Wertstoffkreislauf wieder zugeführt werden kann. Die Reguli bildeten sich als massive und linsenförmige Gussblöcke aus, welche durch niedrige Phosphorgehalte eine gute Qualität besitzen. Die Untersuchung der metallischen Reguli ergab vor allem große Unterschiede bei den Elementgehalten des Kohlenstoffs (ca. 0 Gew.-% bis ca. 0,9 Gew.-%) und des Siliziums (ca. 0 Gew.-% bis ca. 13,8 Gew.-%), welche auf die eingebrachten Reduktionsmittel zurückgeführt werden können. Entsprechend sind einige Reguli mit hohen Siliziumgehalten mechanisch brechbar und somit leichter in einem Ofen zu chargieren.

Im Rahmen der letzten Versuche wurden zusätzlich die Schlacken mittels Wasser granuliert, um eine Tauglichkeit für die Zementindustrie zu untersuchen. Die verringerte Basizität ermöglichte ein glasiges Erstarren der Schlacke, sodass eine Art Hüttensand erzeugt wurde, welcher jedoch noch Anteile zwischen 7 Gew.-% und 26 Gew.-% Eisenoxide enthielt und keinen Festigkeitsbeitrag im Zement liefert.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das Projekt wurde im Arbeitskreis „Sekundärrohstoffe / Schlackenmetallurgie“ des FEhS-Instituts auf den Sitzungen im Mai und November 2017 vorgestellt. An diesen Sitzungen nehmen Vertreter der in Deutschland, Österreich und den Niederlanden ansässigen Stahlwerke und Schlackenaufbereiter teil. Eine unmittelbare Ansprache des interessierten Kreises ist somit gegeben. Weiterhin wird eine Veröffentlichung im Report des FEhS-Instituts erfolgen, welcher auf der Homepage des FEhS kostenlos als Download verfügbar stehen wird.

Fazit

Im Verlauf des Projekts konnten viele technische Fragestellungen und betrieblich notwendige Maßnahmen festgestellt werden. Grundsätzlich funktioniert die definierte Metalloxidreduktion. Es konnten einerseits Schlacken erzeugt werden, welche die Anforderungen der aktuell einschlägigen und zukünftigen Regelwerke einhalten und in ihren technischen Eigenschaften für den Verkehrswegebau die unbehandelten Schlacken teilweise übertreffen. Das Metall besitzt eine gute Qualität, welche grundsätzlich eine Weiterverarbeitung ermöglicht.

Jedoch gibt es in den Qualitäten der Schlacken und der Metalle starke Schwankungen, welche auf die betriebliche Umsetzung des Einbringens von Reduktionsmitteln sowie auf prozessübliche Schwankungen zurückzuführen sind. Weiterhin stellt die Schlacke besondere Herausforderungen an die Aufbereitungstechnik, da durch das langsame Erstarren eine sehr dichte und harte Schlacke entsteht. Um diese betrieblichen Umsetzungen zu optimieren, sollen weitere Forschungsaktivitäten stattfinden.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	11
1.1 Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen	11
1.2 Erzielte Ergebnisse	11
1.3 Empfehlungen für das weitere Vorgehen.....	11
1.4 Kooperationspartner	11
2. Einleitung	12
3. Hauptteil	15
3.1. Darstellung der Arbeitsschritte	15
3.1.1. Werksversuche zur Ermittlung der geeigneten Versuchsparameter	15
3.1.2. Aufbereitung und Probenahme.....	18
3.1.3. Untersuchungen an der Metallfraktion	20
3.1.4. Untersuchungen an der Schlackenfraktion.....	24
3.1.4.1. Analyse der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung	25
3.1.4.2. Umwelteigenschaften	26
3.1.4.3. Verkehrsbautechnische Eigenschaften	28
3.1.4.4. Granulation und zementtechnische Untersuchungen	30
3.2. Diskussion der Ergebnisse	33
3.2.1. Reduktionsprozess	33
3.2.2. Reduktionsprodukte	33
3.3. Ökologische und ökonomische Betrachtung.....	38
3.4. Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse.....	40
4. Fazit	41

Verzeichnis von Abbildungen

Abb. 1:	EOS Nutzung in Deutschland in 2016 [Fac18].	12
Abb. 2:	Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung.	15
Abb. 3:	Reduktionsreaktion während des Abstichs der flüssigen EOS.	16
Abb. 4:	Schematische Darstellung eines Schnitts durch den Schlackenkübel.	17
Abb. 5:	Abguss der reduzierten EOS im flüssigen Zustand.	17
Abb. 6:	Reduzierte EOS vor der Aufbereitung.	19
Abb. 7:	Bühne am Schlackenplatz mit mobiler Wassergranulation.	19
Abb. 8:	Beispielhafte Aufnahmen der Reguli.	20
Abb. 9:	Vakuuminduktionsofen.	20
Abb. 10:	Kupferkokillen mit einer Rinne und erzeugte Proben nach dem Abguss.	21
Abb. 11:	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Reguli.	22
Abb. 12:	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Reguli.	23
Abb. 13:	Makroskopische Aufnahmen des magnetischen Anteils des Separationseisens.	24
Abb. 14:	Magnetische Anteile des Separationseisens.	24
Abb. 15:	Gehalte an Eisen (aufgeteilt in die Oxidationsstufen) und der C/S-Basizität der konditionierten EOS.	25
Abb. 16:	Rohdichten der konditionierten Schlacken in den Körnungen 8/12 mm und 0/32 mm.	28
Abb. 17:	Ergebnisse der Schlagversuche der konditionierten Chargen für Splitt- und Schotterkörnung.	29
Abb. 18:	Ergebnisse zur Frost-Tau-Wechsel Beständigkeit der konditionierten Chargen für Splitt- und Schotterkörnung.	29
Abb. 19:	Ergebnisse des Dampfversuchs zur Volumenbeständigkeit der konditionierten Chargen nach 24 h und 168 h.	30
Abb. 20:	Röntgendiagramm einer wassergranulierten, konditionierten EOS.	31
Abb. 21:	Mahlbarkeit nach Zeisel einer teilreduzierten, wassergranulierten EOS.	31
Abb. 22:	Spezifische Hydratationswärme der drei teilreduzierten EOS als 50:50 (CEM I) Mischung + 3,5 Gew.-% SO_3 im Vergleich zu Quarzmehl (Nullreferenz) und CEM I (Referenz).	32
Abb. 23:	Mörteldruckfestigkeiten drei teilreduzierter EOS als 50:50 (CEM I) Mischung + 3,5 Gew.-% SO_3 im Vergleich zu Quarzmehl (Nullreferenz) und CEM I (Referenz).	32
Abb. 24:	P-Gehalt im Metall zur Zuordnungsklasse gemäß EBV bei farblicher Kennung der Si-Gehalte.	34
Abb. 25:	Molybdängehalt der reduzierten EOS über Molybdänkonzentration im Eluat.	35
Abb. 26:	Zusammenhang des Reduktionspotentials und der Molybdänelution.	35
Abb. 27:	Vanadiumgehalt der reduzierten EOS über Vanadiumkonzentration im Eluat.	36
Abb. 28:	Zusammenhang des Reduktionspotentials und der Vanadiumelution.	36

Verzeichnis von Tabellen

Tab. 1:	Massenbilanz der Reduktionsversuche.	18
Tab. 2:	Chemische Analyse der metallischen Reguli.	21
Tab. 3:	Grenzwerte für EOS gemäß TL Gestein-StB [For07] und EBV [Bun17].	27
Tab. 4:	Eingruppierung der Chargen gemäß TL Gestein-StB / EBV nach Konditionierung in die Klassen SWS-1 bis -3 mit Angabe des SWS-1 überschreitenden Parameters.	27

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Al_2O_3	Aluminiumoxid
C/S-Basizität	Verhältnis von CaO zu SiO_2
CaO	Calciumoxid
Cr	Chrom
EBV	Ersatzbaustoffverordnung
EOS	Elektroofenschlacke
FeO	Eisen(II)-oxid
Fe_3O_4	Eisen(II,III)-oxid
Fe_2O_3	Eisen(III)-oxid
Gew.-%	Gewichtsprozent
GMH	Georgsmarienhütte
kg	Kilogramm
Mio.	Millionen
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
Si	Silizium
SiO_2	Siliziumdioxid
t	Tonne
Vol.-%	Volumenprozent
W/F-Verhältnis	Wasser/Feststoff Verhältnis

1. Zusammenfassung

1.1 Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen

Im Rahmen des Projekts wurden Versuche zu einer neuartigen Behandlung der Elektroofenschlacke (EOS) im Stahlwerk durchgeführt, welche die schmelzflüssige Schlacke definiert reduzierte. Dabei konnte ein neues, hochwertiges und umweltfreundliches Produkt aus der Elektroofenschlacke erzeugt werden, bei der gleichzeitigen Rückgewinnung von Metallen. Weiterhin wurde auch gezeigt, dass dadurch ein für die Elektrostahlerzeugung neuartiges Produkt unter betrieblichen Bedingungen für die Zementindustrie erzeugt werden konnte. Es wurde die gesamte Prozesskette, beginnend bei der schmelzflüssigen Elektroofenschlacke, über die Behandlung, bis hin zur Aufbereitung der erzeugten Schlacken und der Analyse des Metalls und der Schlacke unter vermarktungstechnischen Aspekten betrachtet.

1.2 Erzielte Ergebnisse

Durch das Einblasen eines Gemisches aus Kohlenstoff, Siliziumträgern und Sand in die schmelzflüssige EOS konnte diese so verändert werden, dass gemäß der kommenden Ersatzbaustoffverordnung alle Grenzwerte zum Elutionsverhalten der besten Klasse SWS-1 in einigen Versuchen eingehalten werden konnten. Die Kinetik der Schlacke beim Abstich war ausreichend, um das Reduktionsgemisch nahezu vollständig aufzulösen. Somit wurde eine deutliche Verbesserung zum Status quo erzielt. Gleichzeitig konnten die technischen Parameter für den Einsatz im Verkehrswegebau verbessert werden. Durch die gewählte Behandlung und Abkühlung wurde mit einer vorhandenen betrieblichen Aufbereitungsanlage jedoch nicht die gewünschte Korngrößenverteilung erzielt, da sich die so erzeugte EOS deutlich von den üblichen Schlacken unterscheidet. Das Reduktionsmetall zeigte geringe Gehalte des Stahlschädigers Phosphor, welcher bei einer vollständigen Reduktion ins Metall übergehen und einen Einsatz deutlich erschweren würde. Neben diesem untersuchten Weg, wurde die EOS auch wassergranuliert, um ein Material für die Zementindustrie herzustellen. Aufgrund der niedrigen Basizität und der glasigen Struktur der EOS wies diese latent hydraulische Eigenschaften auf.

1.3 Empfehlungen für das weitere Vorgehen

Es konnte gezeigt werden, dass eine betriebliche Behandlung der flüssigen Elektroofenschlacke unter vorgegebenen Randbedingungen möglich ist, jedoch sind die prozessbedingten Schwankungen, sowohl von der Schlacke her, als auch von der reduzierenden Behandlung an sich, eine große Herausforderung. In Abstimmung mit dem Stahlwerk sollte eine größere Versuchsreihe, auch mit einer Behandlung mehrerer Chargen in Serie, durchgeführt werden. Weiterhin muss die Aufbereitungstechnik z. B. durch neue Brechaggregate optimiert werden, da durch die Behandlung und Abkühlung eine für reguläre Schlacken untypisch harte Gesteinskörnung erzeugt wird.

1.4 Kooperationspartner

Hermann Rauen GmbH & Co. KG vorm. Rauen Steinhandel,
Felsenstr. 32, 45479 Mülheim a. d. Ruhr

Universität Duisburg-Essen, Institut für Technologien der Metalle,
Lehrstuhl für Metallurgie der Eisen und Stahlerzeugung
Friedrich-Ebert-Str. 12, 47119 Duisburg

FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.
Bliersheimer Str. 62, 47229 Duisburg

Das Vorhaben wurde gefördert unter dem Aktenzeichen 33756/01-21 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

2. Einleitung

Bedingt durch die Reaktionen während der Stahlherstellung sind Schlacken in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Einsatzstoffe und des zu produzierenden Stahls Gemische aus Oxiden wie SiO_2 , CaO , Al_2O_3 (typische Oxide aus denen Primärbaustoffe bestehen), Metalloxiden und Metallen, die in Form kleiner Tropfen suspendiert in einer Schlacke vorliegen. Elektroofenschlacken bestehen maßgeblich aus den Hauptkomponenten [For13]:

29–48 Gew.-% Fe_2O_3

10–18 Gew.-% SiO_2

20–36 Gew.-% CaO

In Deutschland werden in Abhängigkeit von der Konjunktur in der Regel jährlich 42 bis 44 Mio. t Rohstahl erzeugt, von denen ca. 30 % in 20 Elektrostahlwerken produziert werden. Im Jahr 2017 sind aus der Elektrostahlproduktion ca. 2 Mio. t Stahlwerksschlacken erzeugt worden [SD16][Mer17].

Bei einer Jahresproduktion eines Elektrostahlwerkes von ca. 1,2 Mio. t werden bei ca. 150–160 kg Schlacke/t Rohstahl durchschnittlich ca. 0,18–0,19 Mio. t EOS erzeugt. Aus Abb. 1 ist zu entnehmen, dass der größte Teil der EOS zurzeit als Baustoff im Verkehrswegebau eingesetzt wird.

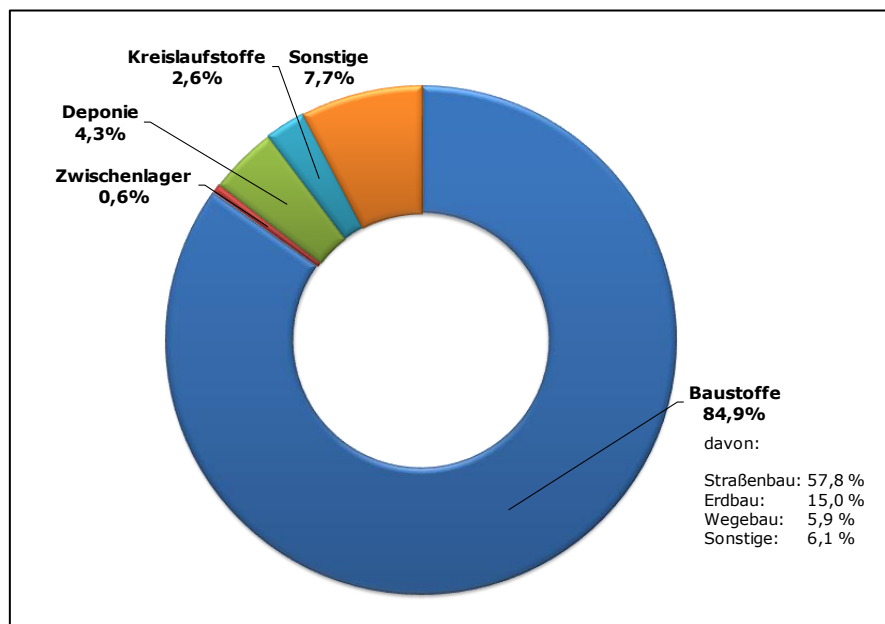


Abb. 1: EOS Nutzung in Deutschland in 2016 [Fac18].

Die Nutzbarkeit von Elektroofenschlacke für die jeweiligen Anwendungen ist einerseits durch ihre physikalischen Eigenschaften bestimmt, die zum Teil gegenüber natürlichen Materialien deutlich besser sind. So zeichnet sich beispielsweise die EOS durch ihre Möglichkeit der Selbstverfestigung und durch ihren guten Polierwert (PSV, Polished Stone Value) aus, wodurch die Tragfähigkeit in den Tragschichten und die Griffigkeit der Asphaltoberfläche über einen langen Nutzungszeitraum erhalten bleibt. Im Gegensatz zu natürlichem Gestein weist die EOS eine höhere Verformungsbeständigkeit auf, wodurch sie sich ebenfalls als vorteilhaftes Baumaterial auszeichnet [MM12].

Andererseits ist die Eluierbarkeit von Schwermetallen aus der EOS in Hinblick auf die Umweltverträglichkeit von sehr großer Relevanz. Ein dazu in Deutschland seit vielen Jahren gültiges Verfahren ist das S4-Verfahren [Din03], wobei die Schlacke mit

demineralisiertem Wasser in einem Wasser-/Feststoffverhältnis (W/F) von 10:1 für 24 h geschüttelt und im Anschluss das Eluat analysiert wird. Dies ermöglicht eine Aussage über die Auswirkung auf das Grundwasser beim Einsatz von EOS und ist eine Grundvoraussetzung für deren Nutzung. Von besonderer Bedeutung ist der offene Einbau ungebundener Schlacke, da sie bei dieser Bauweise von Regenwasser durchströmt wird.

Die bisher geregelten Parameter im Hauptanwendungsgebiet Straßenbau sind in den technischen Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB) festgelegt und enthalten den pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit sowie die Konzentrationen von Chrom, Fluorid und Vanadium im Eluat [For07]. Einflussnehmende Parameter, um die Schlacke hinsichtlich dieser geregelten Werte umweltverträglich zu machen, konnten in den letzten Jahren erforscht werden. Dies wird heute von den Stahlproduzenten mit teilweise großem technischen und finanziellen Aufwand umgesetzt, um ein vermarktbare Produkt zu erhalten, welches der höchsten Anforderungsklasse entspricht [SM15].

Zukünftig wird ein neues Regelwerk, die Ersatzbaustoffverordnung [Bun17] gelten, welche neben der Änderung des Elutionsverfahrens auf ein W/F Verhältnis von 2:1 [Din09] auch neue Grenzwerte enthalten wird, die dazu führen werden, dass die EOS zukünftig nicht mehr - wie derzeit noch möglich - als Baustoff im Straßenwegebau verwendet werden kann. An heutigen Standorten mit Elektrostahlwerken werden Aufgaben im Bereich der Nebenerzeugnisse meist an kleine und mittelständische Unternehmen vergeben. Dabei muss zudem die gesamte Prozesskette bis hin zur späteren Verwendung auf der Baustelle betrachtet werden. In dieser überwiegen die KMU deutlich und die Vermarktung von Schlacke stellt die Existenzbasis dieser Unternehmen dar. Würde die EOS keine Anwendung aufgrund der Marktsituation bzw. in Hinblick auf das neue Regelwerk mehr finden, blieben für KMU lediglich die Fahraufträge zur Deponie oder die Schließung ganzer Standorte.

Im Verlauf der Aufbereitung einer EOS aus der Produktion von Qualitätsstahl werden nach dem Stand der Technik vor und während der Produktion die magnetischen Bestandteile, im Wesentlichen das Eisen aus der Schlacke, entfernt. Die nach der Aufbereitung güteüberwachten Schlacken werden heute überwiegend im Verkehrswegebau eingesetzt. Beim Verkehrswegebau ist die Löslichkeit aus dem Gestein zu beachten. Im Gegensatz zu anderen Eisenhüttenschlacken können aus einer EOS aufgrund der vollkommen unterschiedlichen Einsatzstoffe und des unterschiedlichen Schmelzprozesses in geringen Konzentrationen Schwermetalle enthalten sein, die unter Umständen auslaugbar sind. Die Eluierbarkeit dieser Metalle aus ihren Verbindungen ist der Grund dafür, dass die EOS als nicht natürliche Gesteinskörnung nach wie vor im Fokus der Genehmigungsbehörden steht.

Aufgrund dieser Tatsache wird der Schutz von Boden und Grundwasser beim Einsatz von recycelten und industriell hergestellten Baustoffen z.B. in NRW durch sogenannte Verwertererlasse geregelt, in denen Grenzwerte definiert sind, die entsprechend einzuhalten sind [Ver13]. Die Einhaltung der in den Erlassen genannten Grenzwerte ist die Voraussetzung dafür, dass die jeweiligen Baustoffe in Baumaßnahmen öffentlicher und nichtöffentlicher Auftraggeber verwendet werden dürfen [Ver16].

Nach den Vorgaben des Kreislaufwirtschaftsgesetzes steht der Schutz der Umwelt sowie des Menschen an erster Stelle und Abfälle müssen ordnungsgemäß und schadlos verwertet werden, was ohne Zweifel der Fall ist, wenn die Verwertung im Einklang mit dem Bundes-Bodenschutzgesetz und dem Wasserhaushaltsgesetz steht und keine Schadstoffanreicherung im Wertstoffkreislauf erfolgt. Von daher ist davon auszugehen,

dass zukünftig recycelte Baustoffe zu entwickeln sind, die keine höhere Schadstoffbelastung als natürliche Primärbaustoffe aufweisen.

Im Hinblick auf die Verwertung von EOS würde dies bedeuten, dass in einer modifizierten EOS Metalle nicht mehr oder nur in geringen Mengen enthalten wären. Somit wäre die EOS in ihrer chemischen Zusammensetzung einem natürlichen Primärbaustoff ähnlich und weist wahrscheinlich bessere physikalische Eigenschaften auf.

Weiterhin erschließt sich durch die konditionierte EOS die Möglichkeit, das Material ähnlich wie Hüttensand in der Zementindustrie zu nutzen. Durch die verringerte Basizität, bedingt durch das Einbringen von Siliziumträgern sowie Sand, kann das Material mit Wasser granuliert werden und durch die schnelle Abkühlung glasig erstarren. Durch den reduzierten Eisengehalt kann die Reaktivität gesteigert werden, da weniger Komponenten enthalten sind, welche nicht zu latent hydraulischen Eigenschaften beitragen. Dieser Weg wurde mittels einer mobilen Wassergranulation erprobt, um so auch die Möglichkeit zu untersuchen, ein neuartiges Produkt aus der EOS zu erzeugen.

In dem hier vorgestellten Projekt wurde in Zusammenarbeit mit dem Elektrostahlunternehmen Georgsmarienhütte GmbH die EOS im flüssigen Zustand, während des Abstiches in die Schlackenpfanne, behandelt. Durch diese Behandlung erfolgte eine weitgehende Reduktion der Metalloxide aus der EOS. Das flüssige Metall sammelte sich dann aufgrund der größeren Dichte am Boden der Schlackenpfanne, so dass auf diese Weise eine Separation von der restlichen mineralischen Fraktion der EOS erfolgte. Die damit weitgehend von auslaugbaren Metalloxiden befreite EOS sollte somit einem Baustoff entsprechen, der die zukünftigen Umweltrichtlinien [Bun17] und die technischen Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen einhält [For07].

Das während der Reduktion/Konditionierung separierte Eisen ist ein Sammler für die Metalle (Mn, Cr, Mo, usw.) und wäre als metallischer Rohstoff in der Gießereiindustrie einsetzbar, sodass auf diese Weise die Metalle wieder dem Wertstoffkreislauf zugeführt werden können.

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden die folgenden Fragestellungen untersucht:

- Wieweit können die Metalle aus der EOS reduziert werden ohne die positiven bauphysikalischen Eigenschaften der EOS zu gefährden?
- Wie ist die Qualität der EOS nach der zusätzlichen Behandlung zu bewerten?
- Wie können die Reduktionsmittel optimal der Schlacke zugegeben werden, die aus dem Ofen in die speziell zu konstruierende Pfanne fließt?
- Inwieweit lässt sich dieser weitere Behandlungsschritt ohne einen übermäßigen zusätzlichen Energieaufwand in dem normalen großtechnischen Prozessablauf realisieren?
- Wie lässt sich die abgesetzte metallische Fraktion (flüssig oder fest?) am besten von der restlichen Schlacke separieren?
- Wie lässt sich die Schlacke aufbereiten und klassieren?
- Welche Zusammensetzung wird das separierte Metall haben und welche Absatzmärkte stehen dafür zur Verfügung?

Diese hier zu erarbeiteten Ergebnisse sollen die Basis für eine zukünftige großtechnische Anwendung sein.

3. Hauptteil

3.1 Darstellung der Arbeitsschritte

Die Gliederung der Arbeitsschritte konnte aufgrund der jeweiligen Expertisen stark an die Projektpartner gekoppelt werden. Die Schnittstellen sind fließend und die Ergebnisse der Untersuchungen der Reduktionsprodukte Metall und Schlacke führten wiederum zu Anpassung der Versuchsparameter im Werk.

3.1.1. Werksversuche zur Ermittlung der geeigneten Versuchsparameter

In diesem Abschnitt wird die Durchführung der Reduktionsversuche bei der Georgsmarienhütte GmbH beschrieben und auf die Variationen und Optimierungen während der Projektlaufzeit eingegangen.

Der Ablauf der Reduktionsversuche ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Während des Schmelzprozesses im Elektrolichtbogenofen fließt die überschüssige EOS kontinuierlich aus einer Schlackentür in einen Schlackenkübel. Zum Ende des Schmelzprozesses wird die flüssige EOS durch das Kippen des Elektrolichtbogenofens dekantiert, bevor der Abstich des Stahls erfolgt. Während des Abgusses der Schlacke wird zeitgleich das Reduktionsmittel über eine Einblasvorrichtung in den Schlackenkübel eingebracht. Bei den durchgeführten Versuchen wurde als Reduktionsmittel eine Mischung aus Kohlenstoff, Ferrosilizium und Siliziumdioxid in die flüssige EOS eingeblasen. Durch die Anpassung des Verhältnisses des Ferrosiliziums (exotherme Reduktionsreaktion) zum Kohlenstoff (endotherme Reduktionsreaktion mit Gasbildung) wird die Wärmeentwicklung und Gasbildung der Reduktionsreaktion eingestellt. Der Reduktionsmittelbehälter in der Einblasanlage besitzt eine Kapazität von ca. 2000 kg, wodurch die maximale Masse an einzubringendem Reduktionsmittel limitiert ist. Eine homogene Durchmischung des Reduktionsmittels und der flüssigen EOS, wird durch das parallele und kontinuierliche Einblasen gewährleistet. Zusätzlich setzt mit dem Beginn der Reduktion aufgrund der Bildung eines gasförmigen Gemischs aus Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) eine Art Aufkochen der EOS im Schlackenkübel ein. Das Aufkochen und die damit einhergehende Durchmischung haben den Vorteil, dass die Reaktionskinetik relativ schnell ist. Ein zu starkes Aufkochen der EOS kann jedoch zum Überlaufen und damit zu einem Teilverlust des Reduktionsmittels und der EOS führen.

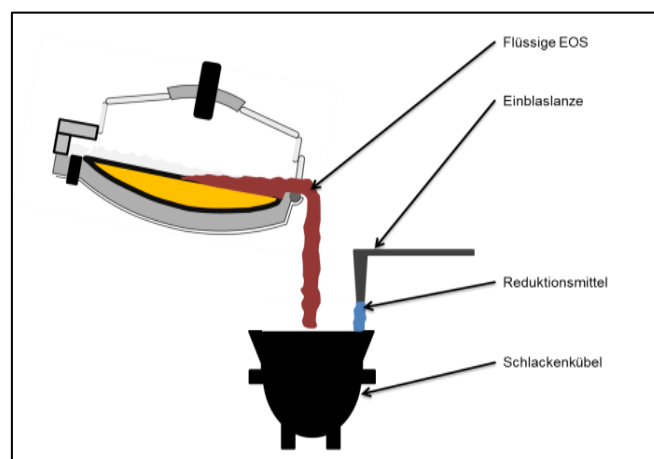


Abb. 2: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung.

Um das Überlaufen der EOS zu verhindern bzw. zu verringern und das zur Verfügung stehende Reaktionsvolumen zu vergrößern, wurde im Verlauf des Vorhabens ein Stahlkragen an dem oberen Rand des Schlackenkübels angebracht. Des Weiteren wurden im Rahmen des Vorhabens ebenfalls neue Schlackenkübel mit einem größeren Volumen

angeschafft. Die Abb. 3 zeigt eine Aufnahme der Reduktionsreaktion während des Abgießens der EOS. Das Überlaufen der EOS ist an den Spritzern und der bereits übergetretenen EOS im unteren Teil der Aufnahme zu erkennen. Die aus dem Elektroofen dekantierte flüssige EOS ist von oben kommend zu sehen.



Abb. 3: Reduktionsreaktion während des Abstichs der flüssigen EOS.

Mit zunehmender Versuchsdauer steigt der Reduktionsgrad der EOS, d. h. die Metalloxide werden reduziert und der Siliziumdioxidanteil nimmt aufgrund der Reaktion des Siliziums als Reduktionsmittel zu (sinkende Basizität). Des Weiteren sinkt die Temperatur aufgrund des Wärmeverlusts an die Umgebung, wodurch sich die Viskosität der Schlacke erhöht und die Reaktionskinetik abnimmt. Nachdem das Dekantieren der EOS aus dem Elektrolichtbogenofen erfolgt ist, wird der Kübel zu einem Schlackenplatz gefahren. In Abhängigkeit des Verhältnisses der eingebrachten Masse des Reduktionsmittels zu der Masse der EOS und der vorherrschenden Temperatur läuft die Reduktionsreaktion weiterhin ab. Dies konnte am Schlackenplatz durch auftretende Gasblasen an der Oberfläche des Kübels beobachtet werden.

Die Feuerfestzustellung der Schlackenkübel wurde variiert, um ihren Einfluss auf die Reduktionsreaktion einschätzen zu können. Bei den Versuchen BTI 10 und BTI 11 wurde ein nicht ausgekleideter Schlackenkübel eingesetzt. Die Auswertung dieser Versuche zeigt ein rasches Abkühlen der Schlacke, wodurch die Bildung eines Regulus nicht erfolgen konnte. Das Ausregnen der Granalien wurde durch die niedrigen Temperaturen (hohe Viskosität) verhindert, weswegen der Anteil der Granalien größer ist als bei den Versuchen mit einem feuerfest ausgekleideten Schlackenkübel. Die Feuerfestmasse verhindert ein zu rasches Abkühlen der Schlacke, sodass die Reduktionsreaktion aufrechterhalten wird und senkt zusätzlich die thermische Belastung des Stahlkübels.

Das flüssige Metall, welches sich aus der Reduktion der Metalloxide der EOS bildet, agglomeriert zu Tropfen bzw. Granalien. Diese sinken aufgrund ihrer höheren Dichte zum Boden des Kübels und bilden dort den sogenannten Regulus, Abb. 4. Mit zunehmender Viskosität der Schlacke können die Granalien ab einem bestimmten Zeitpunkt nicht mehr absinken und werden in der reduzierten EOS eingebunden.

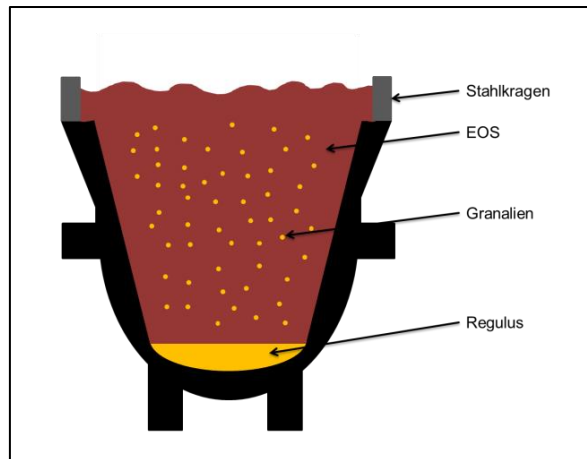


Abb. 4: Schematische Darstellung eines Schnitts durch den Schlackenkübel.

Das Kippen der Kübel fand bei den ersten Versuchen nach ca. 140 h (ca. 6 Tagen) statt, sodass die Granalien größtenteils aussedimentieren konnten und die Schlacke vollständig erstarrt war. Da im Hinblick auf die Einbindung in den Betriebsablauf eine derart lange Abkühlzeit der Schlacke in dem Kübel nicht wirtschaftlich ist, wurden im Laufe der Versuche kürzere Abkühlzeiten bis hin zum Kippen der Schlacke im flüssigen Zustand (vgl.:Abb. 5) durchgeführt. Bei Abkühlzeiten von mehreren Tagen müssten zusätzliche Schlackenkübel angeschafft und Freiflächen für die Lagerung bereitgestellt werden



Abb. 5: Abguss der reduzierten EOS im flüssigen Zustand.

In Tab. 1 sind die Massenbilanzen der Reduktionsversuche aufgeführt (vgl. graphische Darstellung in Anhang 1). Die Gesamtmasse bezieht sich auf die Masse, welche nach dem Versuch im Schlackenkübel ermittelt wurde. Der Überlauf beschreibt die Masse, die während des Versuchs durch die Reaktion (Überkochen) aus dem Kübel ausgetreten ist. Die Masse des Regulus wurde nach dem Erstarren und Kippen des Schlackenkübels ermittelt. Bei den Versuchen BTI 9, BTI 10 und BTI 11 wurde kein massiver Regulus ausgebildet. Das Reduktionsmetall konnte jedoch in der reduzierten EOS identifiziert werden und magnetisch separiert werden, sodass weitere Untersuchungen an der Metallfraktion durchgeführt werden konnten. Bei dem Versuch BTI 19 erfolgte das Kippen der Schlacke im flüssigen Zustand, sodass hier ebenfalls das Reduktionsmetall aus der magnetischen Fraktion der reduzierten EOS erhalten wurde. Die Gesamtmasse des Kübels nach dem Versuch ergibt sich demnach aus der Masse des Regulus, der Masse der reduzierten Elektroofenschlacke sowie der Masse des eingebrachten Reduktionsmittels. Hierbei ist zu beachten, dass der Kohlenstoff im Reduktionsmittel entweder zu Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid reagiert oder in gelöster Form im Eisen des

Regulus vorliegt. Das Reduktionspotential (R_{pot}) wurde entsprechend des folgenden Zusammenhangs berechnet:

$$R_{pot} = \frac{m_{Reduktionsmittel}}{m_{Gesamt} - m_{Reduktionsmittel} + m_{Überlauf}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Mit dem Kennwert R_{pot} lässt sich das Verhältnis der eingebrachten Masse an Reduktionsmittel zur Gesamtmasse abschätzen, gibt aber nicht den tatsächlichen Reduktionsgrad an.

	Gesamt	Überlauf	Regulus	Reduktionsmittel	Rpot
	Alle Angaben in t				%
BTI 6	20	1,5	3,9	2,0	10
BTI 7	9	3,7	0,5	1,0	8,3
BTI 8	20	5,5	1,3	1,0	4,0
BTI 9	21	5,0	/	0,2	0,8
BTI 10	15	8,8	/	2,0	9,1
BTI 11	12	0,5	/	1,7	15,7
BTI 12	19	5,7	1,2	2,0	8,8
BTI 13	19	0,0	1,6	1,4	8,0
BTI 14	22	2,7	1,8	2,0	8,8
BTI 16	20	0,0	1,1	1,1	5,7
BTI 17	15	4,8	2,8	2,6	14,9
BTI 18	13	2,6	1,2	2,2	16,4
BTI 19	14,5	0,0	/	1,6	12,4

Tab. 1: Massenbilanz der Reduktionsversuche.

3.1.2. Aufbereitung und Probenahme

Die aus den Reduktionsversuchen erhaltenen EOS sind beispielhaft für vier Versuche in der Abb. 6 dargestellt. Die Aufbereitung der EOS erfolgte bei der Firma Rauen. Zunächst wurde die reduzierte EOS gebrochen. Vor jeder Brechstufe wurde der stark ferromagnetische Anteil (eisenhaltige Anteile) der EOS abmagnetisiert, um die Schlacke von den Eisenanteilen zu befreien und die Brechwerkzeuge vor Beschädigungen zu schützen. Dieses sogenannte Separationseisen enthielt hohe Anteile an Granalien und teilweise Reste oder Abplatzungen der Reguli. Die Aufbereitung erwies sich aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften und der hohen Festigkeit der EOS als schwierig, da die Brechaggregate der Firma Rauen nicht auf diese Art von Schlacke ausgelegt sind und die Chargen im Projektverlauf unterschiedliche Qualitäten aufwiesen. Nach dem Brechen und Sieben der EOS wurden Proben durch das FEhS zur Durchführung diverser Untersuchungen zum Feststoffgehalt, Umweltverhalten und den technischen Eigenschaften für den Verkehrswegebau entnommen.

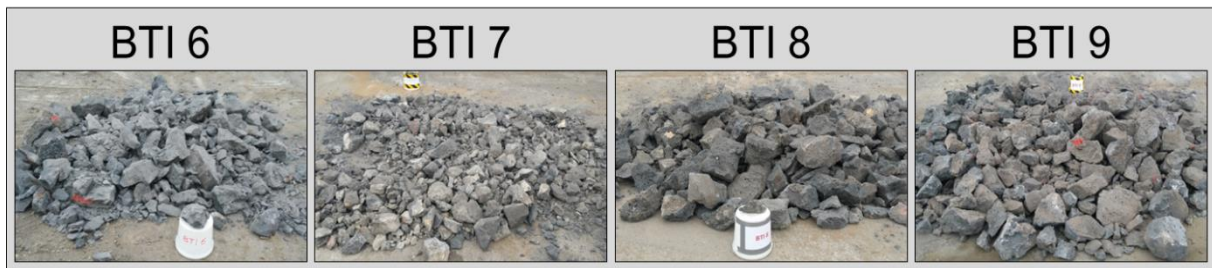


Abb. 6: Reduzierte EOS vor der Aufbereitung.

Parallel zur Aufbereitung als Straßenbaustoff, wurden in mehreren Versuchen auch Granulationen durchgeführt, um zu prüfen, ob ein neuartiges Material für die Zementindustrie aus der EOS erzeugt werden kann.

Dazu wurde im Bereich des Schlackenplatzes eine Bühne gebaut, auf welche die mobile Granulationsapparatur des FEhS aufgebaut wurde, Abb. 7.

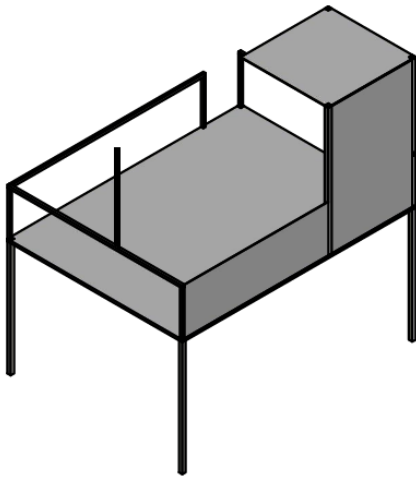


Abb. 7: Bühne am Schlackenplatz mit mobiler Wassergranulation.

Mittels eines Stahlwerk-Probenlöffels wurde flüssige, behandelte Schlacke von oben aus dem Kübel entnommen und mittels Wasser in der Granulationsapparatur sehr schnell abgekühlt, sodass diese zerspritzt, so wie es auch für die Hüttensandherstellung mit Hochofenschlacke üblich ist.

Die Granulation erfolgte mit Werkswasser aus einem Hydranten, welcher über einen C-Schlauch mit der Granulationseinrichtung über einen Adapter verbunden war.

3.1.3. Untersuchungen an der Metallfraktion

In der Abb. 8 sind beispielhaft für vier Versuche die aus den Reduktionsversuchen erhaltenen Reguli dargestellt. Aus den Reguli wurden am Rand sowie der Mitte zunächst Proben mit Hilfe eines Winkelschleifers entnommen.

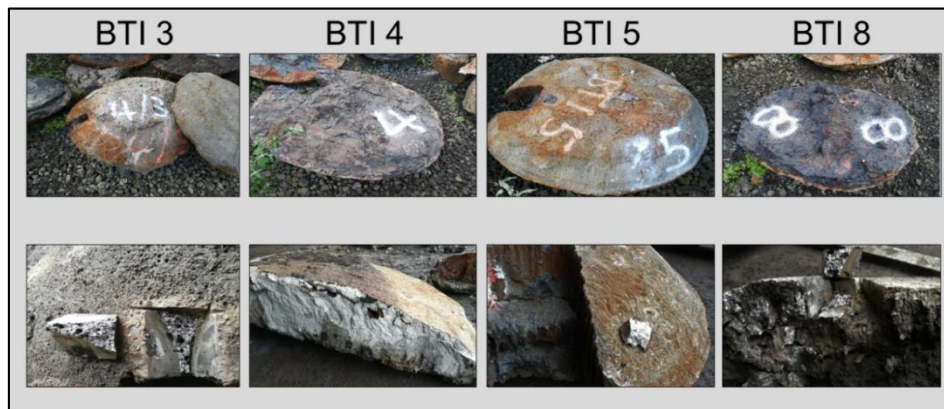


Abb. 8: Beispielfotografien der Reguli.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Reguli wurde von jedem durchgeführten Reduktionsversuch ein Teil des entnommenen Probenmaterials in einem Vakuuminduktionsofen zunächst umgeschmolzen. Des Weiteren wurden metallographische Untersuchungen durchgeführt. Der verwendete Vakuuminduktionsofen ist in der Abb. 9 dargestellt. Zunächst wurde die Ofenkammer bis zu einem Druck von 1 mbar evakuiert und anschließend mit Argon bis zu einem Druck von 1000 mbar geflutet. Das Evakuieren und Fluten wurde insgesamt zweimalig durchgeführt. Das Umschmelzen des Probenmaterials (500 g) erfolgte unter inerter Atmosphäre (Argon) bei einem Druck von 1000 mbar in einem Tiegel auf Al_2O_3 -Basis.



Abb. 9: Vakuuminduktionsofen.

Nach dem Aufschmelzen und dem Erreichen einer Temperatur von 1600 °C wurde die Schmelze über eine Rinne in der Kammer des Vakuuminduktionsofens in drei Kupferkokillen gegossen. Bei jedem Umschmelzversuch wurden auf diese Art drei Talerproben erzeugt. In der Abb. 10 sind die Kupferkokillen mit der Rinne sowie beispielhaft drei Talerproben nach dem Abguss dargestellt.

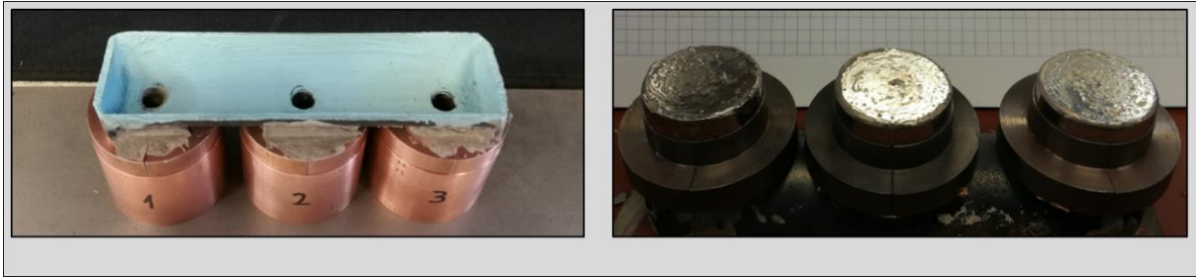


Abb. 10: Kupferkokillen mit einer Rinne und erzeugte Proben nach dem Abguss.

Die erzeugten Talerproben wurden mit Hilfe einer Verbrennungsanalyse hinsichtlich der Kohlenstoff- sowie Schwefelgehalte untersucht. Des Weiteren wurden die Konzentrationen der Elemente Silizium, Mangan, Phosphor, Schwefel, Chrom, Molybdän, Nickel, Kupfer und Vanadium mit einem Funkenemissionsspektrometer ermittelt.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse, welche nach den oben aufgeführten Verfahren bestimmt wurden, sind in Tab. 2 tabellarisch dargestellt. Die grafische Darstellung dieser Analysen ist im Anhang 2 zu finden. Auffällig sind die Unterschiede in den Kohlenstoff- und Siliziumgehalten. An dieser Stelle ist anzumerken, dass diese Elemente als Reduktionsmittel in die EOS eingeblasen wurden. Die Reguli der Versuche BTI 10 und BTI 11 weisen einen Siliziumgehalt von ca. 12 Gew.-% auf, der Regulus des Versuches BTI 19 enthält den höchsten Siliziumgehalt von 13,8 Gew.-%, wohingegen die Reguli der Versuche BTI 8 und BTI 16 kein Silizium enthalten. Der Versuch BTI 11 weist im Vergleich zu den anderen Versuchen den höchsten Kohlenstoffgehalt auf (0,89 Gew.-%). Im Vergleich zu den anderen Versuchen ist der Phosphor- und Mangangehalt bei dem Versuch BTI 10 am höchsten. Die Betrachtung der Gehalte des Vanadiums zeigt, dass dieser bei dem Versuch BTI 19 am höchsten ist. Die Versuche BTI 8, BTI 13, BTI 14 und BTI 16 weisen kein Vanadium auf. Der Molybdängehalt liegt bei allen untersuchten Reguli zwischen 0,02 Gew.-% und 0,04 Gew.-%. Bei dem Versuchen BTI 9 wurde kein Regulus ausgebildet.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V
Versuch	Alle Angaben in Gew.-%									
BTI 6	0,53	0,1	0,05	0,02	0,09	0,26	0,03	0,03	0,07	0,01
BTI 7	0,34	7,0	2,07	0,07	0,00	1,22	0,03	0,04	0,08	0,08
BTI 8	0,10	0,0	0,07	0,01	0,08	0,08	0,04	0,05	0,09	0,00
BTI 9	/									
BTI 10 ¹	0,61	11,7	3,23	0,16	0,01	1,05	0,04	0,04	0,08	0,11
BTI 11 ¹	0,89	12,5	2,33	0,05	0,01	0,58	0,04	0,09	0,11	0,09
BTI 12	0,54	7,8	2,13	0,10	0,01	1,47	0,03	0,05	0,08	0,10
BTI 13	0,35	0,1	0,09	0,01	0,16	0,11	0,03	0,07	0,12	0,00
BTI 14	0,37	0,3	0,09	0,02	0,11	0,12	0,03	0,06	0,15	0,00
BTI 16	0,01	0,0	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,09	0,15	0,00
BTI 17	0,74	11,3	2,66	0,12	0,03	1,06	0,04	0,04	0,08	0,09
BTI 18	0,20	8,8	2,19	0,08	0,03	0,69	0,02	0,04	0,08	0,05
BTI 19 ²	0,57	13,8	3,10	0,11	0,01	0,90	0,03	0,05	0,08	0,12

Tab. 2: Chemische Analyse der metallischen Reguli.

¹ Bei den Versuchen BTI 10 und BTI 11 wurde kein massiver Regulus ausgebildet. Bruchstücke des Reduktionsmetalls konnten jedoch in der reduzierten EOS identifiziert und magnetisch separiert werden.
² Bei dem Versuch BTI 19 erfolgte das Kippen des Kübels im flüssigen Zustand, sodass hier ebenfalls das Reduktionsmetall nach der magnetischen Trennung erhalten wurde.

Neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen wurde von jedem Regulus ein Teil des entnommenen Probenmaterials zunächst in eine duroplastische Masse eingebettet, geschliffen und poliert. Der erzeugte metallographische Schliff wurde lichtmikroskopisch untersucht.

In der Abb. 11 und der Abb. 12 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Reguli dargestellt. Die in der Spalte a) enthaltenen Aufnahmen entsprechen einer 12,5-fachen Vergrößerung, die der Spalte b) einer 100-fachen Vergrößerung und die Aufnahmen der Spalte c) einer 200-fachen Vergrößerung.

Auffällig sind bei den Versuchen BTI 10, BTI 11, BTI 12 und BTI 19 die Kohlenstoff- bzw. Graphitnadeln. Der Vergleich der Schliffbilder mit den chemischen Analysen (Abbildung 20) zeigt, dass diese vier Versuche im Vergleich zu den anderen Versuchen die höchsten Kohlenstoff- sowie Siliziumgehalte aufweisen. Bei den Versuchen BTI 7, BTI 8, BTI 13 und BTI 14 sind in der Mitte der Bilder b) sowie c) des jeweiligen Versuches beige farbige Ausscheidungen zu erkennen. Die kantigen dunklen Bereiche (BTI 10, BTI 11 und BTI 19) sind höchstwahrscheinlich Ausbrüche, welche aufgrund des spröden Verhaltens der jeweiligen Probe (hoher C-Gehalt und Si-Gehalt) beim Schleifen entstanden sind.

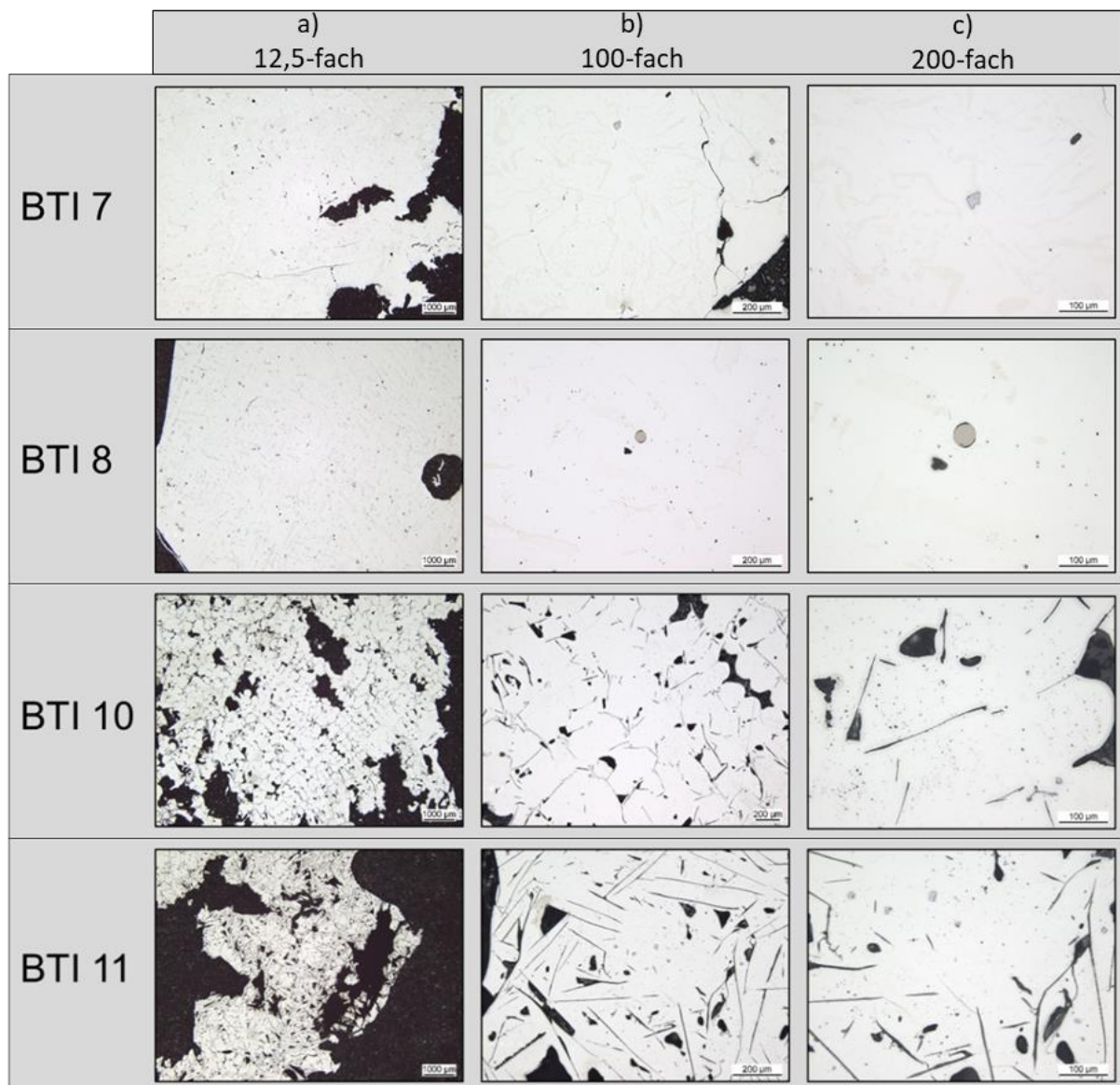


Abb. 11: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Reguli.

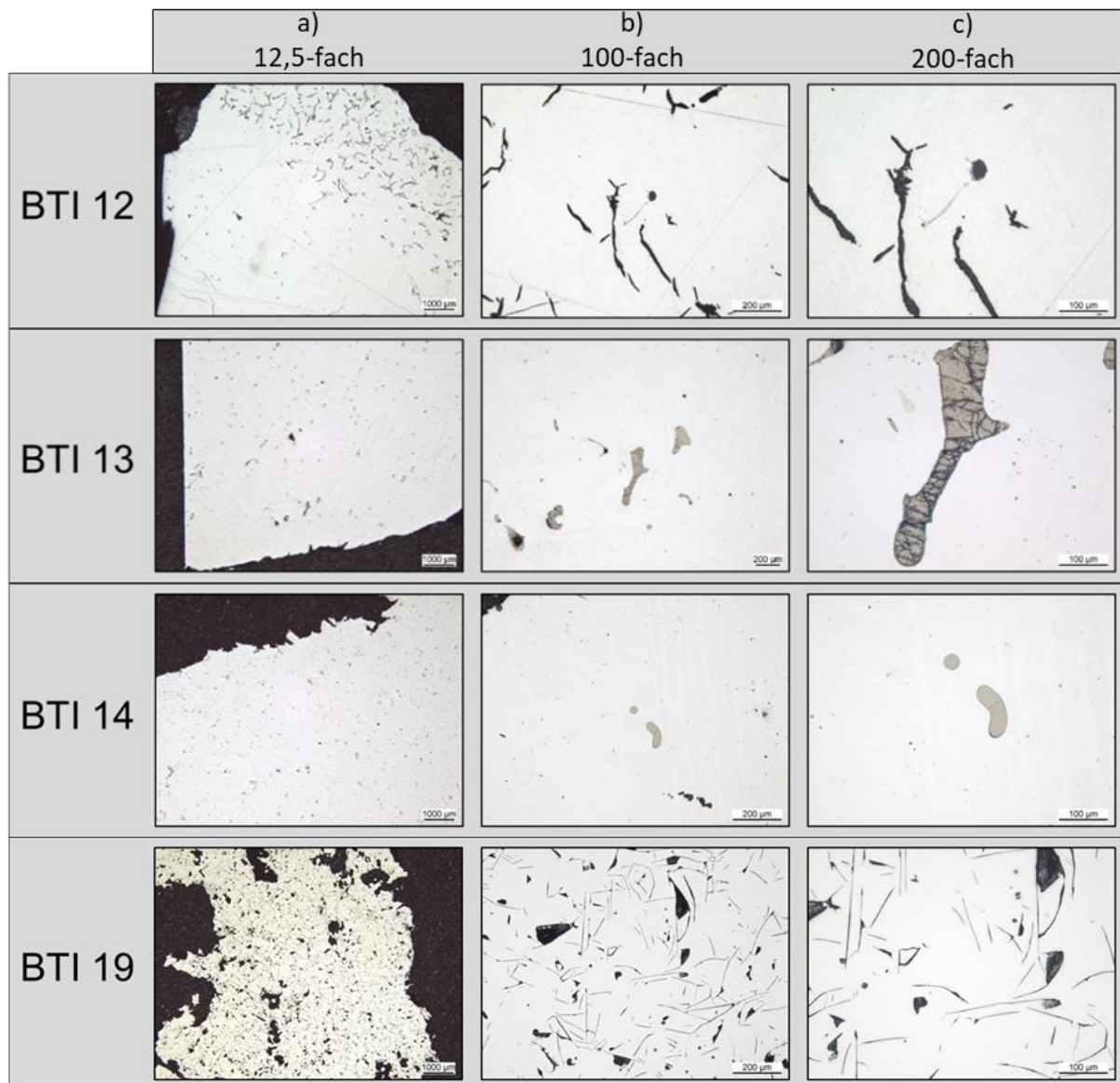


Abb. 12: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Reguli.

Des Weiteren wurde von jedem Versuch ein Teil des Separationseisens (ferromagnetische Anteile der reduzierten EOS) zur Ermittlung des metallischen Anteils zunächst manuell vorgebrochen und mit einem Backenbrecher weiter zerkleinert. Dieses Material wurde anschließend in einer Scheibenschwingmühle des Typs RS 300 XL der Firma Retzsch (ca. 1000 g pro Mahlvorgang) für 120 s gemahlen. Von dem gemahlenen Material wurde die Korngrößenverteilung bestimmt. Die einzelnen Korngrößen wurden im Anschluss magnetisch getrennt und eine Massenbilanz der erhaltenen Fraktionen des Separationseisens erstellt.

In der Abb. 13 sind beispielhaft für den Versuch BTI 7 makroskopische Aufnahmen der magnetischen Fraktionen dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Granalien durch die Aufbereitung verformt werden, was am deutlichsten in der Fraktion > 4 mm zu sehen ist. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass davon ausgegangen wird, dass es sich bei der magnetischen Fraktion um den metallischen Anteil bzw. die metallischen Granalien in der reduzierten EOS handelt.

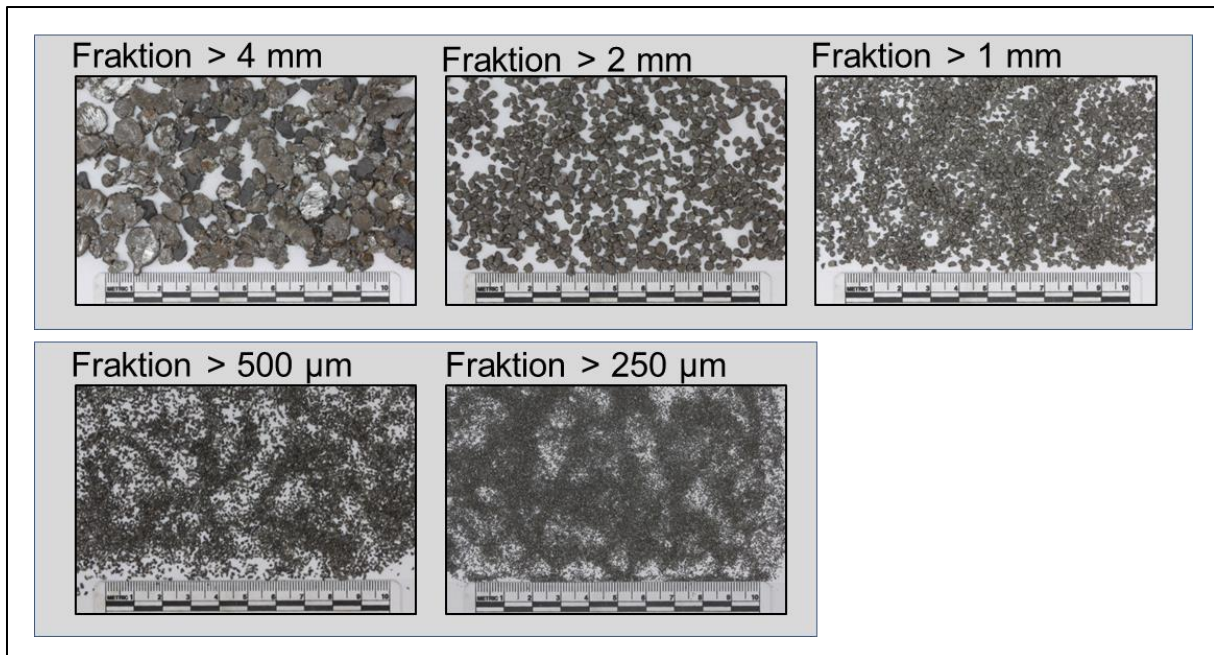


Abb. 13: Makroskopische Aufnahmen des magnetischen Anteils des Separationseisens.

In der Abb. 14 sind die magnetischen Anteile des Separationseisens aufgetragen. Der Versuch BTI 6 weist den geringsten magnetischen Anteil von 18,9 Gew.-% auf, während der magnetische Anteil des Versuches BTI 16 54,6 Gew.-% beträgt. Der mittlere magnetische Anteil des Separationseisens beträgt 35,8 Gew.-% (violette Linie).

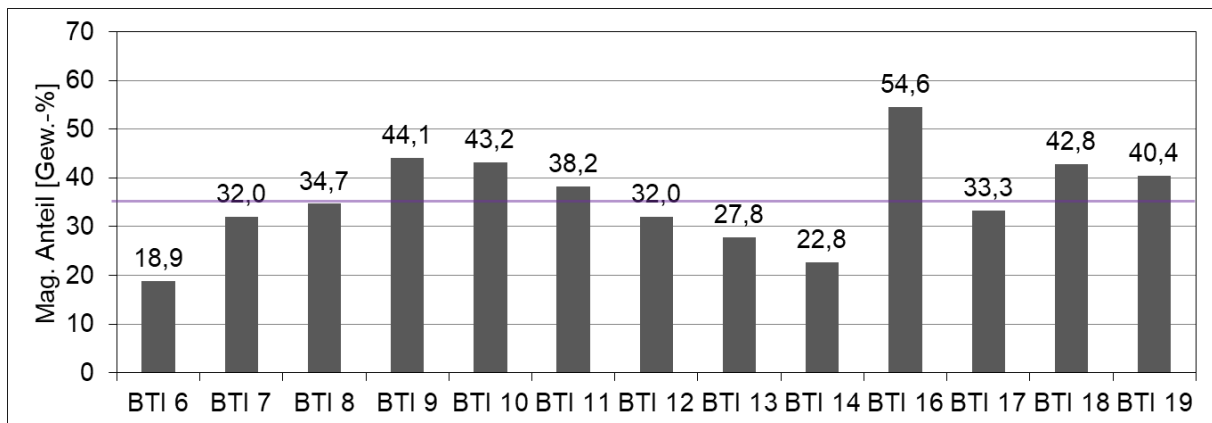


Abb. 14: Magnetische Anteile des Separationseisens.

3.1.4. Untersuchungen an der Schlackenfraktion

Nach der Beprobung der Schlacken, welche bei der Firma Rauen aufbereitet wurden, wurden die Proben im FEhS-Institut mittels Probenteiler und Metallsiebe für die einzelnen Analysen klassiert.

In diesem Zusammenhang wurden die chemische und mineralogische Zusammensetzung sowie die Umwelteigenschaften gemäß „Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau“ (TL Gestein-StB) und zukünftiger Ersatzbaustoffverordnung (EBV) für den potenziellen Einsatz im Verkehrswegebau untersucht.

Die wassergranulierten sowie einige ausgewählte kristallin erstarrte Schlacken wurden neben der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung auch auf ihre

zementtechnischen Eigenschaften hin untersucht, welche im Folgenden näher beschrieben sind.

3.1.4.1 Analyse der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung

Verfahren

Die chemische Analyse der behandelten Elektroofenschlacken erfolgte, je nach Element, mit unterschiedlichen Prüfeinrichtungen:

- Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES) nach DIN EN 11885 für die Elemente Ca, Mg, Al, Cr, Mn, P, Ti als Oxide sowie Mo, V als Spurenbestandteile
- Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) nach DIN EN 196-2 für Silizium, angegeben als Oxid
- Photometrische Titration für Fluorid nach DIN 51084
- Brom-Methanol-Extraktion für Eisen gesamt, metallisch und zweiwertig nach dem Handbuch Eisenhüttenlabor

Allen geht eine Aufbereitung $<90\ \mu\text{m}$ in einer Scheibenschwingmühle voran. Für die Analyse mittels ICP-OES wurden die Proben vollständig mit HNO_3 , HF, H_2O_2 und H_3BO_3 aufgeschlossen.

Zur Bestimmung der Mineralphasen wurde die aufgemahlene Probe $<63\ \mu\text{m}$ durch die Röntgenbeugungsanalyse untersucht. Mittels Röntgenstrahlung einer Kupferröhre wurden die Intensitäten im Bereich $5\text{-}75^\circ 2\text{-theta}$ aufgenommen, worüber im Anschluss auch die halbquantitative Auswertung erfolgte.

Ergebnisse

Die Konditionierung der EOS im Rahmen des Vorhabens beruht auf dem Einbringen von Kohlenstoff, Siliziumträgern und Sand, sodass sich chemisch maßgeblich der Eisengehalt sowie der SiO_2 -Gehalt ändern. In der Abb. 15 sind die Eisengehalte, aufgeteilt nach metallisch, zweiwertig (FeO) und dreiwertig (Fe_2O_3), sowie die C/S-Basizität zur Darstellung der Änderung des SiO_2 Gehalts dargestellt.

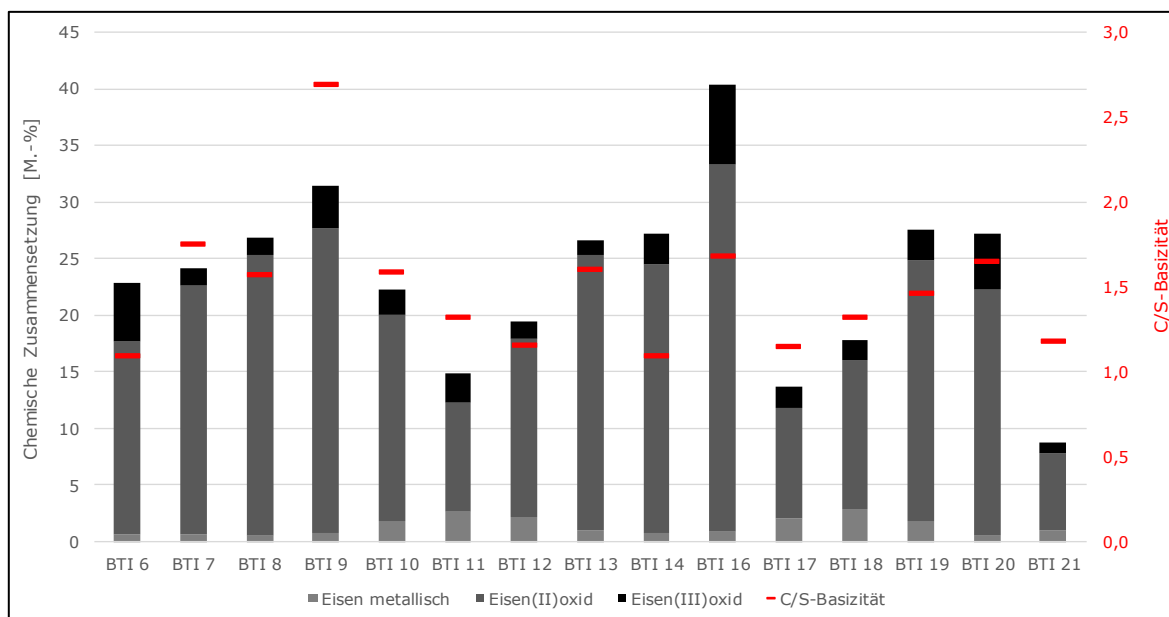


Abb. 15: Gehalte an Eisen (aufgeteilt in die Oxidationsstufen) und der C/S-Basizität der konditionierten EOS.

Aus vorangegangenen Untersuchungen außerhalb des Vorhabens ist bekannt, dass die Summe von Fe_{met} , FeO und Fe_2O_3 üblicherweise zwischen 30 und 40 Gew.-% liegt. Somit lässt sich anhand der Schlackenchemie abschätzen, wie hoch der Anteil an eingebrachter Menge des Reduktionsmittels war. Die vollständige Analyse ist in Anhang 3 hinterlegt.

Bei der Untersuchung der Mineralphasen sind insbesondere die geringen Gehalte an Quarz auffällig, welche gelegentlich über der Nachweisgrenze aber unter der Bestimmungsgrenze von etwa 5 Gew.-% liegen. Dies zeigt, dass das Konditioniermittel weitestgehend in der Schlacke aufgelöst wird, welches bei der Schlackenbehandlung meist eine Herausforderung darstellt.

Überwiegend konnten Kirschsteinit ($\text{CaFe}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{SiO}_4$) und Larnit (Ca_2SiO_4) identifiziert werden (ca. 25 % über alle Proben) gefolgt von Bredigit ($\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2\text{Si}_8\text{O}_{32}$) und Wüstit (FeO_x) (ca. 15 % über alle Proben) sowie Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) mit durchschnittlich 11 %. Eine detaillierte Zuordnung ist in Anhang 4 dargestellt.

3.1.4.2 Umwelteigenschaften

Verfahren

Die Analyse der Umwelteigenschaften ist abhängig vom betrachteten Regelwerk. Während heute meist die TL Gestein-StB in ihrer eigenen oder abgewandelten Form, abhängig vom Bundesland, herangezogen wird, ist das Ziel der Ersatzbaustoffverordnung eine bundeseinheitliche Regelung zu finden.

Als Auslaugverfahren gibt die TL Gestein-StB das Schüttelverfahren mit einem W/F-Verhältnis von 10:1 nach DIN EN 12457-4 vor. Die Korngröße variiert je nach Region, sodass eine vermarktungsübliche Korngröße 0-32 mm genutzt wurde sowie ein enges Kornband von 8-11 mm, um Korngrößeneinflüsse auszuschließen.

Die EBV lässt die Wahl zwischen dem Schüttelverfahren mit einem W/F-Verhältnis von 2:1 nach DIN 19529 oder dem Perkulationsverfahren im Aufwärtsstrom mit einem W/F-Verhältnis von 2:1 nach DIN 19528.

Im Rahmen des Vorhabens wurden die Proben daher auf die vier folgenden Weisen untersucht:

- Schüttelverfahren 10:1 / Korngröße 8-11 mm
- Schüttelverfahren 10:1 / Korngröße 0-32 mm
- Schüttelverfahren 2:1 / Korngröße 8-11 mm
- Aufwärts-Perkulationsverfahren 2:1 / Korngröße 0-32 mm

Die Eluate wurden im Anschluss zur Bestimmung der Parameter, welche in den Regelwerken als Grenzwerte aufgeführt sind, untersucht. Die Parameter Ca, Cr, Mo und V wurden mittels ICP-OES bestimmt. Der Parameter Fluorid wurde potentiometrisch nach DIN 38405-4, der pH-Wert nach EN ISO 10523 und die elektrische Leitfähigkeit nach DIN EN 27888 bestimmt

Die Grenzwerte unterscheiden sich anhand der beiden Regelwerke, wie in Tab. 3 dargestellt, und wurden dementsprechend in die Zuordnungsklassen SWS-1 bis SWS-3 kategorisiert.

		TL Gestein-StB			EBV		
		SWS-1	SWS-2	SWS-3	SWS-1	SWS-2	SWS-3
pH-Wert		12,5	12,5	12,5	13,0	13,0	13,0
el. Leitfähigkeit	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	1.500	1.500	1.500	10.000	10.000	10.000
Chrom	[mg/l]	0,030	0,075	0,100	0,110	0,190	0,250
Molybdän	[mg/l]				0,055	0,400	1,000
Vanadium	[mg/l]	0,050	0,100	0,250	0,180	0,450	1,000
Fluorid	[mg/l]	0,75	2,0	2,0	1,1	4,7	8,5

Tab. 3: Grenzwerte für EOS gemäß TL Gestein-StB [For07] und EBV [Bun17].

Ergebnisse

Die Ergebnisse der zuvor beschriebenen, unterschiedlichen Auslaugverfahren und Korngrößen sind in Tab. 4 dargestellt. Die Farbgebung ist analog zur Tab. 3 und beschreibt die Einstufung in die jeweilige Zuordnungsklasse SWS-1 bis SWS-3. Der bzw. die Parameter, welche für eine Einstufung in eine höhere Klasse als SWS-1 führen, sind in der jeweiligen Zelle aufgeführt. Da die Auslaugung von Fluorid nach dem derzeitigen Kenntnisstand durch die Konditionierung nicht positiv oder negativ beeinflusst wird, nimmt dieser Parameter keinen Einfluss auf die Farbgebung.

	TL Gestein-StB (W/F 10:1)		EBV (W/F 2:1)	
	8/11 mm Schütteln	0/32 mm Schütteln	8/11 mm Schütteln	0/32 mm Perkolation
BTI 6	V	V	Mo, V	
BTI 7	V	V	V	Mo
BTI 8	V	V	Mo, V	Mo
BTI 9				
BTI 10	V	V	V	
BTI 11	V	V	V	V
BTI 12	V	V	V	
BTI 13	V	V	V	V
BTI 14		V	Mo	Mo
BTI 16	V	V	Mo	
BTI 17				
BTI 18	V	V		
BTI 19	V	V	Mo, V	Mo

Tab. 4: Eingruppierung der Chargen gemäß TL Gestein-StB / EBV nach Konditionierung in die Klassen SWS-1 bis -3 mit Angabe des SWS-1 überschreitenden Parameters.

Die dargestellten Überschreitungen, insbesondere bei der Perkolation, liegen meist nur knapp über dem Grenzwert. Als Vergleichsreferenz wurden in Voruntersuchungen demgegenüber deutliche Überschreitungen des SWS-3 Grenzwertes festgestellt. Die ausführlichen Zuordnungen mit Zahlenwerten sind in Anhang 5 hinterlegt.

3.1.4.3 Verkehrsbautechnische Eigenschaften

Verfahren

Zur Bestimmung der Eigenschaften für den Einsatz im Verkehrswegebau, gibt es für Elektroofenschlacken nach TL Gestein-StB Anforderungen welche einzuhalten sind.

Dazu zählt die Volumenbeständigkeit, welche mittels Dampfversuch nach DIN EN 1744-1 über 168 h überprüft wird. Des Weiteren der Schlagzertrümmerungswert an der Splittkörnung 10-12 mm nach DIN 1097-2 und der Schotterkörnung 35-45 mm nach DIN 52115. Außerdem der Widerstand gegen Frost-Tausalz-Beanspruchung nach DIN EN 1367-1.

Der Widerstand gegen Polieren PSV (polished stone value) gemäß DIN EN 1097-8 wurde nur an ausgewählten Schlacken durchgeführt, da dieser sehr aufwendig und kostenintensiv ist.

Die Bestimmung der Rohdichte erfolgte mittels Tauchwägung oder Pyknometer (DIN EN 1097-6), abhängig von der Korngröße.

Ergebnisse

In Abhängigkeit von der betrieblichen Aufbereitung konnten nicht für alle Chargen Untersuchungen an der Schotterkörnung 35/45 mm durchgeführt werden, da die erzeugten Materialmengen in diesem Korngrößenbereich nicht immer ausreichend waren.

Zur Bestimmung der Volumenbeständigkeit im Dampfversuch sowie für den Schlagversuch an der Splittkörnung ist die Bestimmung der Rohdichte vorgesehen. Diese ist gleichzeitig ein Indiz für den Reduktionsgrad, da hohe Anteile an oxidischen Eisen die Rohdichte erhöhen, Abb. 16.

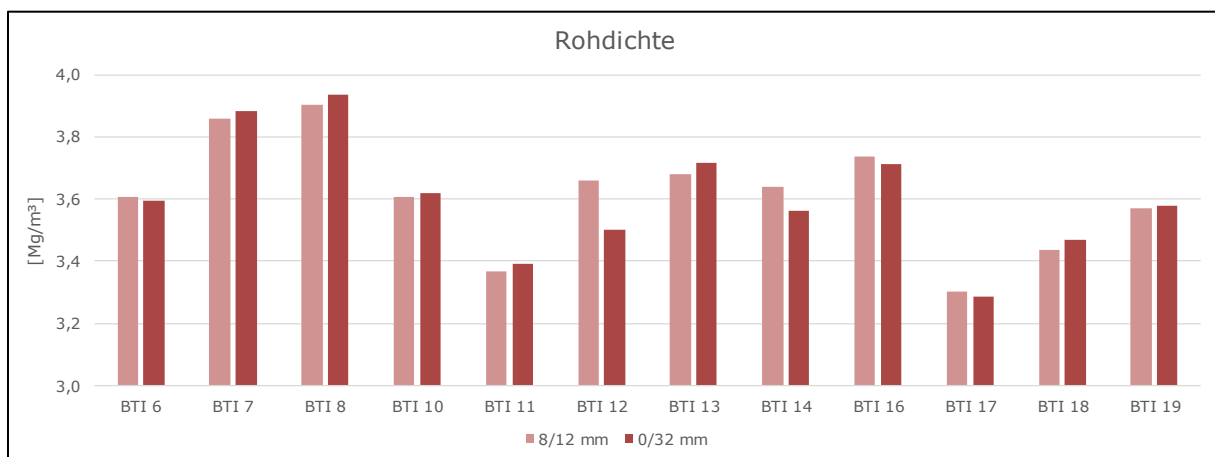


Abb. 16: Rohdichten der konditionierten Schlacken in den Körnungen 8/12 mm und 0/32 mm.

Der Schlagversuch gibt das Absplitterungsverhalten wieder und gilt als ein wichtiger Parameter für den ungebundenen Einbau im Verkehrswegebau, Abb. 17.

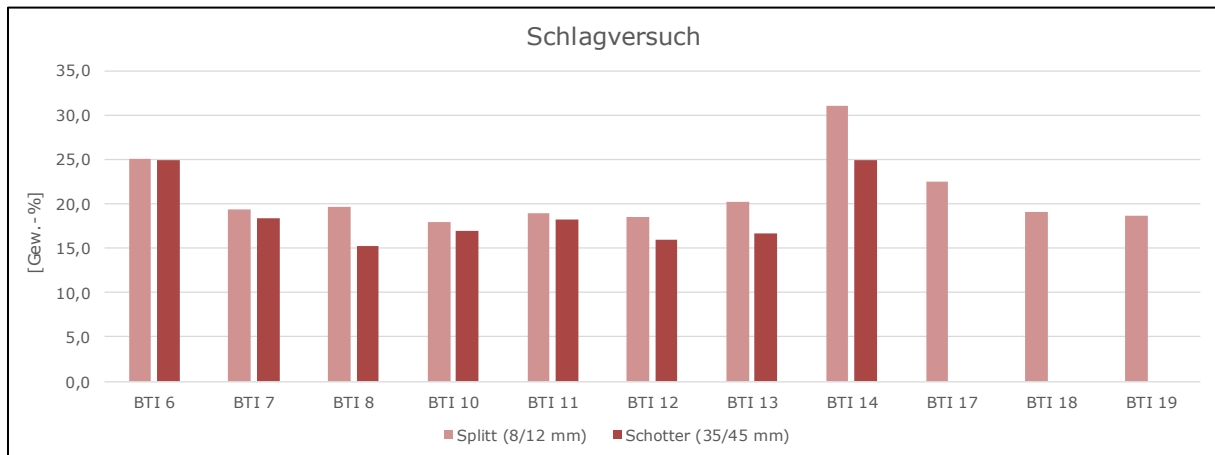


Abb. 17: Ergebnisse der Schlagversuche der konditionierten Chargen für Splitt- und Schotterkörnung.

Die Frost-Tau-Wechsel Beständigkeit ist ein weiterer Parameter für den Einbau im Verkehrswegebau und sollte in der höchsten Anforderungsklasse F₁ gemäß TL Gestein-StB ≤ 1 Gew.-% liegen. Die Ergebnisse der konditionierten Schlacken sind grafisch in Abb. 18 dargestellt.

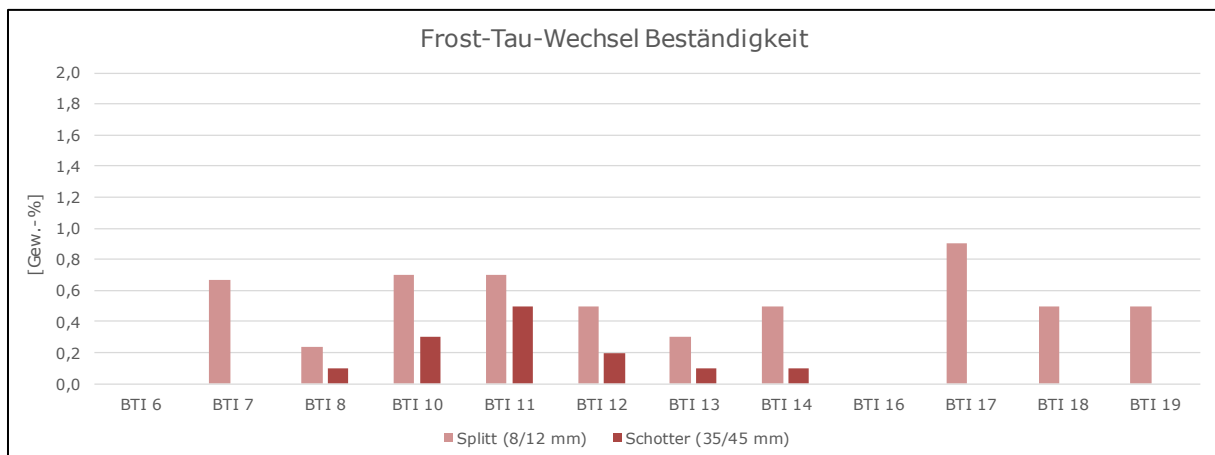


Abb. 18: Ergebnisse zur Frost-Tau-Wechsel Beständigkeit der konditionierten Chargen für Splitt- und Schotterkörnung.

Insbesondere für Stahlwerksschlacken ist die Volumenbeständigkeit eine wichtige Kenngröße, welche im Allgemeinen für den gebundenen Einbau auf 3,5 Vol.-% und für den ungebundenen Einbau auf 5,0 Vol.-% limitiert ist. Die Ergebnisse der konditionierten Schlacken sind grafisch in Abb. 19 dargestellt.

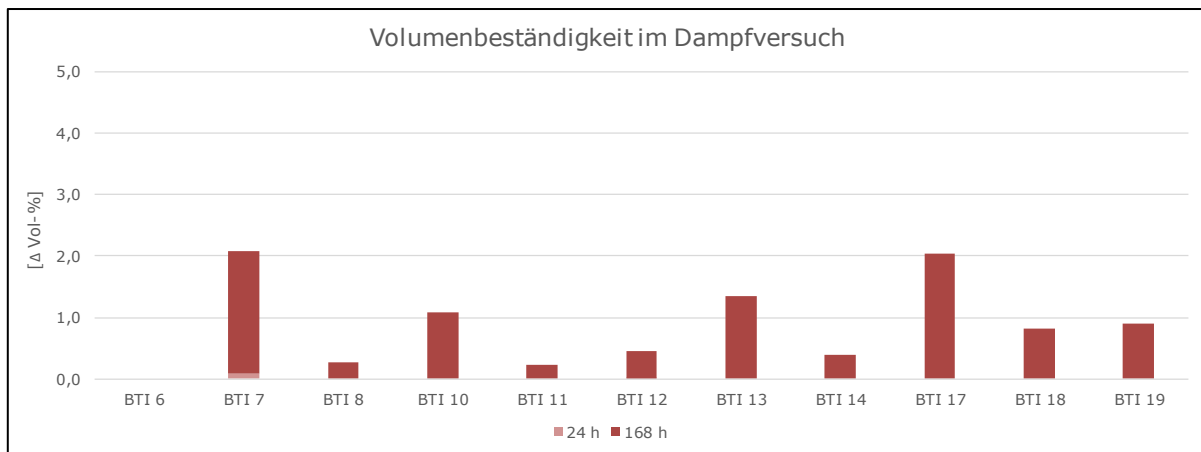


Abb. 19: Ergebnisse des Dampfversuchs zur Volumenbeständigkeit der konditionierten Chargen nach 24 h und 168 h.

Die einzelnen Zahlenwerte in Tabellenform sind in Anhang 6 dargestellt.

3.1.4.4 Granulation und zementtechnische Untersuchungen

Verfahren

Mit Hilfe der mobilen Granulationseinrichtung des FEhS konnten mehrere Kilogramm flüssiger, behandelter Schlacke aus dem Kübel mittels Löffel händisch entnommen und granuliert werden. Hierbei wurde die Schlacke durch den Wasserüberschuss beim Kontakt zerspritzt und ein feinkörniges Material erzeugt.

Das feinkörnige Material wurde mit einem Siebschnitt von 5 mm getrennt, sodass nur die kleineren, vermeintlich glasigeren Körner, für die Analytik betrachtet werden.

Neben der in 3.1.4.1 beschriebenen Methodik zur chemisch-/mineralogischen Untersuchung, wurde das Material auch zementtechnisch untersucht.

Dazu wurde die Schlacke auf 4000-4500 Blaine (cm^2/g), einer üblichen Zementfeinheit, aufgemahlen. Parallel dazu wurde ein Teil mittels Zeisel-Apparatur aufgemahlen und die notwendige Mahlenergie bestimmt, um diese mit üblichen Hüttensanden zu vergleichen.

Das aufgemahlene Material wurde dann im Wärmeflusskalorimeter in einer 50/50 Mischung mit einem CEM I 42,5 R untersucht. Die erzeugte Wärme wurde über 7 Tage gemessen, um eine erste Einschätzung über die Reaktivität zu bekommen.

Bei den Proben mit größerer zur Verfügung stehender Probemenge wurden Mörtelprismen hergestellt und nach 2, 7 und 28 Tagen auf ihre Druck- und Biegezugfestigkeit (DIN EN 196-1) hin untersucht.

Dieselbe Analytik wurde ebenfalls exemplarisch an drei Proben durchgeführt, welche regulär im Kübel abgekühlt wurden, da sich in der Mineralogie größere Gehalte an leicht hydraulischem Dicalciumsilikat zeigten. Zur ersten Orientierung wurden auch bei diesen Proben die spezifischen Hydratationswärmen mittels Wärmeflusskalorimeter ermittelt. Dazu wurde eine 50/50 Mischung mit CEM I hergestellt und zusätzlich 3,5 Gew.-% Anhydrit.

Ergebnisse

Zur Bildung latent hydraulischer Eigenschaften ist die Erzeugung einer Glasphase notwendig. Unter betrieblichen Bedingungen erstarrt eine reguläre EOS immer kristallin, selbst bei einer Wassergranulation. Durch die Konditionierung wird die C/S-Basizität auf

das Niveau einer Hochofenschlacke abgesenkt, sodass eine Glasbildung möglich wird, wie in Abb. 20 gezeigt. Dennoch werden noch einzelne Mineralphasen gebildet.

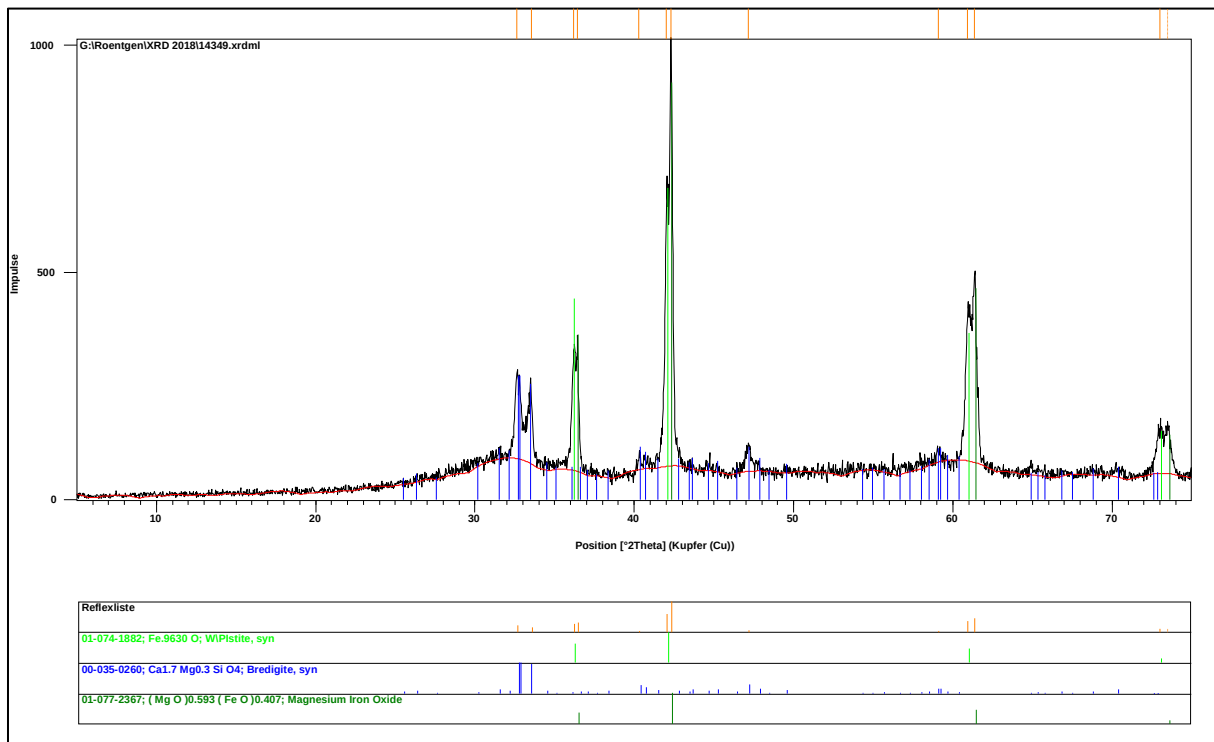


Abb. 20: Röntgendiagramm einer wassergranulierten, konditionierten EOS.

Die Mahlbarkeit nach Zeisel ist in Abb. 21 dargestellt und zeigt die Einordnung der Mahlenergie im Vergleich zu üblichen Hüttensanden.

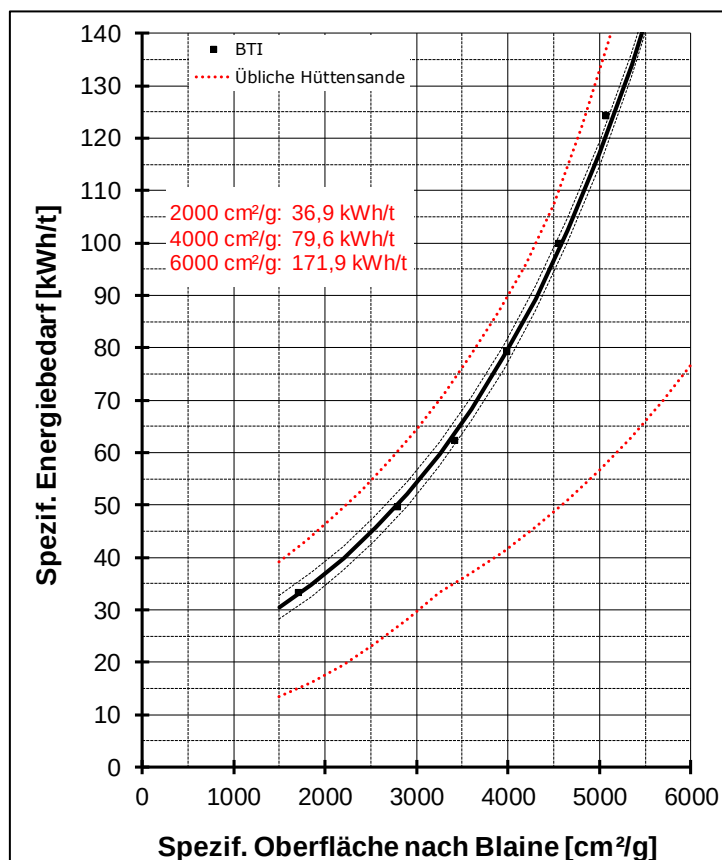


Abb. 21: Mahlbarkeit nach Zeisel einer teilreduzierten, wassergranulierten EOS.

Die nicht wassergranulierten Proben zeigten im Röntgenbeugungsdiagramm bis zu 50 % der leicht hydraulischen Mineralphase Larnit (BTI 7 und BTI 9: 50 %, BTI 8: 20 %, vgl. Anhang 4), welche bei den zementtechnischen Untersuchungen jedoch keinen Festigkeitsbeitrag leistete. Im Wärmeflusskalorimeter zeichnete sich bereits ab, dass die spezifische Hydrationswärme im Bereich des nicht reaktiven Quarzsands liegt, Abb. 21. Nach Abdrücken der hergestellten Mörtelprismen konnte festgestellt werden, dass die Festigkeiten meist sogar unter der Null-Referenz (Quarzmehl) lagen, Abb. 22.

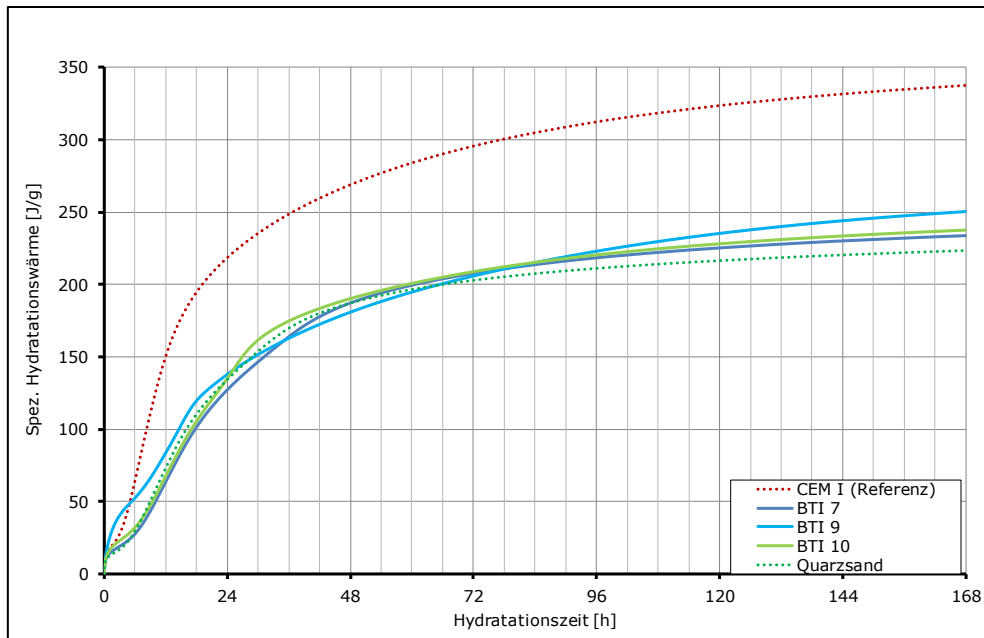


Abb. 22: Spezifische Hydrationswärme der drei teilreduzierten EOS als 50:50 (CEM I) Mischung + 3,5 Gew.-% SO_3 im Vergleich zu Quarzmehl (Nullreferenz) und CEM I (Referenz).

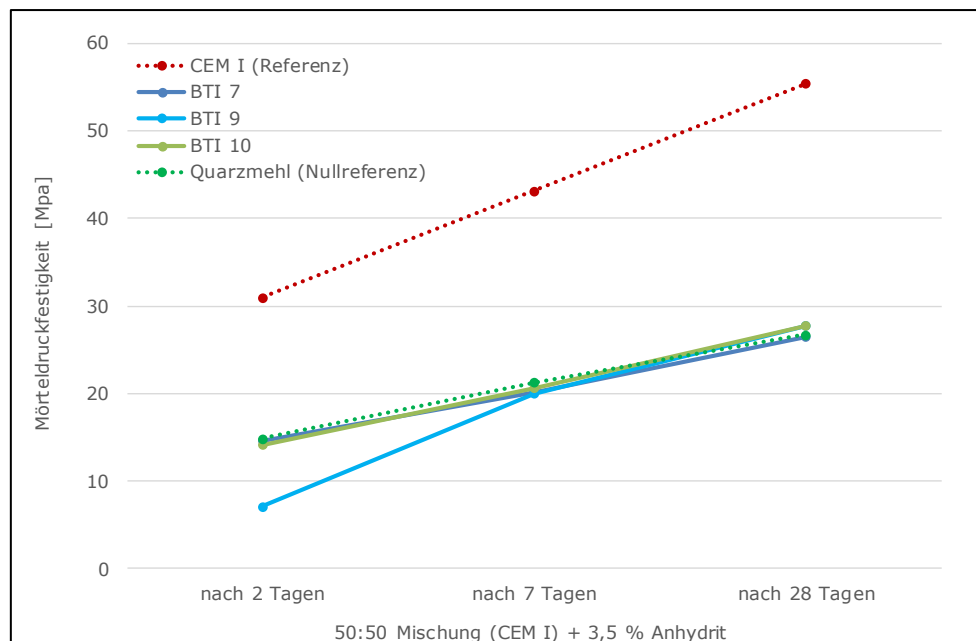


Abb. 23: Mörteldruckfestigkeiten drei teilreduzierter EOS als 50:50 (CEM I) Mischung + 3,5 Gew.-% SO_3 im Vergleich zu Quarzmehl (Nullreferenz) und CEM I (Referenz).

3.2 Diskussion der Ergebnisse

3.2.1. Reduktionsprozess

Das im Rahmen dieses Projektes entwickelte Verfahren besitzt eine große Komplexität, da Änderungen bei der Reduktion zu Veränderungen der technischen oder umweltrelevanten Parameter der Schlacke sowie zu anderen Zusammensetzungen der Reguli führen.

Es konnte gezeigt werden, dass durch das Einblasen während des Einlaufens der Schlacke in den Kübel das Reduktionsmittel nahezu vollständig aufgelöst werden konnte. Durch die thermodynamischen Berechnungen konnte ein Mischungsverhältnis eingestellt werden, welches die Behandlung energieautark, ohne ein zusätzliches Heizaggregat, ablaufen lässt.

Durch den Anteil an Kohlenstoff im Reduktionsmittel entstehen gasförmiges CO und CO₂, welche ein starkes Aufschäumen der Schlacke bewirken. Trotz des zusätzlich montierten Stahlkragens auf dem Schlackenkübel schäumen größere Mengen der Schlacke aus dem Kübel über. Dies behindert die Logistik und ist mit zusätzlichen Kosten verbunden. Des Weiteren führt das Überkochen zu einem Verlust einer unbekannten Menge an Reduktionsmittel, sodass das tatsächliche Reduktionspotential verringert wird.

Die Reguli einiger Versuche weisen hohe Siliziumgehalte auf, wodurch die Schmelze im Vergleich zu den anderen Versuchen an der Grenzfläche zur Schlacke reduzierender wirken müsste. Eine direkte Auswirkung auf die Elutionswerte der EOS lässt sich hierbei jedoch nicht feststellen. Dies deutet darauf hin, dass die Reduktion hauptsächlich über das in die Schlacke eingebrachte Reduktionsmittel und nicht an der Grenzschicht zwischen Metall und Schlacke abläuft.

Ab dem Versuch BTI 16 wurde die Einblasteknik abgeändert, da die vorhandene Einblasanlage in ihrer Vorlagemenge von max. 2 t begrenzt war. Der Sand wurde nun getrennt von der Einblasanlage in den Kübel von der obenliegenden Ofenbühne aus zugegeben, während das Reduktionsgemisch im Verhältnis angepasst wurde. So konnte die maximale Menge an Reduktions-/ Konditioniermittel um bis zu 30 Gew.-% erhöht werden (vgl. BTI 17, Tab. 1).

3.2.2. Reduktionsprodukte

Reduktionsmetall

Die entstehenden festen Reduktionsprodukte Metallregulus und Schlacke müssen eine definierte Qualität aufweisen, um diese neben der Schlacke ebenfalls vermarkten zu können. Dabei zeigte sich, dass für das Metall der Phosphorgehalt ein limitierender Faktor ist und der Siliziumgehalt positiv zum Wert des Metalls beiträgt. Bei der Schlacke muss neben den technischen Eigenschaften die Umweltverträglichkeit gegeben sein. In der Abb. 21 sind zur Veranschaulichung die drei beschriebenen Parameter für Metall und Schlacke gegeneinander aufgetragen.

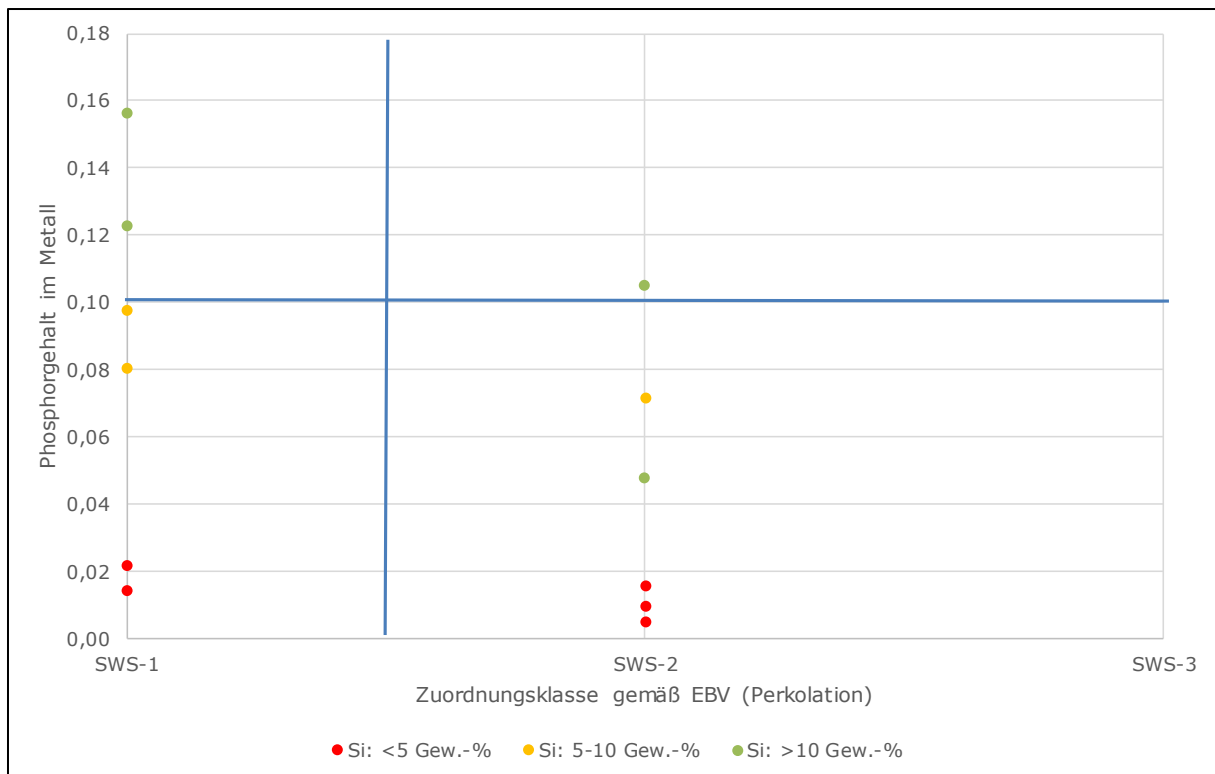


Abb. 24: P-Gehalt im Metall zur Zuordnungsklasse gemäß EBV bei farblicher Kennung der Si-Gehalte.

Der Quadrant unten links enthält die EOS mit guten Umwelteigenschaften und metallische Reguli mit geringen Phosphorgehalten. Es ist ersichtlich, dass die gewünschten höheren Siliziumgehalte eher gegenläufig zum unerwünschten Phosphor im Metall verlaufen, sodass hier maßgeblich doch die Umweltverträglichkeit der Schlacke den entscheidenden Faktor darstellt.

Neben dem metallischen Regulus fällt bei der Aufbereitung der reduzierten Elektroofenschlacke das Separationseisen an, was einen Teil der Schlacke enthält sowie einen durchschnittlichen metallischen Anteil von 35,8 Gew.-% aufweist und somit, ebenso wie die Reguli, als Eisenträger in anderen metallurgischen Prozessen eingesetzt werden könnte.

Es werden zeitnah Versuche in einem Recyclingunternehmen der Eisen- und Stahlindustrie durchgeführt, um die erzeugten Metallreguli im Prozess einzusetzen und das enthaltene Metall dem Wertstoffkreislauf zurückzuführen. Dabei ist jedoch eine gleichbleibende chemische Zusammensetzung unabdingbar, sodass eine Zielanalyse eingestellt werden kann. Dies stellt bisher noch eine Herausforderung dar und muss beim Reduktionsprozess bereits berücksichtigt werden.

Schlacke als Baustoff für den Verkehrswegebau

Die Umweltverträglichkeit der EOS war in den Versuchen BTI 17 und BTI 18 besonders gut. Aufgrund der Bewertung des Elutionsverhaltens der EOS nach dem Perkulationsverfahren (W/F-Verhältnis 2:1) können bereits in diesem frühen Entwicklungsstand ca. die Hälfte der erzeugten Chargen als SWS-1 nach EBV eingestuft werden (BTI 6, BTI 10, BTI 12, BTI 16, BTI 17, BTI 18).

Die folgenden Zusammenhänge wurden unter Ausschluss der folgenden zwei Chargen ermittelt: Des Versuches BTI 9, bei welchem als einziger eine erhöhte Fluoridauslaugung festgestellt wurde sowie des Versuches BTI 19, bei welchem als einziger ein frühzeitiges Kippen des Schlackenkübels vorgenommen wurde.

In der Abb. 22 ist der Zusammenhang zwischen dem ermittelten Molybdängehalt in der reduzierten EOS und der Molybdänkonzentration des Eluats (Perkolation nach EBV) aufgetragen. Eine Korrelation zwischen dem Molybdängehalt in der reduzierten EOS und der Molybdänkonzentration im Eluat ist nicht gegeben.

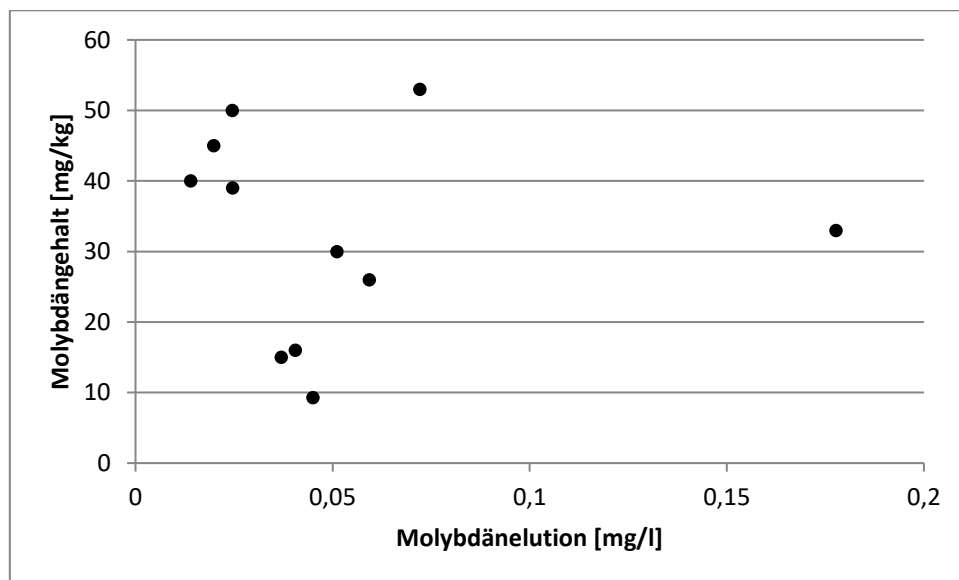


Abb. 25: Molybdängehalt der reduzierten EOS über Molybdänkonzentration im Eluat.

In der Abb. 23 ist das Reduktionspotential (Gleichung 1) über die Molybdänelution aufgetragen. Aus diesem Zusammenhang lässt sich tendentiell erkennen, dass mit einem großen Reduktionspotential niedrige Molybdänkonzentrationen im Eluat einhergehen.

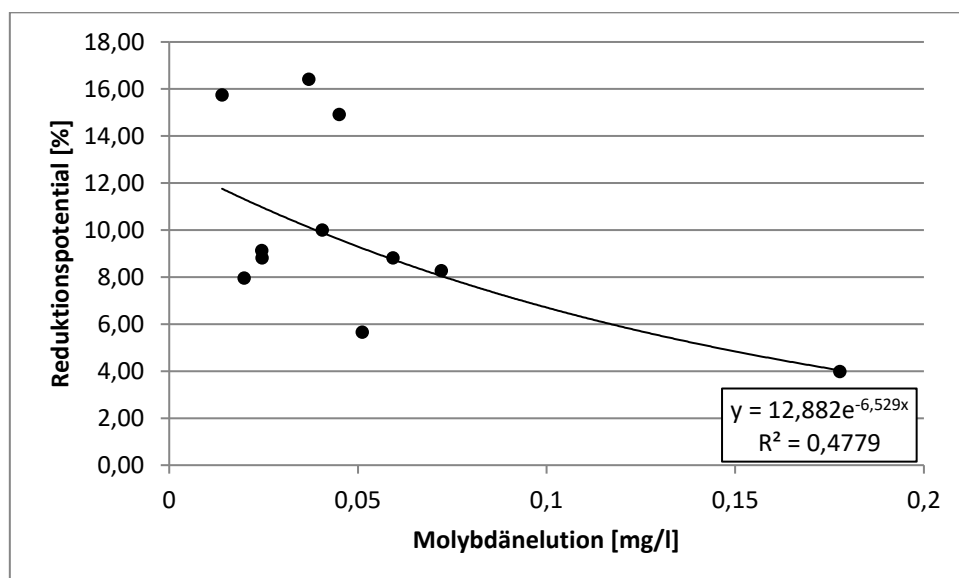


Abb. 26: Zusammenhang des Reduktionspotentials und der Molybdänelution.

In Abb. 26 ist der Vanadiumgehalt der reduzierten EOS über die Vanadiumkonzentration im Eluat (Perkolation nach EBV) dargestellt. Die Abb. 25 zeigt das Reduktionspotential im Zusammenhang mit der Vanadiumelution. Eine Korrelation dieser Größen kann in beiden Abbildungen nicht festgestellt werden. Das bisher nicht auffällige Vanadium im Eluat ist

bei einigen Versuchen etwas erhöht, da dies u. a. mit der Calciumauslaugung reziprok korreliert [SD16]. Durch die Reduktion der Schlacke und dem dadurch steigenden SiO_2 -Gehalt bei konstantem CaO-Gehalt sinkt die Basizität der EOS, was möglicherweise zu einer nicht ausreichenden Ausbildung der leicht löslichen Calciumverbindungen führt. Damit einhergehend würde dies bedeuten, dass das Vanadium leichter aus den Kalksilikaten gelöst werden würde.

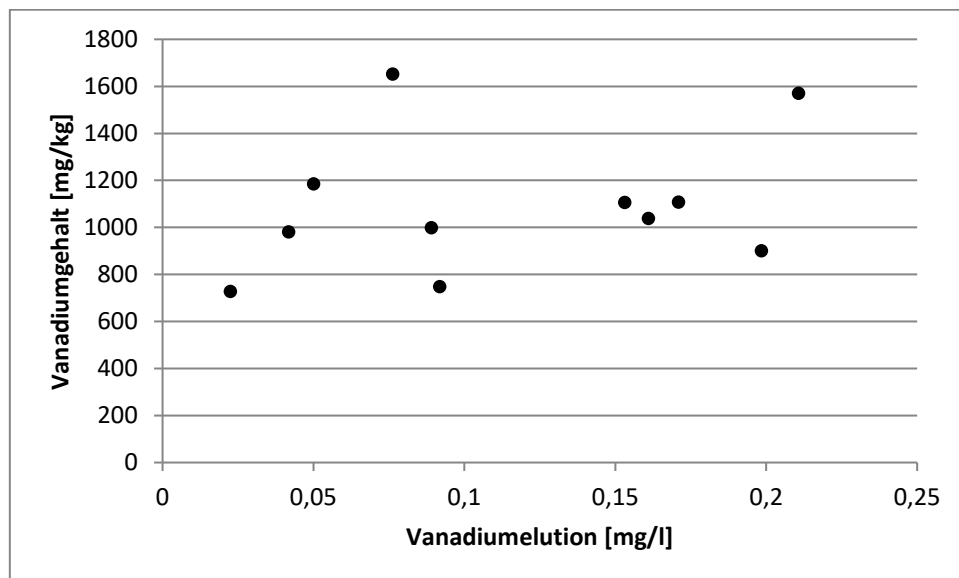


Abb. 27: Vanadiumgehalt der reduzierten EOS über Vanadiumkonzentration im Eluat.

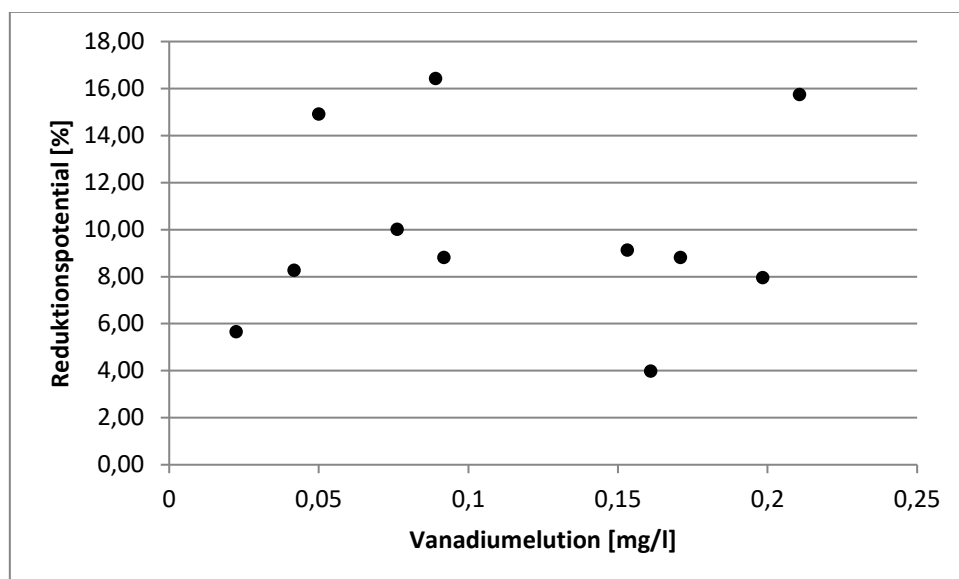


Abb. 28: Zusammenhang des Reduktionspotentials und der Vanadiumelution.

Bei den bautechnischen Parametern konnte tendenziell eine Verbesserung der Eigenschaften erzielt werden. Auf Grundlage der Verringerung des Eisenoxid-Gehaltes war die Veränderung im Vorfeld schwer einschätzbar.

In den Versuchschargen, bei denen die gewünschte Menge des Reduktionsmittels eingebracht wurde, lagen die Werte für die Schlagzertrümmerung in der Kategorie SZ_{22} , teilweise SZ_{18} gemäß TL Gestein-StB [For07]. Damit wäre eine hochwertige Nutzung im Anwendungsbereich Asphalt gegeben, welche mit einer deutlich höheren Erlössituation für den Schlackenaufbereiter einhergeht.

Der Widerstand gegen Frostbeanspruchung hält die nach TL Gestein-StB höchste definierte Anforderungsklasse F₁ ein, ebenso wie die Raumbeständigkeit mit V_{3,5}, sodass aufgrund dieser Werte keinerlei Einschränkungen zu erwarten sind.

Der an zwei Proben exemplarisch bestimmte Widerstand gegen Polieren (PSV-Wert) hält die höchste Anforderung für den Asphalt (PSV ≥ 55) ein, sodass eine Nutzung im offenporigen Asphalt möglich ist.

Andere erforderliche Parameter wie Kornformzahl, etc. wurden nicht bestimmt, da in den Versuchen in der Aufbereitungsanlage der Fa. Rauen deutlich wurde, dass der vorhandene Brecher nicht optimal für diese Schlacke ist. Im erzeugten Kornband fehlte maßgeblich das sogenannte Mittelkorn (8-16 mm), welches für einen wirtschaftlichen Betrieb notwendig ist. Bei der Nutzung eines anderen Brechaggregats würden sich die sonstigen bautechnischen Parameter ebenfalls ändern, sodass die Gesamtheit der Prüfungen erneut durchgeführt werden muss. Grundsätzlich sind die Ergebnisse jedoch als sehr positiv einzuschätzen.

Schlacke als Zuschlagstoff für die Zementindustrie

Die Nutzung der teilreduzierten, langsam erstarrten EOS als Klinker-Zuschlagstoff erwies sich als nicht zielführend. Trotz höherer Gehalte an teilreaktiven Larnit als Mineralphase, lagen die Festigkeitswerte teils unter der Nullreferenz (Quarzmehl). Dies mag dadurch bedingt sein, dass der Festigkeitsbeitrag des CEM I Zements, welcher zu 50 % allen Proben zugemischt wurde, durch die EOS blockiert wird. Dieser Weg wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Bei der Wassergranulation der teilreduzierten Schlacke konnten größere Gehalte an Glas erzeugt werden. Diese konnten mikroskopisch jedoch nicht quantifiziert werden, da das noch enthaltene Eisen- und Manganoxid in der Schlacke die Körner dunkel färbt. Das polarisierte Licht lässt deshalb keine Detektion der Glasigkeit zu, sodass auf die Röntgenbeugung zurückgegriffen wurde. Der erzeugte „Glasbuckel“ als Untergrund der Mineralphasen stellt die amorphen Phasen dar.

Bei der Mahlbarkeitsprüfung nach Zeisel ordnet sich die Schlacke im oberen Bereich des Energiebedarfs für übliche Hüttensande aus dem Hochofen ein. Deutliche wirtschaftliche Nachteile in der Zementindustrie, bedingt durch die Mahlenergie, sind deshalb nicht zu erwarten.

3.3 Ökologische und ökonomische Betrachtung

Ökologisch

Ziel des Vorhabens war es, Schlacken zu erzeugen, die den Umweltaspekten der zukünftig geltenden Ersatzbaustoffverordnung entsprechen und somit als Stahlwerksschlacken der Klasse 1 (SWS-1) eingestuft werden können. Die Versuche im Industriemaßstab haben gezeigt, dass dieses Ziel durch die Reduktion der Elektroofenschlacke zu erreichen ist. Zum einen wird durch die Erzeugung einer Schlacke, die sich durch geringe Schwermetallgehalte auszeichnet und auch nach zukünftig geltenden Regelwerken als umweltverträglicher Baustoff eingesetzt werden kann, dem Gedanken der Kreislaufwirtschaft entsprochen. Zum anderen wird durch die Reduktion der EOS ein metallischer Regulus aus der EOS zurückgewonnen, welcher einem Schmelzprozess wieder zugeführt werden kann und somit die Rohstoffeffizienz der Stahlproduktion erhöht.

Durch die Verwendung einer Reduktionsmittelmischung, welche das exotherm reagierende und somit chemisch heizende Silizium enthält, ist während der Reaktion kein zusätzliches Heizaggregat nötig, sodass die Reaktion demnach ohne zusätzliche CO₂ Emissionen aufrechterhalten werden kann. Des Weiteren wird durch die Verwendung von Siliziumträgern ein Teil der Kohlenstoffträger im Reduktionsmittel substituiert, wodurch der zusätzliche CO₂-Ausstoß des Prozesses verringert wird. Die bei den Versuchen verwendete Reduktionsmittelmischung (ca. 2000 kg je Charge) erzeugt maximal 1,5 t CO₂ pro Versuch. Dies entspricht einer Einsparung von ca. 5,9 t CO₂ gegenüber einer Reduktion mit reinem Kohlenstoff.

Zukünftig könnte das Reduktionsmittel (Kohlenstoff-, Silizium- und Aluminiumträger) aus Reststoffen anderer Industriezweige bestehen, welche derzeit teilweise deponiert werden, um in Hinsicht auf den CO₂-Ausstoß und den Wertstoffkreislauf die Umweltaspekte des Reduktionsprozesses der EOS weiter zu verbessern.

Ökonomisch

Nur durch die Erzeugung einer Elektroofenschlacke nach der Klassifizierung SWS-1 kann die Wirtschaftlichkeit der Stahlproduktion im Elektrolichtbogenofen erhalten werden, da im Falle unzureichender Umweltparameter eine kostenintensive Deponierung der Schlacke vorgenommen werden müsste. Diese zusätzlich entstehenden Deponiekosten, welche mit Inkrafttreten der EBV entstehen würden, können als Anhaltspunkt für eine wirtschaftliche Umsetzung der Entwicklung und Durchführung des Reduktionsprozesses betrachtet werden. Der maßgebliche Aspekt ist jedoch der tatsächliche lokal zur Verfügung stehende Deponieraum, welcher nur einen Teil der momentan produzierten EOS aufnehmen könnte. Damit wäre aufgrund der fehlenden Verwertungssicherheit die Stahlerzeugung gefährdet.

Die genauen Betriebskosten der Reduktionsversuche sind aufgrund der frühen Entwicklungsphase derzeit noch nicht abschätzbar. Nach aktuellem Kenntnisstand ist das Vorhaben, vor allem mit Blick auf die Deponiekosten, wirtschaftlich lohnend, sodass nach Abschluss dieses Projektes weitere Reduktionsversuche durchgeführt werden. Weiterführend wird in den Industrierversuchen im Rahmen der Optimierung der Prozessparameter die Verwendung von Reduktionsmitteln aus sekundären Rohstoffen geprüft, sodass hiermit eine Einsparung gegenüber den Kosten der primären Rohstoffe Kohlenstoff und Ferrosilizium erzielt wird.

Die metallischen Reguli, die aus der EOS gewonnen wurden, können als Eisenträger in der Basismaterial- oder Roheisenproduktion eingesetzt werden und stellen somit eine positive Erlössituation dar.

Aus Sicht des KMU Hermann Rauen GmbH & Co. KG ergibt sich durch die höhere Produktwertigkeit und die technischen Eigenschaften der reduzierten EOS im Vergleich zu natürlichen Gesteinskörnungen eine bessere Erlössituation im Straßenbausektor. Aufgrund der guten Polierwerte könnte sich ebenfalls der Absatz im offenporigen Asphalt ergeben.

In Zukunft könnte der Transport der metallischen Reguli sowie der reduzierten EOS von der Firma Rauen durchgeführt werden. Die Aufbereitung der Schlacke wird dann wie bisher bei der Firma Rauen erfolgen, während die Reguli bei einem Recycling Unternehmen wieder eingeschmolzen werden könnten. Sollte die Firma Rauen die reduzierte EOS dauerhaft als Produkt vermarkten, so würde dies eine Anpassung der Aufbereitungsanlage und entsprechende Investitionen mit sich bringen.

Generell lässt sich das in diesem Vorhaben vorgestellte Reduktionsverfahren auf Schlacken anderer Standorte, aber auch ähnlicher Herstellungsverfahren übertragen. Dies würde im Falle der Elektroofenschlacke eine 12-fache Jahreskapazität im Vergleich zur Produktion der GMH bedeuten. Des Weiteren könnte sich durch die Prüfung der Anwendungsmöglichkeit im LD-Verfahren die 26-fache Produktionsmenge der GMH mit ähnlich guten umwelttechnischen und mechanischen Eigenschaften ergeben [Mer17].

3.4 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden bereits während der Laufzeit in den Gremien des FEhS-Instituts vorgestellt. Im Arbeitskreis Sekundärrohstoffe / Schlackenmetallurgie sowie im wissenschaftlichen Beirat sind die Mitgliedswerke des FEhS-Instituts vertreten, welche sich aus Unternehmen der deutschen, niederländischen, österreichischen und schweizer Stahlindustrie sowie Aufbereitungsunternehmen zusammensetzen. Darunter auch die KMU, wie beispielsweise der Projektleiter Herr Rauen.

Es ist eine zeitnahe wissenschaftliche Veröffentlichung im Sommer-Report des FEhS-Instituts geplant, welcher an einen großen technisch-wissenschaftlichen Verteiler versandt wird sowie online kostenfrei heruntergeladen werden kann. Ebenso ist eine Veröffentlichung in der Fachzeitschrift Stahl & Eisen geplant.

Die wichtigsten Ergebnisse werden zudem auf der Internetseite der Universität Duisburg-Essen im Bereich des Lehrstuhls für Metallurgie der Eisen- und Stahlerzeugung präsentiert.

Gemeinsam mit einem grundlagenbasierten Projekt, welches durch die AiF gefördert wird, werden Ergebnisse aus diesem Forschungsvorhaben im Rahmen des Schlackensymposiums in Meitingen im Oktober 2018 in einem Buchbeitrag sowie einem Vortrag dargestellt.

4. Fazit

Im Rahmen des Projekts wurden eine Vielzahl an Versuchen und Untersuchungen durchgeführt, welche die Stärken und Schwächen des entwickelten Prozesses aufzeigen. Das Einbringen des Reduktionsmittels unter der Ofenbühne während des Abstichs erwies sich als zielführend, da kaum unreaktiertes Reduktionsmittel in der Schlacke nachgewiesen werden konnte. Jedoch muss das prozessbedingte Übersäumen verringert werden, da dies sowohl mit einem erhöhten Wartungsaufwand als auch mit einem Verlust an Reduktionsmittel verbunden ist.

Das erzeugte Reduktionsmetall zeigte nur geringe Gehalte des Stahlschädigers Phosphor, trotzdem ist ein interner Einsatz nicht möglich, dafür ist aber eine externe Nutzung als metallischer Rohstoff in der Gießereiindustrie möglich. Dazu werden zeitnah Versuche durchgeführt, um das Metall dem Wertstoffkreislauf wieder zuzuführen und somit Umwelt und Ressourcen zu schonen.

Die Umweltverträglichkeit gemäß kommender Ersatzbaustoffverordnung konnte zum Status quo deutlich verbessert werden. Insbesondere die Molybdänkonzentration konnte reduziert werden, sodass die Schlacke meist die höchste Zuordnungsklasse SWS-1 einhielt, bzw. die Konzentrationen nur knapp über dem Grenzwert lagen. Somit wäre auch eine zukünftige Vermarktung der Schlacke sichergestellt.

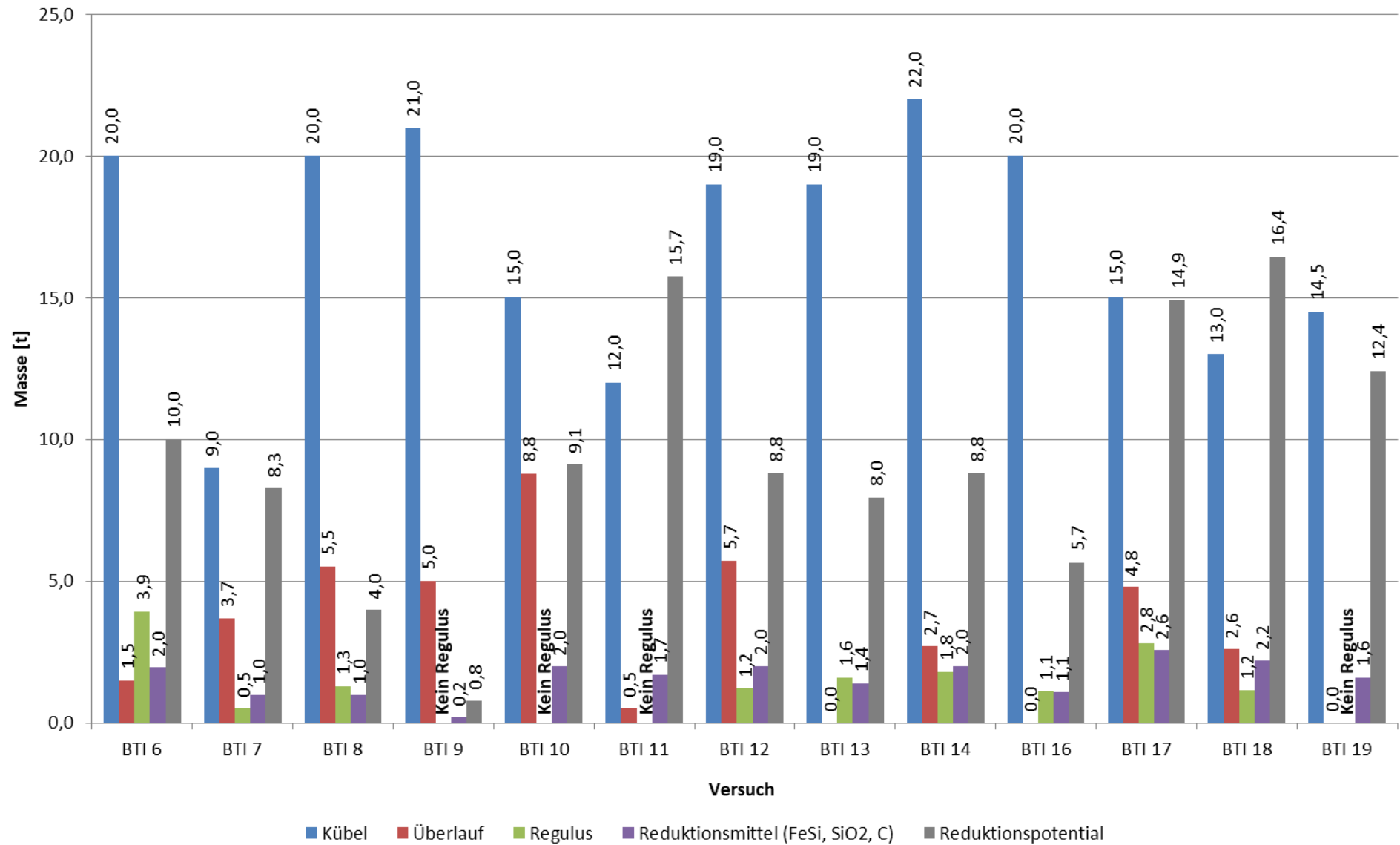
Zur Aufbereitung wurde die vorhandene betriebliche Anlage der Firma Rauen genutzt, welche nicht für diese Art der Schlacke konzipiert ist. Dennoch konnten gute bis sehr gute technische Eigenschaften erzeugt werden, welche auch neue Geschäftsmodelle, wie die Nutzung der Schlacke im Asphalt, erlauben würden. Aufgrund des sehr dichten Materials wies die Schlacke eine hohe Härte auf, weshalb das Aufbereitungsequipment einer starken Beanspruchung ausgesetzt war. Dadurch konnte kein gleichmäßiges Kornband erzeugt werden, welches für einen wirtschaftlichen Betrieb unabdingbar ist. Eine neue Aufbereitungstechnik und zusätzliche Brechwerke könnten diese Nachteile beheben und ggf. auch andere Parameter positiv beeinflussen.

Die Nutzung des Materials in der Zementindustrie erwiesen sich auf Basis der durchgeführten Versuche als nur bedingt möglich. Während die Nutzung der regulär abgekühlten Schlacke als Klinker Zuschlagstoff einen tendenziell negativen Festigkeitsbeitrag brachte, zeigte das wassergranulierte Material gewisse latent hydraulische Eigenschaften, welche jedoch unter denen eines regulären Hüttensands liegen. Eine Optimierung der chemischen Zusammensetzung, soweit dies mit dem Reduktionsprozess zu vereinbaren ist, könnte hier eine deutliche Steigerung bringen, sodass dieser Verfahrensweg weiter untersucht werden sollte.

Literaturverzeichnis

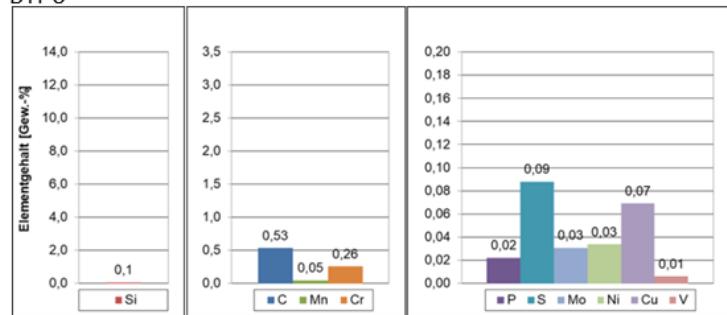
- [Bun17] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit: Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technische Bauwerke. BR-Drucksache 566/17
- [Din03] DIN EN 12457-4: Charakterisierung von Abfällen – Auslaugung; Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen, 2003
- [Din09] DIN 19529: Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg, 2009-1
- [Fac18] Daten des Fachverbands Eisenhüttenschlacken e.V. (FES), 2018
- [For07] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen: Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB), Edition 2004/Version 2007
- [For13] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen: Merkblatt über die Verwendung von Eisenhüttenschlacken im Straßenbau, FGSV Verlag GmbH (2013)
- [Mer17] Merkel, Th.: Produktion und Nutzung von Eisenhüttenschlacken im Jahr 2016, Report des FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., 24 (2017) Nr. 1, S. 15
- [MM12] Motz, H.; Mudersbach, D.: Zukunftstechnologien für Energie- und Bauwirtschaft, Schlacken aus der Metallurgie, Band 2, TK Verlag (2012)
- [SD16] Schüler, S.; Algermissen, D.; Markus, H.P.; Mudersbach, D.; Drissen, P.: Metallurgische Maßnahmen zur Einstellung der Nachhaltigkeit von Elektroofenschlacke- Kreislaufwirtschaft stabil weiterentwickeln-, Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 3, TK Verlag (2016)
- [SM15] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen: Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB), Edition 2004/Version 2007
- [Ver13] Verordnung zur Regelung von Verfahrensanforderungen in den Bereichen umweltfreundliche und energieeffiziente Beschaffung, Berücksichtigung sozialer Kriterien und Frauenförderung sowie Förderung der Vereinbarkeit von Beruf und Familie bei der Anwendung des Tarifreue- und Vergabegesetzes NRW (RVO TVgG NRW) vom 14.05.2013
- [Ver16] Vergabe- und Vertragsordnung für Bauleistungen Teil A, Fassung 2016, (BANz AT 19.01.2016 B3

Anhang 1: Massenbilanz der Reduktionsversuche

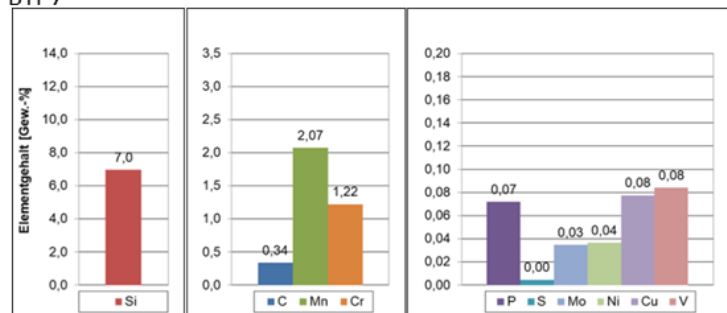


Anhang 2: Feststoffgehalte der Reguli

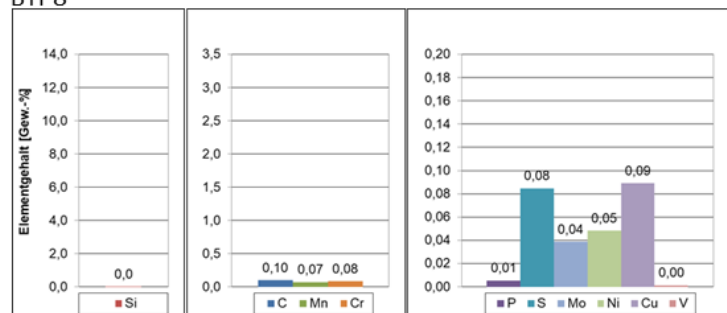
BTI 6



BTI 7



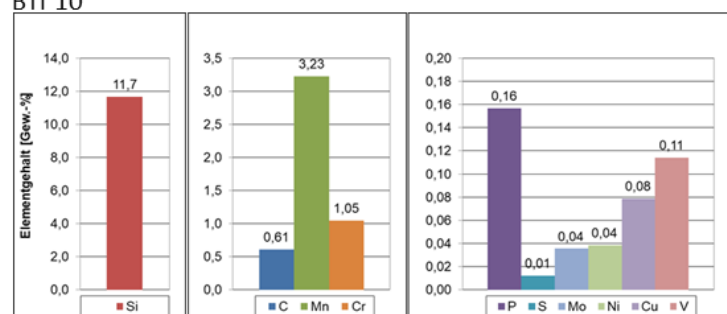
BTI 8



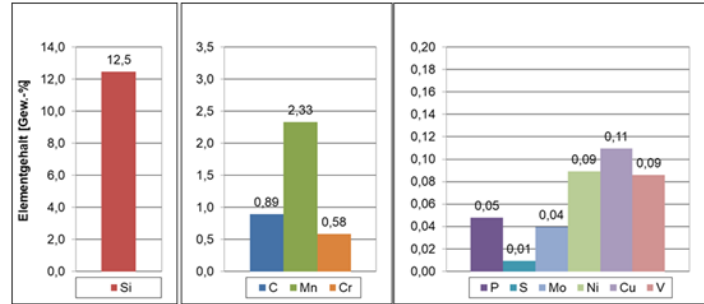
BTI 9

Bei diesem Versuch ist kein
Regulus entstanden

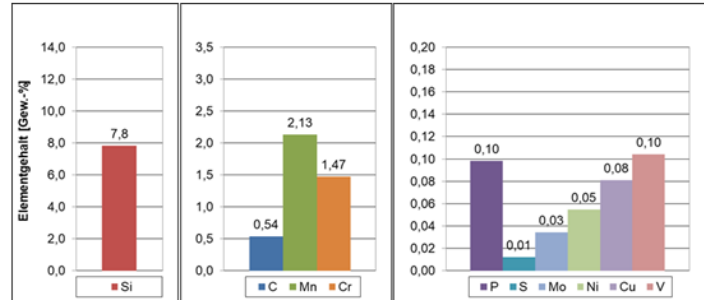
BTI 10



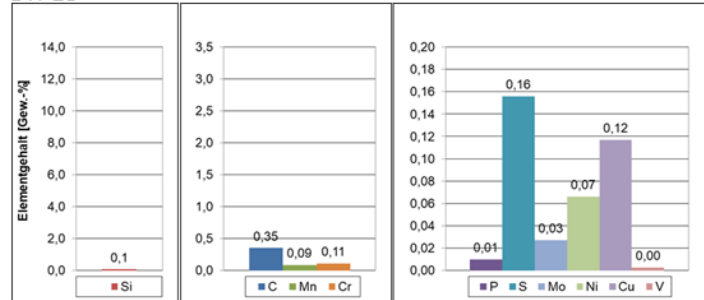
BTI 11



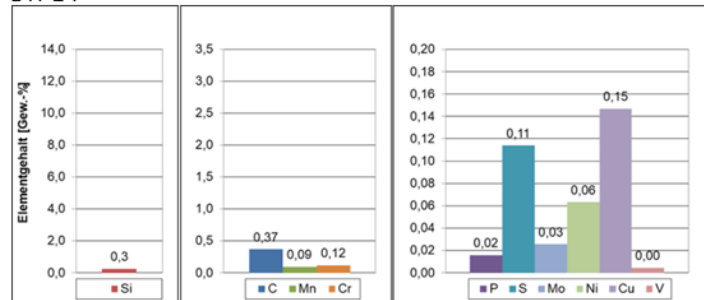
BTI 12



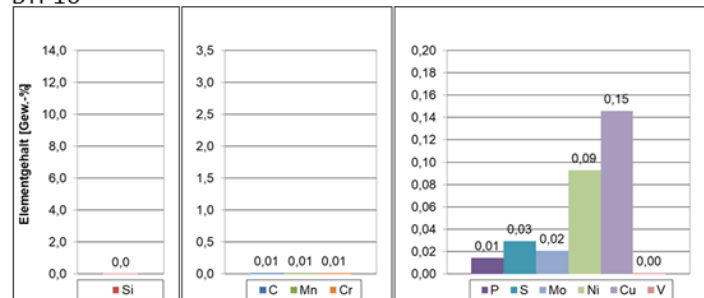
BTI 13



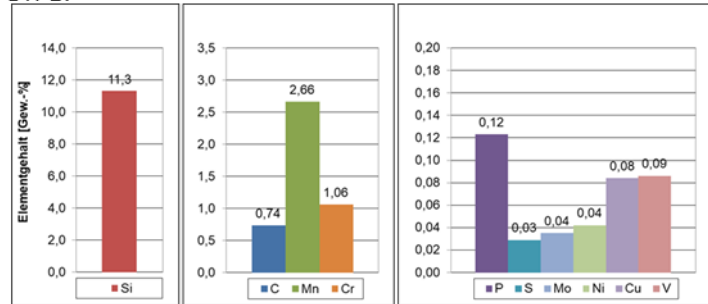
BTI 14



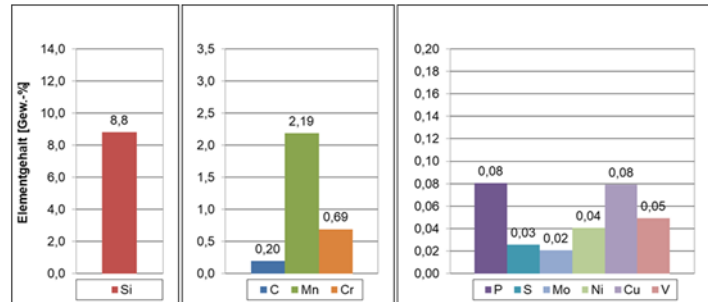
BTI 16



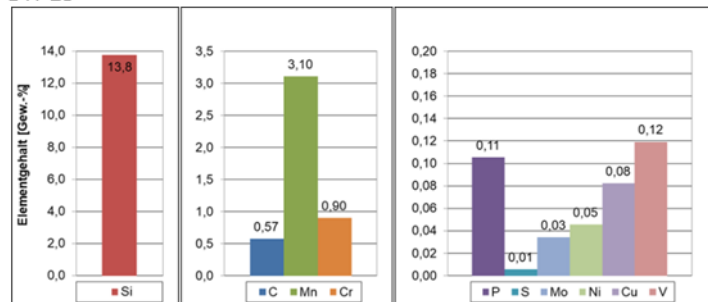
BTI 17



BTI 18



BTI 19



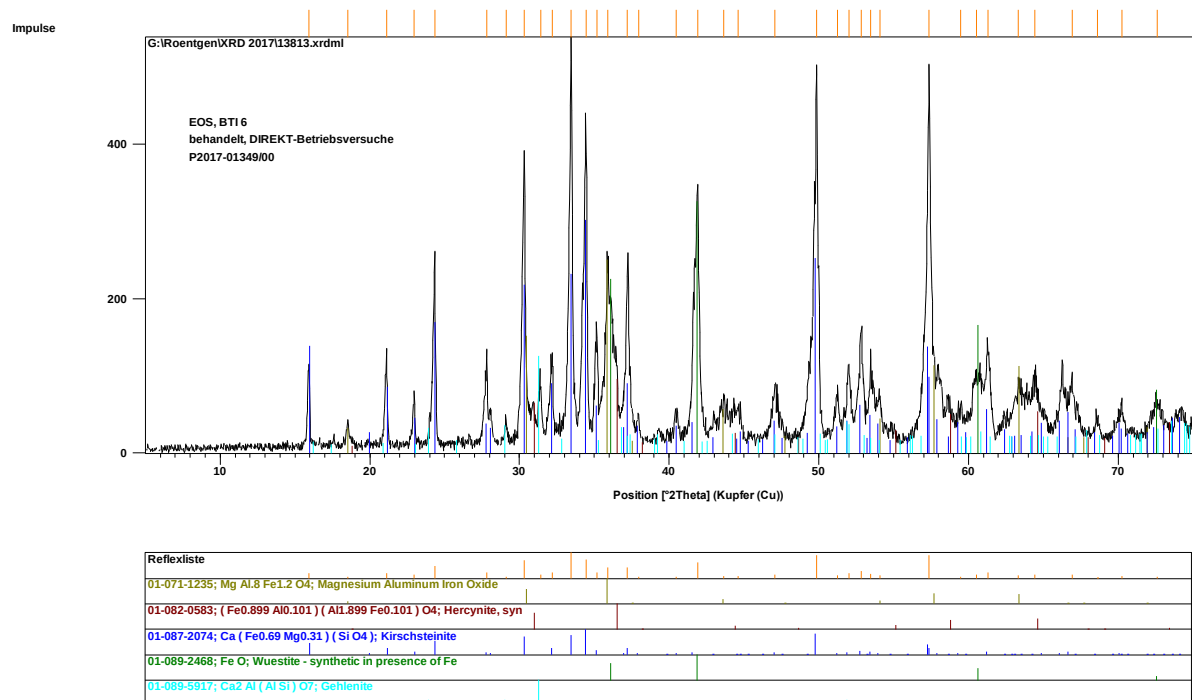
Anhang 3: Feststoffgehalte der Schlacken

	BTI 6	BTI 7	BTI 8	BTI 9	BTI 10	BTI 11	BTI 12	BTI 13	BTI 14	BTI 16	BTI 17	BTI 18	BTI 19	BTI 20	BTI 21
Aluminiumoxid [Gew.-%]	5,28	5,33	5,6	6,73	7,15	9,18	7,83	6,41	5,95	5,41	6,6	6,23	5,58	5,39	9,97
Calciumoxid [Gew.-%]	21,8	29,2	21,3	30,9	29,5	29,7	26,3	26,5	21,2	19,28	28	30,9	24,6	29,3	29,6
Chrom(III)oxid [Gew.-%]	3,81	2,37	2,28	2,15	1,48	1,83	2,11	1,27	1,26	2,39	3,12	1,6	1,85	1,62	1,3
Eisen gesamt [Gew.-%]	17,5	18,8	20,9	24,3	17,5	11,9	15,4	20,8	21,1	31,0	11	14,3	21,6	20,9	6,96
Eisen metallisch [Gew.-%]	0,6	0,67	0,56	0,78	1,85	2,7	2,13	1,01	0,79	0,9	2,01	2,91	1,8	0,56	1,01
Eisen(II)oxid [Gew.-%]	17,1	21,9	24,8	26,9	18,2	9,54	15,8	24,3	23,7	32,4	9,86	13,1	23,1	21,7	6,79
Eisen(III)oxid [Gew.-%]	5,15	1,6	1,44	3,74	2,19	2,57	1,46	1,29	2,67	7,11	1,84	1,76	2,61	4,89	0,964
Fluorid [Gew.-%]	0,02	0,021	0,021	0,026	0,029	0,044	0,03	0,021	0,016	0,021	0,025	0,027	0,023	0,022	0,031
Magnesiumoxid [Gew.-%]	10,3	10,1	12,2	6,9	8,26	7,66	8,3	9,63	8,95	10,51	10,4	7,38	9,23	9,66	11,2
Mangan(II)oxid [Gew.-%]	7,44	4,16	6,39	5,48	5,6	6,09	5,19	5,13	5,56	6,25	5,44	6,19	7,32	5,21	6,69
Phosphorpentoxid [Gew.-%]	0,28	0,27	0,25	0,5	0,39	0,25	0,26	0,35	0,31	0,29	0,47	0,54	0,4	0,44	0,37
Siliziumoxid [Gew.-%]	20,0	16,7	13,6	11,5	18,6	22,6	22,8	16,6	19,5	11,5	24,5	23,5	16,9	17,8	25,2
Titanoxid [Gew.-%]	0,37	0,31	0,29	0,56	0,36	0,45	0,37	0,39	0,29	0,39	0,46	0,39	0,48	0,49	0,58
Molybdän [mg/kg]	16	53	33	83	50	40	39	45	26	30	9,3	15	29	20	4,6
Vanadium [mg/kg]	1653	982	1038	1207	1107	1571	1108	901	748	728	1185	999	1776	882	1551

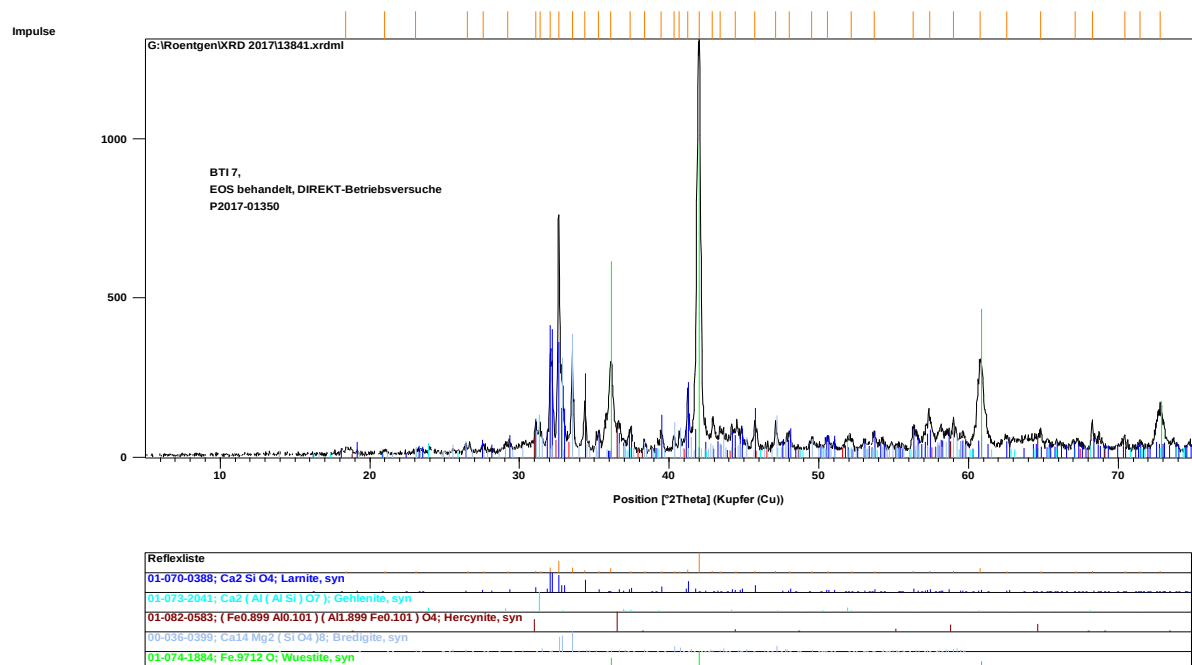
Anhang 4: Mineralphasen – Übersichtstabelle und Diagramme

Mineralphase	Formel	BTI 6	BTI 7	BTI 8	BTI 9	BTI 10	BTI 11	BTI 12	BTI 13	BTI 14	BTI 16	BTI 17	BTI 18	BTI 19	BTI 20 <4mm	BTI 20 >4mm	BTI 21
Kirschsteinit/ Monticellit	$\text{CaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4$	50					15	20		15	10	65	15	15			
Larnit	Ca_2SiO_4		50	20	50	45	30	30	30		25		20	25			
Merwinit	$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$			45							30		35				90
Bredigit	$\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2\text{Si}_8\text{O}_{32}$		25			25	25	20	35	40				25	50	70	
Brownmillerit	$\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$				15												
Wüstit	FeO_x	10	20	20	20	15	10	15	20	20	25	5	5	20	50	30	5
Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	10	5	5		10	15	15	10	20	5	20	15	10			
Mayenit	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$				10												
Spinell (Herzynit)	Al_2FeO_4	10	< 5	5		< 5	5	5	5	5	5			5			5
Spinell	$\text{MgAl}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	20		5	5							5	< 5				
Fe met.	(Fe,Ni)	< 5										< 5	< 5				
Quarz	SiO_2					< 5	< 5	< 5	< 5	< 5		< 5	< 5	< 5			
glasiges															ja	ja	ja

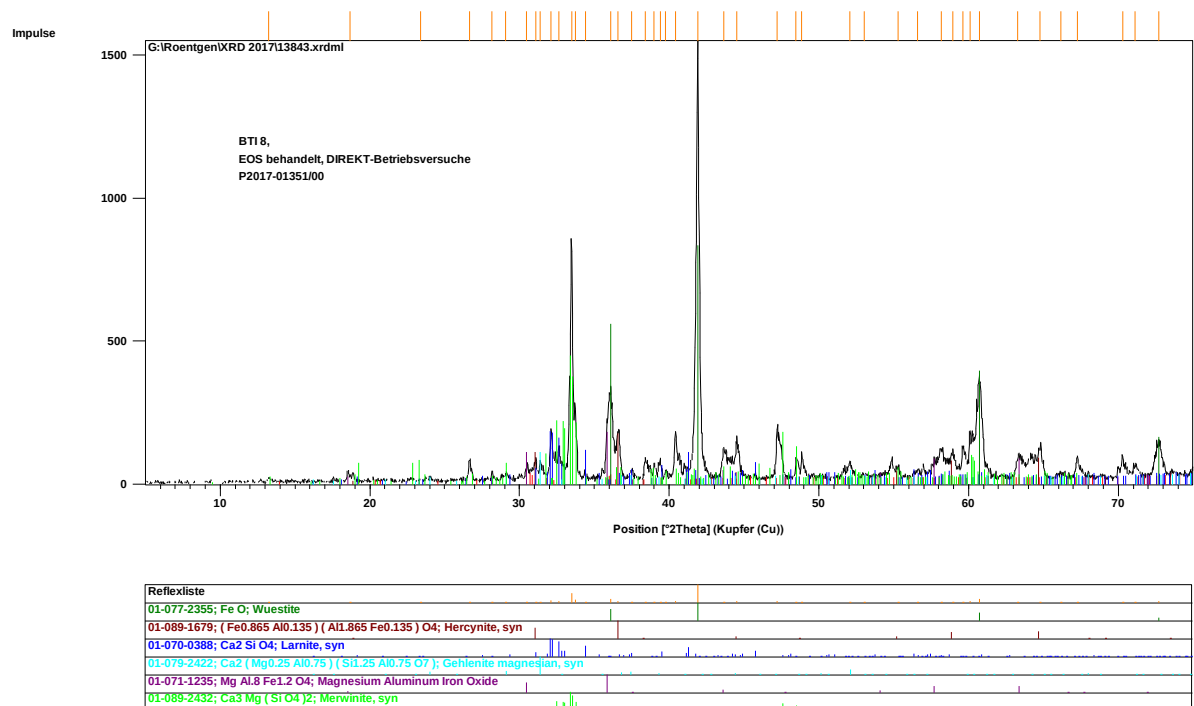
Angaben nach Reference Intensity Ratio sind grobe Näherungswerte



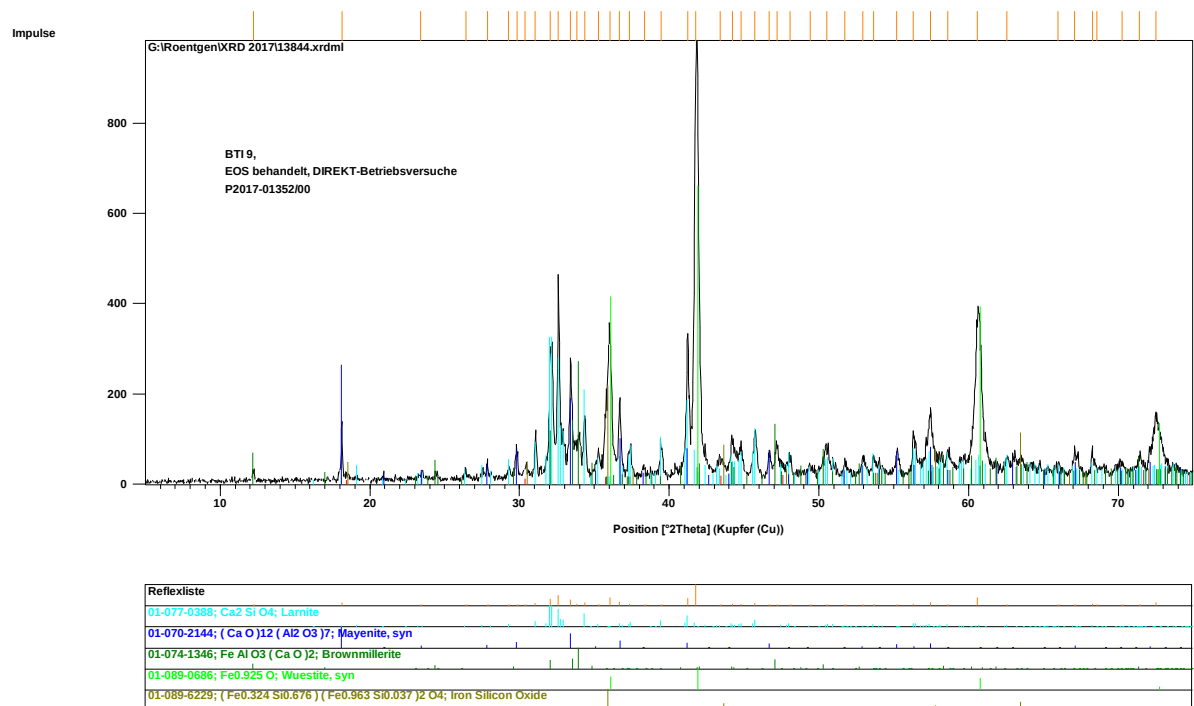
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 6



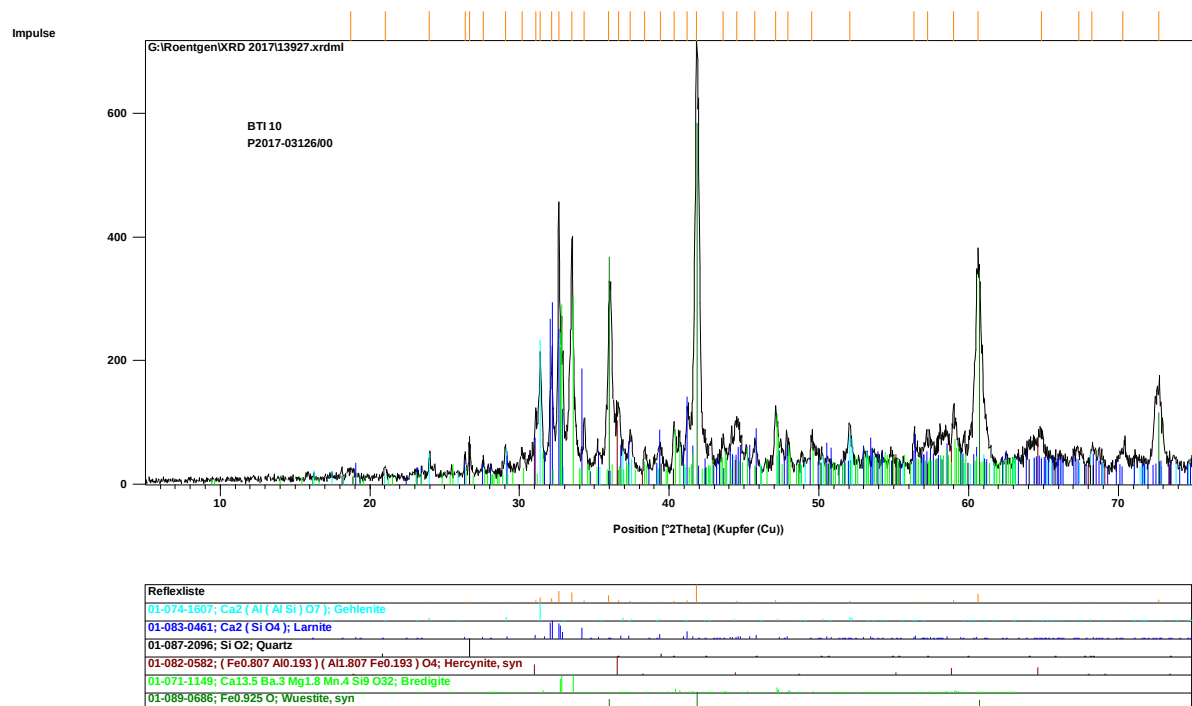
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 7



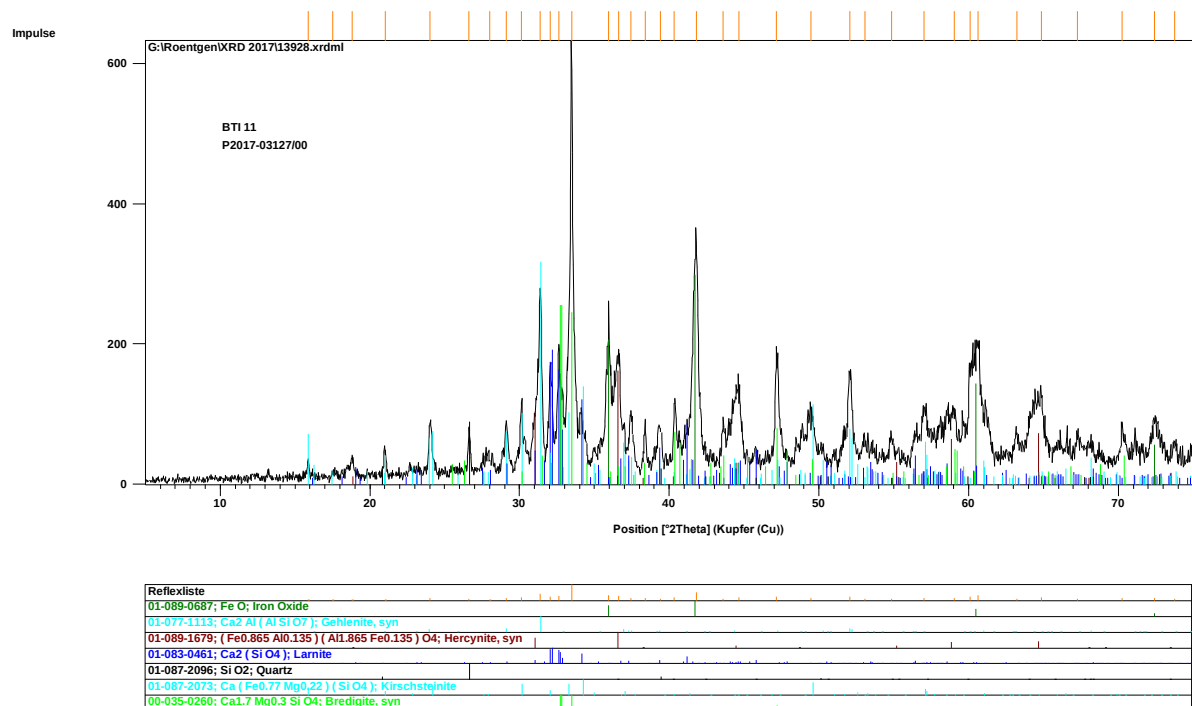
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 8



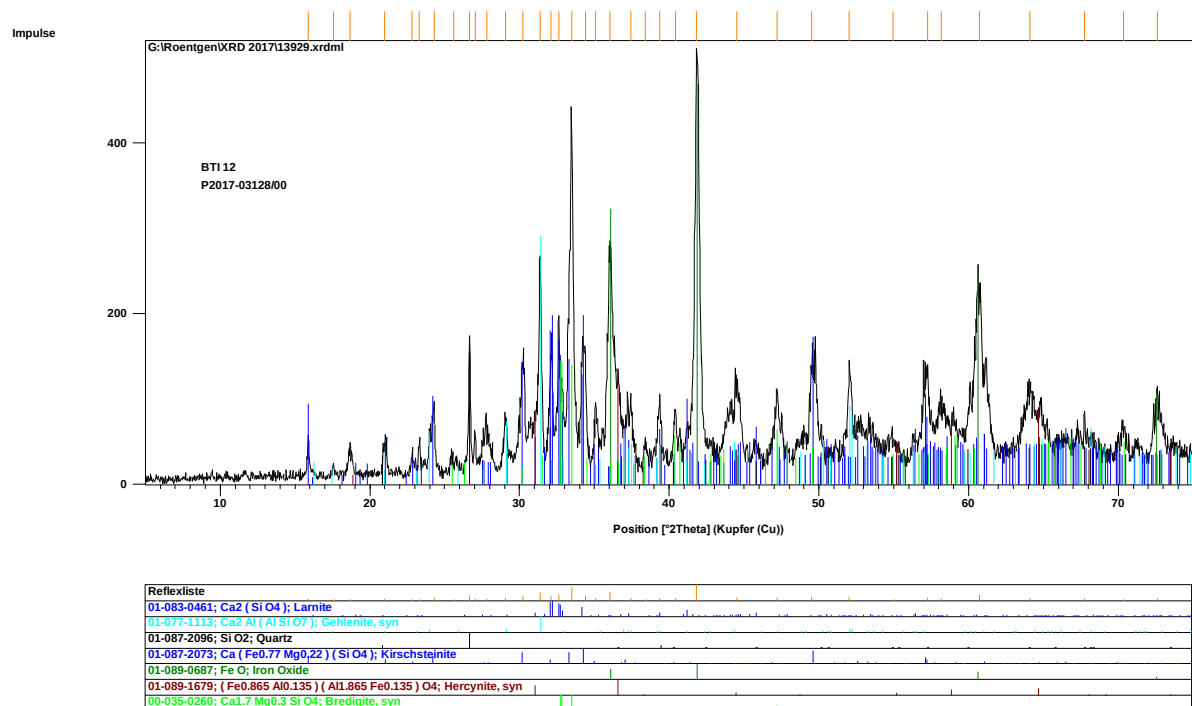
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 9



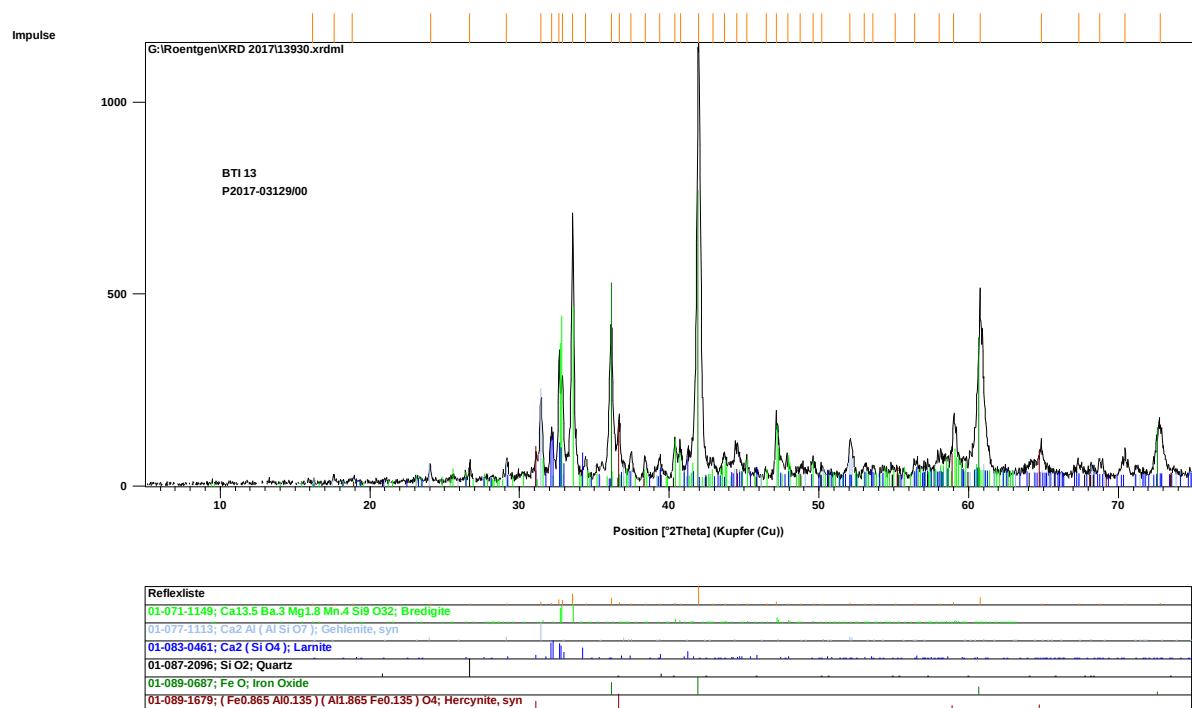
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 10



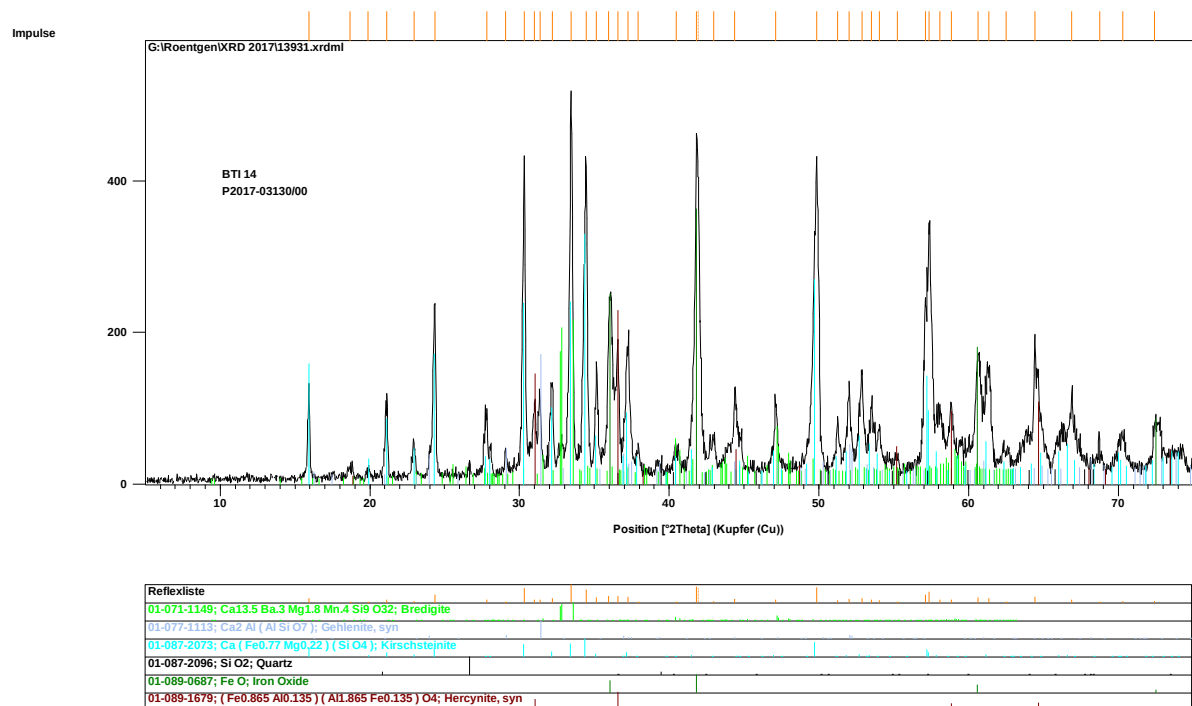
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 11



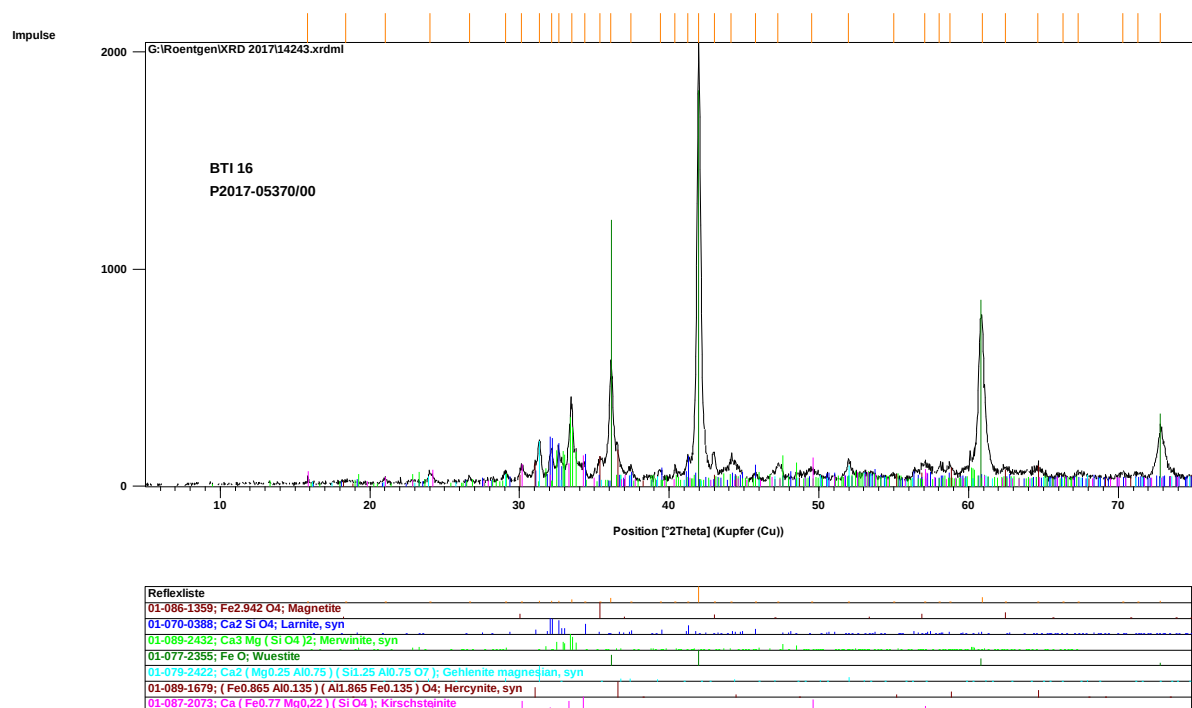
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 12



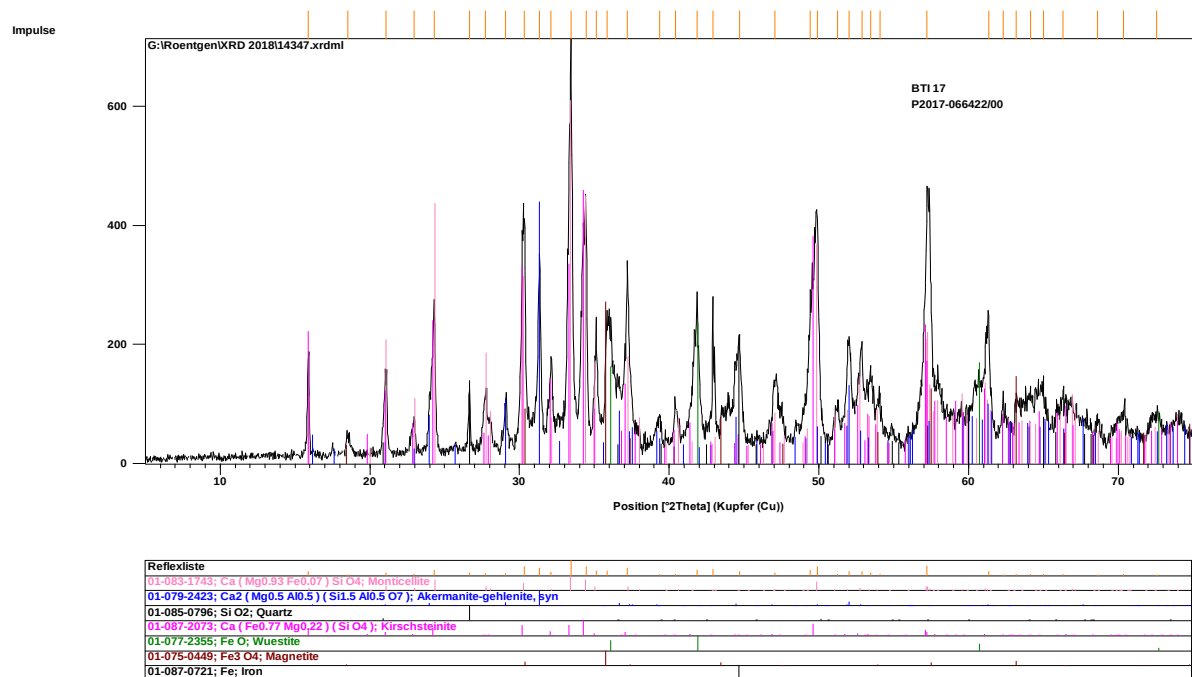
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 13



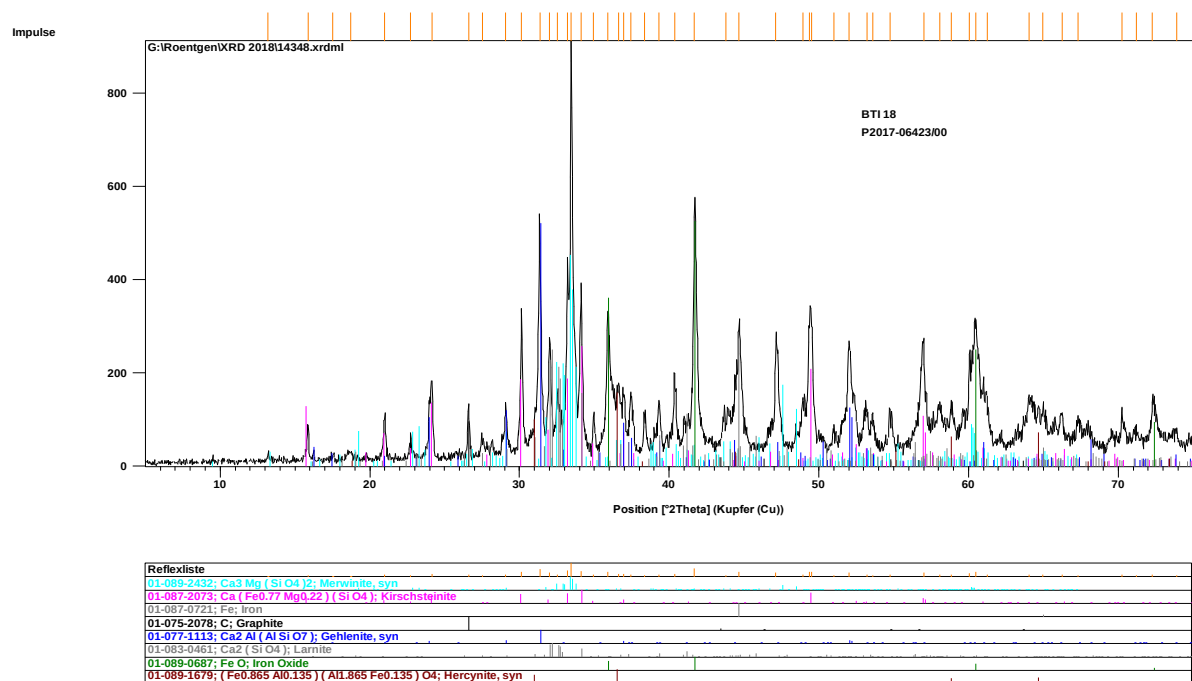
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 14



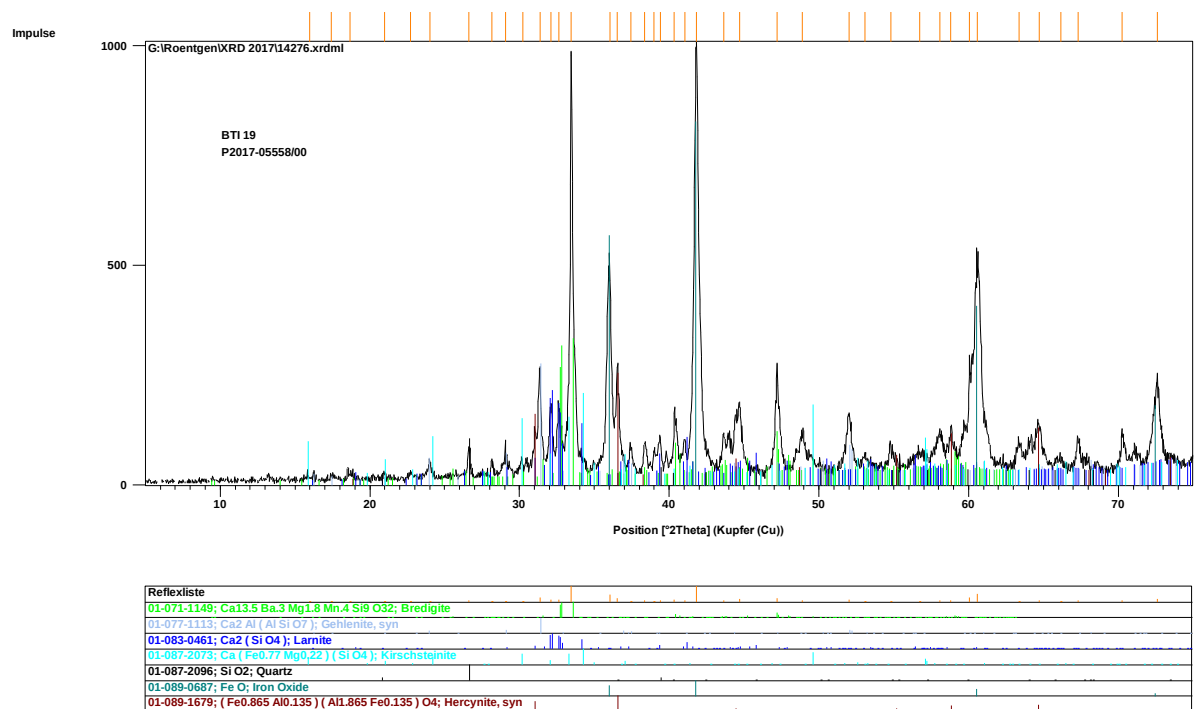
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 16



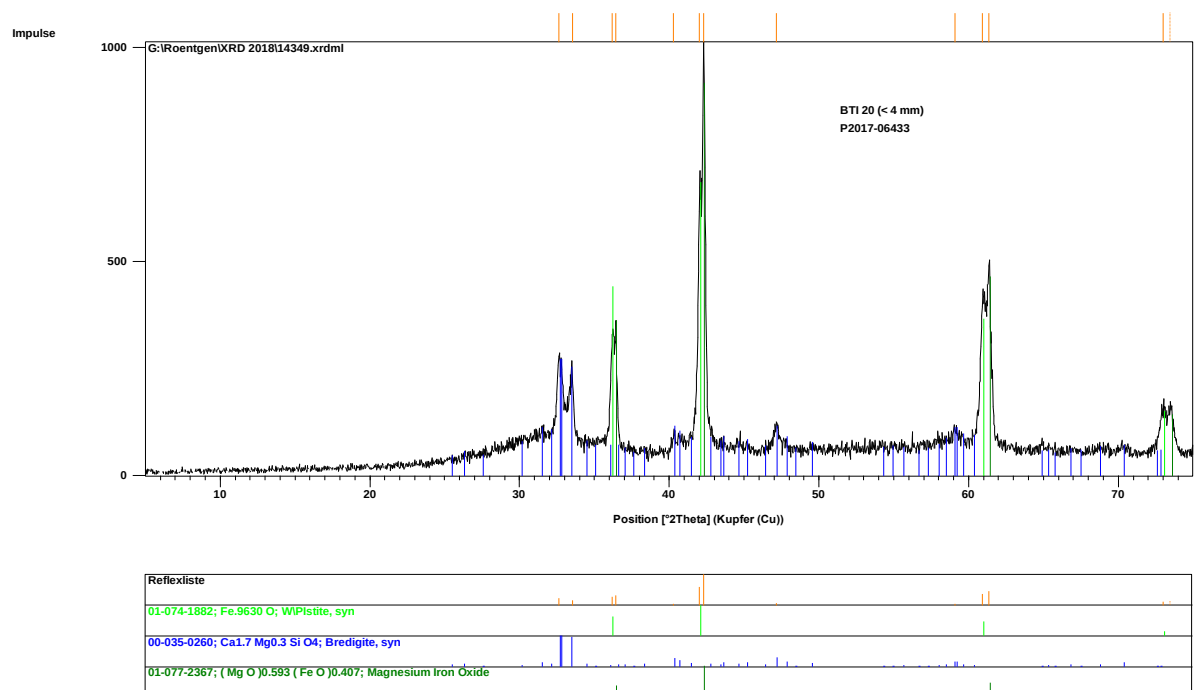
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 17



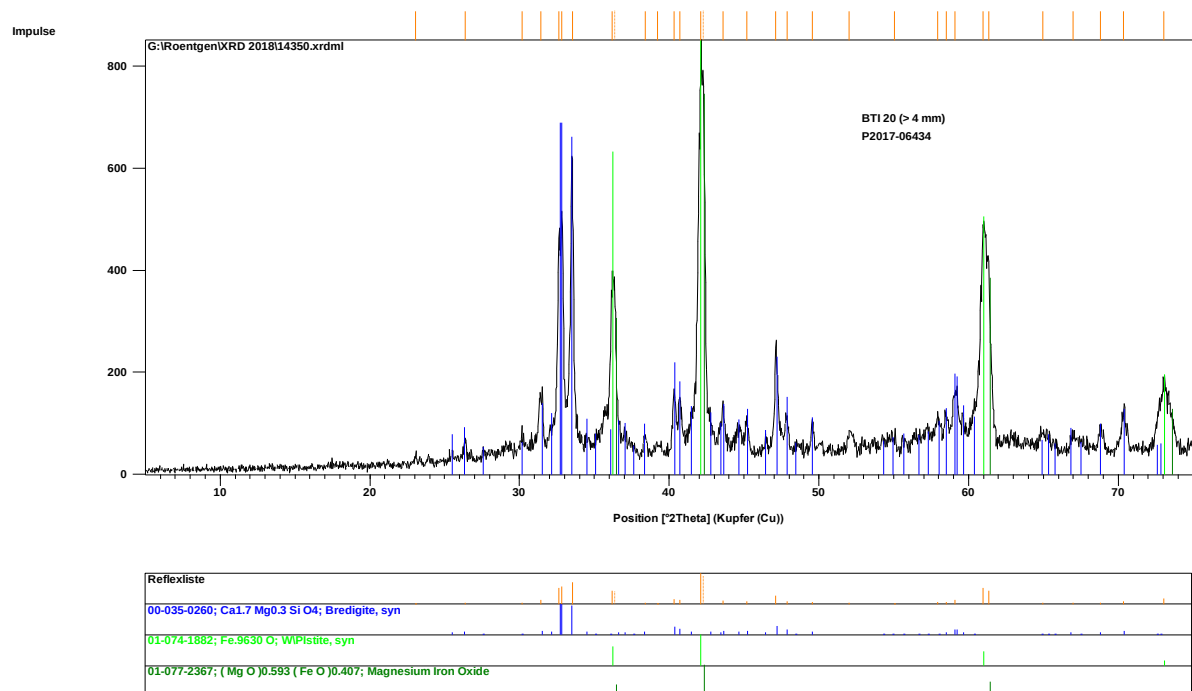
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 18



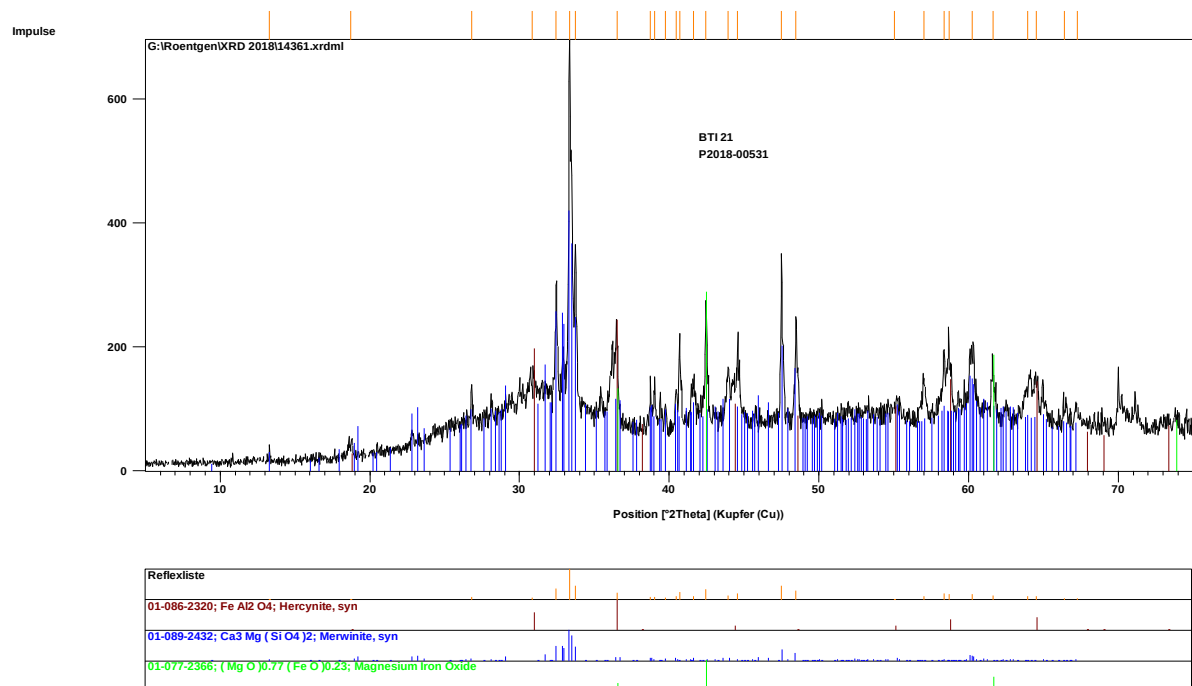
Röntgenbeugungsdiagramm BTI 19



Röntgenbeugungsdiagramm BTI 20 (4 mm)



Röntgenbeugungsdiagramm BTI 20 (>4 mm)



Röntgenbeugungsdiagramm BTI 21

Anhang 5: Umweltanalytik

Auslaugung - Schütteln 10:1 - 0/32 mm (TL Gestein-StB)													
	BTI 6	BTI 7	BTI 8	BTI 9	BTI 10	BTI 11	BTI 12	BTI 13	BTI 14	BTI 16	BTI 17	BTI 18	BTI 19
pH-Wert	10,8	11,5	11,2	11,8	11,2	11,2	11,2	11,3	11,2	11,2	11,0	11,0	11,3
el. Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	136	564	328	1436	399	346	395	458	338	278	221	197	268
Calcium [mg/l]	14,17	44,2	34,79	142	29,23	27,49	28,51	37,57	25,61	29,91	25,82	21,91	30,65
Chrom [mg/l]	<0,002	<0,002	<0,002	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,003
Molybdän [mg/l]	0,025	0,027	0,041	0,112	0,008	0,008	0,012	0,008	0,020	0,015	0,009	0,007	0,016
Vanadium [mg/l]	0,056	0,093	0,122	0,016	0,139	0,166	0,112	0,130	0,059	0,058	0,038	0,053	0,118
Fluorid [mg/l]	<0,4	0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4

Auslaugung - Schütteln 10:1 - 8/11 mm (TL Gestein-StB)													
	BTI 6	BTI 7	BTI 8	BTI 9	BTI 10	BTI 11	BTI 12	BTI 13	BTI 14	BTI 16	BTI 17	BTI 18	BTI 19
pH-Wert	10,9	11,4	11,2	11,8	11,2	11,2	11,2	11,3	10,8	11,2	10,9	11,0	11,0
el. Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	180	517	327	1499	394	387	379	444	169	341	266	211	247
Calcium [mg/l]	17,38	41,72	33,18	147	28,78	29	26,86	33,86	13,08	37,42	22,9	24,05	33,46
Chrom [mg/l]	<0,002	0,002	<0,002	0,004	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,002	0,004	0,001	<0,002
Molybdän [mg/l]	0,024	0,014	0,045	0,104	0,007	0,008	0,012	0,006	0,017	0,030	0,045	0,008	0,077
Vanadium [mg/l]	0,099	0,127	0,118	0,016	0,134	0,179	0,095	0,095	0,029	0,059	0,050	0,055	0,104
Fluorid [mg/l]	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	0,8	<0,4	<0,4

Auslaugung - Schütteln 2:1 - 8/11 mm (EBV)													
	BTI 6	BTI 7	BTI 8	BTI 9	BTI 10	BTI 11	BTI 12	BTI 13	BTI 14	BTI 16	BTI 17	BTI 18	BTI 19
pH-Wert	11,2	11,7	11,7	11,9	11,4	11,3	11,4	11,4	11,0	11,5	11,2	11,3	11,4
el. Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	367	1002	835	2010	584	573	622	646	325	682	376	428	597
Calcium [mg/l]	40,58	71,37	60,08	212	43,2	43,23	42,84	51,64	26,8	80,85	40,18	49,16	56,54
Chrom [mg/l]	0,003	<0,002	0,003	<0,002	0,003	0,003	0,003	0,001	0,000	0,003	0,002	0,001	<0,002
Molybdän [mg/l]	0,088	0,051	0,189	0,019	0,032	0,030	0,042	0,021	0,065	0,098	0,040	0,041	0,369
Vanadium [mg/l]	0,288	0,262	0,251	<0,002	0,217	0,358	0,199	0,209	0,044	0,061	0,072	0,118	0,203
Fluorid [mg/l]	0,7	0,6	<0,4	1,28	0,7	0,6	0,4	<0,4	0,9	0,9	1,13	0,9	0,5

Auslaugung - Perkolation 2:1 - 0/32 mm (EBV)													
	BTI 6	BTI 7	BTI 8	BTI 9	BTI 10	BTI 11	BTI 12	BTI 13	BTI 14	BTI 16	BTI 17	BTI 18	BTI 19
pH-Wert	10,6	11,6	11,9	11,7	11,2	10,9	11,1	11,4	11,4	11,0	10,9	11,0	11,1
el. Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	200	782	294	1551	356	216	360	472	475	229	266	252	263
Calcium [mg/l]	14,19	62,29	29,65	141	41,45	29,22	35,67	58,15	49,04	33,68	22,90	27,93	29,01
Chrom [mg/l]	<0,002	<0,002	<0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,000	0,000	0,004	0,004	0,001	0,003
Molybdän [mg/l]	0,041	0,072	0,177	0,006	0,025	0,014	0,025	0,020	0,059	0,051	0,045	0,037	0,070
Vanadium [mg/l]	0,076	0,042	0,161	0,003	0,153	0,211	0,171	0,198	0,092	0,022	0,050	0,089	0,176
Fluorid [mg/l]	0,5	1,0	<0,4	1,74	0,40	<0,4	<0,4	<0,4	0,80	0,50	0,80	<0,4	<0,4

Anhang 6: Verkehrsbautechnische Eigenschaften

Technik													
		BTI 6	BTI 7	BTI 8	BTI 10	BTI 11	BTI 12	BTI 13	BTI 14	BTI 16	BTI 17	BTI 18	BTI 19
Rohdichte (0/32)	[Mg/m ³]	3,594	3,883	3,936	3,618	3,392	3,500	3,716	3,563	3,713	3,286	3,470	3,579
Rohdichte (8/12)	[Mg/m ³]	3,605	3,861	3,903	3,608	3,366	3,661	3,679	3,641	3,737	3,302	3,435	3,570
Schlagv. Schotter	[Gew.-%]	25,0	18,4	15,2	17,0	18,3	15,9	16,7	24,9	/	/	/	/
Schlag. Splitt	[Gew.-%]	25,0	19,3	19,7	17,9	19,0	18,5	20,2	31,1	/	22,5	19,1	18,7
FTW Schotter	[Gew.-%]	n.b.b.	n.b.b.	0,1	0,3	0,5	0,2	0,1	0,1	/	/	/	/
FTW Splitt	[Gew.-%]	n.b.b.	0,7	0,2	0,7	0,7	0,5	0,3	0,5	/	0,9	0,5	0,5
PSV		/	/	/	/	/	58	/	59	/	/	/	/
Dampfv. 24h	[Vol.-%]	0,00%	0,08%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,06%	0,00%	0,00%	0,00%
Dampfv. 168h.	[Vol.-%]	0,00%	2,07%	0,27%	1,08%	0,23%	0,45%	1,35%	0,39%	2,89%	2,04%	0,81%	0,91%