

## Post-treatment of Steelmaking Slags and their Utilisation as Cement Clinker

Burkart Adamczyk, Katharina Schraut and Christian Adam

Steelmaking slags produced using the Linz-Donawitz method (LD slags) are widely used as building and construction materials in road, earth and water works. Because the legal conditions become more and more restrictive, this application is uncertain in the future.

LD slags contain high amounts of mineral bound iron (in form of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), which must be considered as a waste of resources. Except for the Iron the chemical composition is quite similar to that of Portland cement clinker. However, due to the high content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  the mineralogical composition differs significantly, resulting in a low hydraulic reactivity. A post-treatment of the liquid LD slag in an electric arc furnace under reducing conditions enables the reduction of the iron compounds to metallic iron, which separates from the mineral phase due to its higher density. The remaining solidified mineral fraction mainly contains typical crystalline phases of cement clinker in similar ratios: Alite ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , > 60 %) as main phase, Belite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , 10 %), Tricalciumaluminate ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , 5 %) and Brownmillerite ( $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ , 1 %) as secondary phases. Alite, which usually decomposes to Belite and free lime under slow cooling conditions, is stabilized in the Fe-reduced slag probably by integration of foreign ions into the lattice and is stable even if the slag is cooled down very slowly. Furthermore, the particularly large Alite crystals do not exhibit the typical decomposition edge of Belite and lime, found in Alite from ordinary cement clinker. Technological tests for building materials show a high hydraulic reactivity and a compressive strength after 28 days comparable or even slightly higher to reference cement.

Nevertheless, because of the increasing viscosity with decreasing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content, the treatment requires a temperature higher than the slag decanted from the LD converter. Furthermore, during the reduction of the bound Iron huge amounts of carbon monoxide are released, resulting in foaming of the slag. Both aspects make it difficult to manage the process. In addition, for economic reasons the treatment has to be carried out immediately after casting the slag from the LD converter to avoid the solidification, which is a logistical challenge for most steel plants. Otherwise the separation of the mineral bound iron as metallic phase and the utilisation of the mineral fraction as cement clinker will both save resources and lower the global  $\text{CO}_2$ -output. For these reasons further initiatives should be considered in the medium term.

# Nachbehandlung von Stahlwerksschlacken und deren Verwertung als Klinkermaterial

Burkart Adamczyk, Katharina Schraut und Christian Adam

1.	Grundlagen .....	284
1.1.	Reduktion des oxidisch gebundenen Eisens.....	284
1.2.	Mineralphasenbildung beim Erstarren der Schlacke .....	286
2.	Experimenteller Teil.....	288
2.1.	Charakterisierung der Schlacken .....	288
2.2.	Behandlung im Lichtbogenofen.....	288
3.	Ergebnisse .....	291
4.	Schlussfolgerungen .....	295
5.	Literatur.....	296

Bei der Herstellung von Rohstahl nach dem Linz-Donawitz-Verfahren sind 2016 allein in Deutschland > 3 Millionen Tonnen Schlacke erzeugt worden. Fast 90 % dieser sogenannten *LD-Schlacke* wird als Baustoff z.B. im Straßen-, Erd- und Wasserbau eingesetzt [8]. Diese Verwertung hat sich seit langem bewährt, nutzt sie doch die teils hervorragenden physikalischen Eigenschaften wie Härte, Stabilität und Abriebfestigkeit der LD-Schlacken, die denen natürlicher Gesteinskörnungen in nichts nachstehen und teilweise sogar übertreffen. Dagegen ist der Einsatz im Zement, wo etwa Hochofenschlacken verbreitet angewendet werden, aufgrund der geringen bzw. fehlenden Reaktivität nicht möglich.

Bei LD-Schlacken handelt es sich um basische, kalksilicatische Mineralstoffgemenge. Chemische Hauptkomponenten sind neben Calciumoxid und Siliciumdioxid vor allem Eisenoxide, die beim Frischen des Stahls durch dessen partielle Verzunderung in die Schlacke überführt werden. Weitere Komponenten sind Aluminium- und Magnesiumoxid. Die Gehalte von CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO ähneln stark denen in Portlandzement (Bild 1). Vor allem das Verhältnis von CaO/SiO<sub>2</sub> entspricht praktisch dem der wichtigsten Zementklinkerphase, dem Tricalciumsilicat (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) oder *Alit*. Mineralogisch unterscheiden sich LD-Schlacken dagegen erheblich vom Zementklinker. Aufgrund des hohen Gehaltes an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird ein großer Teil des CaO beim Erstarren der Schlacke als Brownmillerit (Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) gebunden. Ein weiterer Teil liegt als Belit (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) vor. Beide Phasen sind nach dem Alit ebenfalls wichtige Zementklinkerphasen, treten im Portlandzement jedoch nur mit max. 20 Masse-% auf. Alit findet sich in LD-Schlacken dagegen gar nicht oder nur in untergeordneten Quantitäten, da das CaO bereits in

anderen Phasen, vor allem im Brownmillerit gebunden ist. Versuche, LD-Schlacken als hydraulisches Bindemittel zu verwenden hat es bereits gegeben [7, 10]. Aufgrund des Mangels an Alit und der damit verbundenen geringen Hydraulizität konnte sich diese Anwendung jedoch nicht etablieren.

Vor allem der hohe Gehalt an mineralisch gebundenem Eisen (etwa 30 %) muss als Verlust bei der Rohstahlherstellung gewertet werden. Pro Jahr werden dadurch in Deutschland über 600.000 t Roheisen verloren. Die Rückgewinnung dieses Anteils mit mechanischen Methoden ist nicht möglich, da er mineralisch fest eingebunden ist und sich seine physikalischen Eigenschaften kaum von denen anderer Mineralphasen unterscheiden. Eine Möglichkeit der Rückgewinnung besteht in der Reduktion des Eisenoxids zum Metall durch geeignete Reduktionsmittel wie z.B. Koks noch in der schmelzflüssigen Schlacke, in der sich das gebildete deutlich schwerere Eisen am Boden der Schmelze separiert.

Die verbliebene mineralische Schmelze entspricht in ihrer chemischen Zusammensetzung nun praktisch einem Zementklinker und ist damit potentiell für eine höherwertige Verwertung als Zementersatz geeignet.

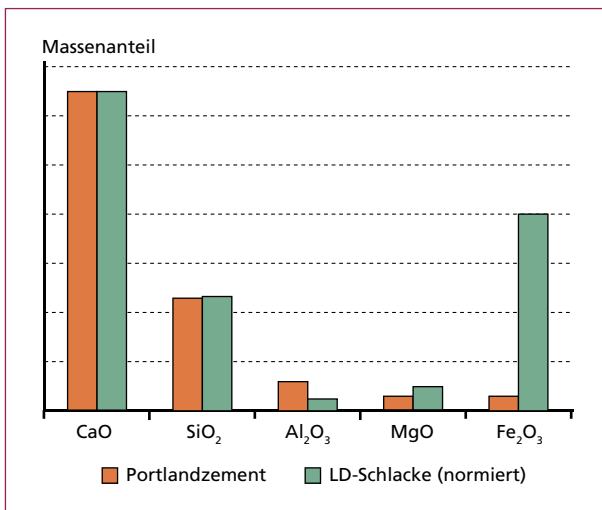


Bild 1:

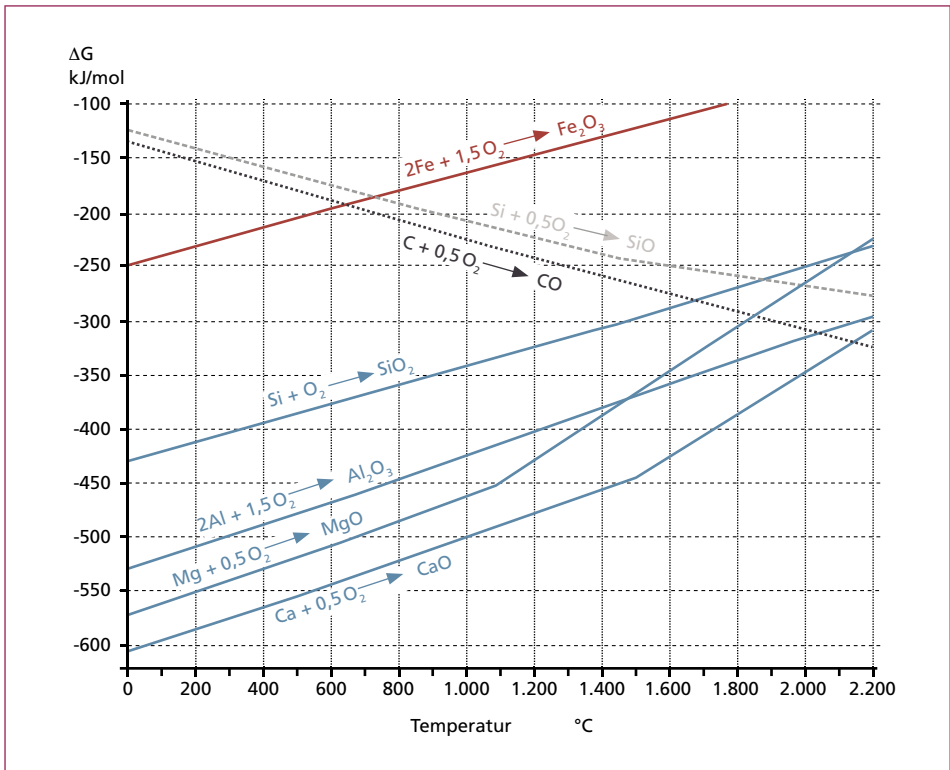
Chemische Zusammensetzung einer typischen LD-Schlacke und eines Portlandzements; zur besseren Sichtbarkeit wurden die Werte für die LD-Schlacke auf den CaO-Wert des Portlandzementes normiert; vor allem die Verhältnisse von CaO und SiO<sub>2</sub> sind einander ähnlich

## 1. Grundlagen

### 1.1. Reduktion des oxidisch gebundenen Eisens

Eisen liegt in LD-Schlacken neben nicht vollständig separierten Metallfragmenten überwiegend dreiwertig oxidisch gebunden vor, je nach Herkunft und Abkühlung der Schlacke können aber auch zweiwertige Eisenverbindungen, meist Wüstit (FeO),

auftreten [4, 11, 15]. Die Reduktion von oxidisch gebundenem Eisen erfolgt üblicherweise mit Kohlenstoff, gut geeignet sind auch Silicium (z.B. als FeSi) oder Aluminium (vgl. Bild 2), die aus Kostengründen jedoch nur in Sonderfällen eingesetzt werden.



Metallurgische Nebenprodukte

Bild 2: Ellingham-Diagramm für die mineralischen Hauptkomponenten der LD-Schlacke sowie die Reduktionsmittel Kohlenstoff und Silicium

Die Reduktion des dreiwertigen gebundenen Eisens mit Kohlenstoff erfolgt nach thermodynamischen Berechnungen [9] bereits ab etwa 650 °C nach Gleichung 1:



Gemäß Bild 3 verläuft die Reaktion in mehreren Stufen über die zweiwertige Form des Eisens im  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und im  $\text{FeO}$  bis zur elementaren Form:



Das Maximum der Umsetzung ist erst bei etwa 1.200 °C erreicht. Bei dieser Temperatur liegt das Gleichgewicht der Reduktion praktisch vollständig auf der Produktseite.

In Verbindungen wie Brownmillerit ( $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ ) werden die Eisenionen durch andere Ionen wie z.B.  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  teilweise abgeschirmt. Die Zugänglichkeit des Eisens ist hier für das Reduktionsmittel erschwert. Für eine effiziente Reduktion muss daher zuerst die Struktur, in der das Eisen eingebaut ist, aufgebrochen werden. Dies gelingt erst bei höheren Temperaturen.

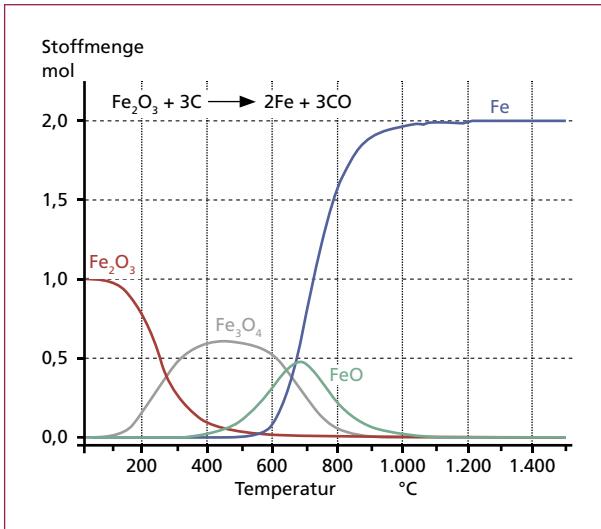


Bild 3:

Thermodynamische Gleichgewichtssimulation für die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Kohlenstoff; die Reduktion erfolgt stufenweise vom dreiwertigen Eisen im  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3$  über das gemischte  $\text{Fe}^{\text{III,II}}\text{O}_4$  und das zweiwertige Eisen im  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$  bis zum elementaren, metallischen Eisen

## 1.2. Mineralphasenbildung beim Erstarren der Schlacke

Sollen LD-Schlacken nach der Reduktion des mineralisch gebundenen Eisens alternativ als Zementklinker verwendet werden, müssen sie einen vergleichbaren Mineralphasenbestand wie dieser aufweisen. Die wichtigste Mineralphase im Portlandzementklinker mit Gehalten von 40 bis 80 % ist das Tricalciumsilicat (Alit, Abk.  $\text{C}_3\text{S}$ ). Weitere Klinkerphasen sind mit 2 bis 30 % das Dicalciumsilicat (Belit, Abk.  $\text{C}_2\text{S}$ ), mit 3 bis 25 % das Tricalciumaluminat (Aluminat, Abk.  $\text{C}_3\text{A}$ ) sowie mit 4 bis 15 % das Aluminatferrit (Brownmillerit, Abk.  $\text{C}_2(\text{A,F})$ ).

Die thermodynamische Stabilitätsgrenze von Tricalciumsilicat, unterhalb der es zu  $\text{C}_2\text{S}$  und  $\text{CaO}$  zerfällt, liegt jedoch bei etwa  $1.250\text{ °C}$  [12]. Beim konventionellen Klinkerbrand wird die Zersetzung des Alits durch Abkühlgeschwindigkeiten verhindert, die wesentlich größer als die Zerfallsgeschwindigkeit des  $\text{C}_3\text{S}$  sind, sodass es in einem metastabilen Zustand erhalten bleibt. Auf Grund seiner geringen Umwandlungsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur kann es in dieser reaktiven Form lange existieren.

Die klassische Herstellung von Portlandzement erfolgt im Drehrohrofen. Die Mineralphasen bilden sich durch Sinterung unter Beteiligung lokaler Teilschmelzen bei etwa  $1.450\text{ °C}$ , ohne dass es zu einer vollständigen Aufschmelzung des Rohmaterials kommt. Im Gegensatz dazu erfolgen die Kristallisationen in LD-Schlacken nach deren Behandlung im Lichtbogenofen aus einer Schmelze. Eine Primärausscheidung von  $\text{C}_3\text{S}$

aus einer Schmelze ist prinzipiell erst möglich, wenn ein Nebenelement wie Aluminium den Schmelzpunkt des Systems  $\text{CaO-SiO}_2$  senkt, da im reinen System  $\text{CaO-SiO}_2$  alle Erstarrungstemperaturen der dem  $\text{C}_3\text{S}$  benachbarten Schmelzen höher als seine Zersetzungstemperatur ( $2.070^\circ\text{C}$ ) liegen. Lässt man  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  außer Betracht, das bei der Behandlung der Schlacken entfernt wurde, kann für die weiteren Überlegungen von Schmelzen im Dreistoffsystem  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ausgegangen werden.

Die für LD-Schlacken und Zementklinker relevante kalkreiche Ecke des Zustandsdiagramms für dieses System ist in Bild 4 dargestellt. Erstarrt die reduzierte LD-Schlacke (Zusammensetzung A) so langsam, dass genügend Zeit für die Einstellung der Gleichgewichte zur Verfügung steht, kristallisiert zunächst Kalk aus (Punkt 1). Dabei verarmt die Schmelze an Kalk bis die Feldergrenze  $\text{CaO/C}_3\text{S}$  erreicht ist. An diesem Punkt werden die bereits ausgeschiedenen  $\text{CaO}$ -Kristalle unter Neubildung von  $\text{C}_3\text{S}$  resorbiert (Punkt 2), während sich die Zusammensetzung der Schmelze entlang der Feldergrenze in Richtung  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichere Schmelzen ändert. Sind alle  $\text{CaO}$ -Kristalle resorbiert, verläuft die Kristallisationsbahn (Punkt 3) geradlinig durch das Kristallisationsfeld von  $\text{C}_3\text{S}$  unter alleiniger Ausscheidung dieser Kristallphase, bis die Feldergrenze zu  $\text{C}_2\text{S}$  erreicht ist. Nun scheiden sich gleichzeitig  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_2\text{S}$  aus (Punkt 4), bis der Punkt erreicht ist, an dem die Tangente vom Punkt  $\text{C}_3\text{S}$  die Feldergrenze  $\text{C}_3\text{S-C}_2\text{S}$  trifft und  $\text{C}_2\text{S}$  auf Kosten der  $\text{C}_3\text{S}$ -Bildung resorbiert wird (Punkt 5). Bei einer Temperatur von  $1.455^\circ\text{C}$  kommt es schließlich zur Kristallisation von  $\text{C}_3\text{A}$ . Ab diesem Punkt resorbiert  $\text{C}_3\text{S}$  unter Bildung von  $\text{C}_2\text{S}$  und die Restschmelze erstarrt inkongruent.

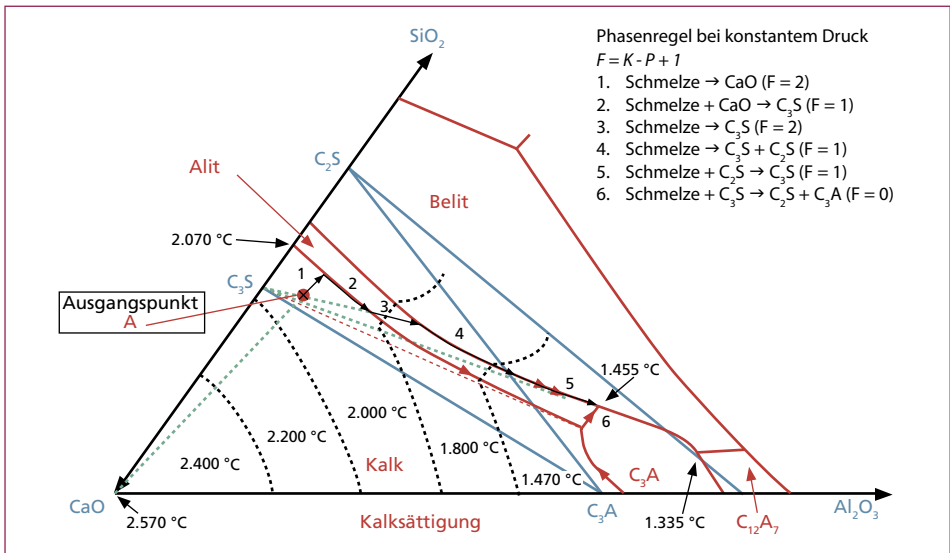


Bild 4: Zustandsdiagramm für die kalkreiche Ecke des Phasensystems  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  – Kristallisationsbahn einer Schmelze der Zusammensetzung A und Erklärung der Ausscheidungen bzw. Reaktionen der im Diagramm gekennzeichneten Bahnsegmente 1 bis 6 ( $F$  = Freiheitsgrade,  $K$  = Anzahl Komponenten,  $P$  = Anzahl Phasen)

Quelle: modifiziert aus Herfort, D.: Chemistry of the Clinker Production Process. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, Bd. 43, S. 1314-1323 basierend auf Macphree, D. E.; Lachowski, E.E.: Cement Components and Their Phase Relations. Lea's Chemistry of Cement and Concrete[M.], 4th ed. Elsevier, 1998, S. 95-129

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Charakterisierung der Schlacken

Für die Untersuchungen zur Reduktion des mineralisch gebundenen Eisens und die Schlackekonditionierung zum Zementklinker wurden LD-Schlacken verschiedener Herkunft verwendet. Alle Schlacken wurden vor Einbringung in den Lichtbogenofen auf eine maximale Korngröße von etwa 2 cm gebracht. Für die chemische und mineralogische Analyse der Ausgangsmaterialien wurden die Schlacken in einer Wolframcarbid-Scheibenschwingmühle pulverisiert. Die chemische Analyse erfolgte sowohl nach Totalaufschluss mittels ICP-OES als auch mit der RFA. Die Gehalte der wichtigsten Bestandteile der Schlacken sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung von LD-Schlacken verschiedener Herkunft, Auszug

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
	Masse-%									
LD-1	15,0	42,3	1,6	3,2	25,9	4,0	0,5	1,3	0,5	0,4
LD-2	13,5	41,7	2,0	6,7	28,3	5,9	0,3	1,3	0,4	0,1
LD-3	14,6	59,2	1,8	1,8	20,3	3,0	0,2	2,2	0,8	0,22

An Mineralphasen wurden in den Schlacken 2 bis 5 % Alit, 20 bis 50 % Belit, 0 bis 3 % Aluminat, 20 bis 30 % Aluminatferrit und 0 bis 10 % Freikalk detektiert. Der röntgenamorphe Anteil wurde mit 4 bis 40 % bestimmt.

### 2.2. Behandlung im Lichtbogenofen

Die reduzierende Behandlung der schmelzflüssigen Schlacken erfolgte am kleintechnischen Lichtbogenofen der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), der seit mehreren Jahren zur Untersuchung thermochemischer Reaktionen in verschiedenen mineralischen Stoffsystemen und zur Entwicklung neuer Prozesse mit dem Ziel der Rückgewinnung und Separation wertvoller Rohstoffe eingesetzt wird (z.B. Rückgewinnung strategischer Metalle aus Filterstaub [5], Verwertung metallurgischer Schlacken der Edelstahlherstellung [1, 2, 3], Rückgewinnung von Zn und Mn aus Altbatterien). Es handelt sich hier um einen dreiphasigen geschlossenen Wechselstromlichtbogenofen mit einer Leistung von 450 kVA, wie er in größerer Bauart seit Jahrzehnten in metallurgischen Prozessen eingesetzt wird. Eine schematische Darstellung der Anlage zeigt Bild 5.

Das Ofengefäß hat einen Innendurchmesser von 950 mm und eine Höhe von 600 mm und ist mit einer geschlossenen Gießrinne aus Stahl versehen. Das Ofensystem (Ofengefäß, Elektroden, Elektrodenarme und -ständer) ist so gelagert, dass es zur Entleerung bis max. 35° gekippt werden kann. Der Energieeintrag auf das Schmelzgut/Schmelzbad erfolgt über drei Graphitelektroden von je 60 mm Durchmesser, die auf einem Teilkreis von etwa 240 mm Ø durch den Ofendeckel geführt werden. Der Abstand der Elektroden vom Schmelzbad wird über eine hydraulische Hebevorrichtung reguliert. Eine

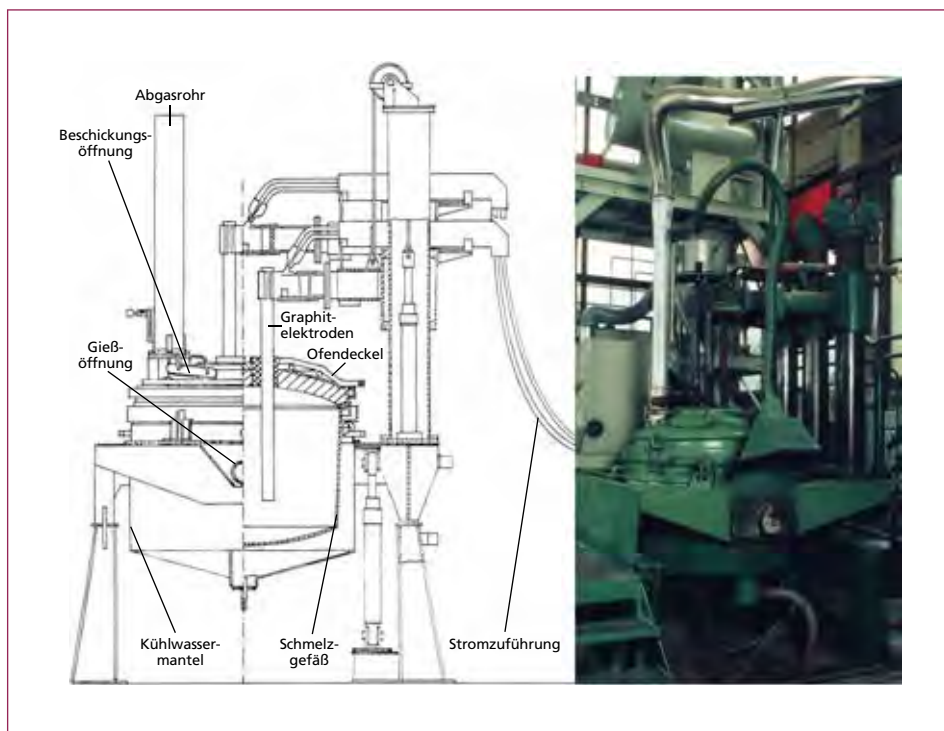


Bild 5: Kleintechnische Lichtbogenofenanlage der BAM

der Elektroden war als Hohlelektrode ausgeführt, durch die zur Verminderung der Re-Oxidation der gebildeten Eisenphase permanent Argon in die Schmelze bzw. den Ofenraum eingebracht wurde. Durch zwei verschließbare Öffnungen kann der Ofen von oben beschickt werden. Die Abgase werden über ein zusätzliches Abluftrohr abgeführt und der Abgasreinigung zugeführt. Ofengefäß und Ofendeckel sind wassergekühlt. Eine nähere Beschreibung der Anlage findet sich in [2] und [6].

Der Lichtbogenofen verfügt über eine stufenlose Regelung des Strom/Spannungsverhältnisses, wodurch der Betrieb als Widerstandsschmelze, mit kurzem oder mit langem Lichtbogen ermöglicht wird. Je nach Betriebsart werden die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffes der Elektroden, die übertragene Energie sowie die Schmelzbadbewegung beeinflusst. Für die Versuche mit LD-Schlacke hat sich ein pauschaler Energieeintrag von 2 bis 3 kWh pro kg Schlacke bewährt.

Die Zugabe der LD-Schlacke erfolgte händisch zusammen mit der berechneten Menge an Petrolkoks. Es wurden Chargen von 15 bis 25 kg portionsweise durch die Einfüllöffnungen im Deckel des Ofens eingebracht. Die reduzierende Schmelzbehandlung der Schlacke wurde sowohl im Blockschmelz- als auch im *quasi-kontinuierlichen* Betrieb durchgeführt. In Bild 6 sind beispielhaft die Produkte für beide Betriebsweisen gezeigt. Während im Blockschmelzbetrieb die zugeführte Schlackecharge nach ihrem Einschmelzen und ihrer Behandlung im Ofen verblieb und erst im erkalteten Zustand



aus diesem wieder geborgen wurde, erfolgte im quasi-kontinuierlichen Betrieb ein Abguss der flüssigen Schlackecharge in Graphitformen mit anschließender Neucharrierung des Ofens. Pro Versuch konnten dadurch mehrere verschiedene Schlackechargen abgegossen werden. Der Durchsatz bei dieser Betriebsweise beträgt etwa 50 bis 100 kg/h. Für Versuche mit langsamen Kühlraten erfolgten die Abgüsse in vorgeheizte Graphitformen, die von einem thermisch isolierenden Tonerdebett umgeben waren und nach Abguss der Schmelze in einem externen Ofen kontrolliert abgekühlt wurden. Die Gusskörper und ggf. zusätzlich aus dem Ofen entnommene Löffelproben wurden nach vollständiger Abkühlung zu Analysezwecken aufgearbeitet. Dabei wurden aus den Gusskörpern Proben aus verschiedenen Bereichen – außen und innen – entnommen. Die separierte Eisenphase verblieb bei beiden Varianten im Ofen und wurde erst nach dessen Abkühlung manuell ausgebaut.

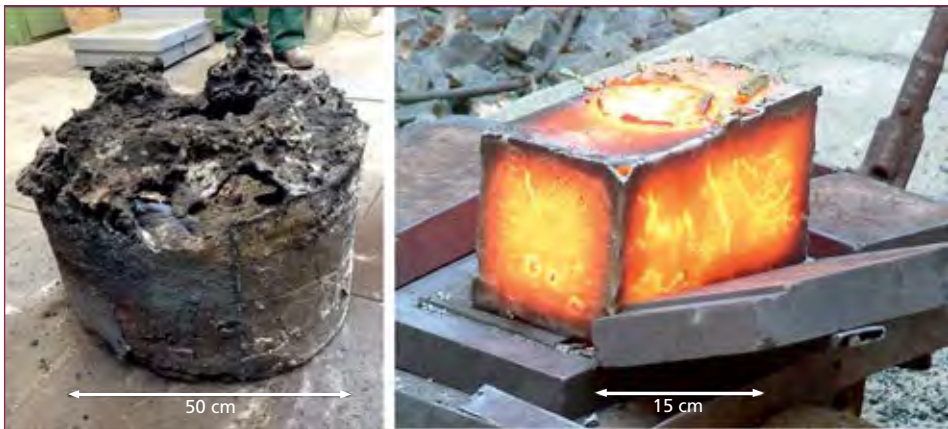


Bild 6: Mineralisches Produkt nach der Eisenreduktion von LD-Schlacke; das linke Bild zeigt einen vollständigen im Blockschmelzverfahren erhaltenen Schmelzblock; der sich über der Schmelze aufgebaute erstarrte Schaum ist hier gut zu erkennen; der rechts gezeigte, im Inneren noch schmelzflüssige Abgussstein wurde durch Abguss des flüssigen mineralischen Produktes in eine Graphitform erhalten; der Stein wurde hier bereits entkernt, d.h. die Graphitformteile wurden entfernt

Bei beiden Betriebsweisen wurde eine kreisförmige Zustellung aus Graphit verwendet, die aus Boden und zwei Halbschalen für die Seitenteile bestand. Der Durchmesser des Schmelzbades wurde durch die Zustellung auf 50 cm beschränkt, die maximale Füllhöhe betrug 20 cm. Zwischen Ofenrand und Zustellung wurde eine Hinterschüttung aus Tonerde eingesetzt. Dadurch konnten die Wärmeverluste der Schmelze minimiert werden.

Die beim Prozess entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte wurden abgesaugt und in einem Schlauchfilter von festen Verbindungen – Kondensate/Sublimate und/oder Verstaubung – gereinigt. Der Staubfilter wurde in regelmäßigen Abständen (einmal pro Minute) mittels Luftdruck-Pulsen von anhaftendem Material (*Kondensat*) befreit, welches in einem Sammelbehälter aufgefangen wurde.

### 3. Ergebnisse

Um das in der LD-Schlacke mineralisch gebundene  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  als metallisches Eisen zu separieren, muss die flüssige Schmelze reduzierend behandelt werden. Im elektrischen Lichtbogenofen wirkt bereits der von den Elektroden emittierte Kohlenstoff als Reduktionsmittel. Im Bogenbetrieb, bei dem die Elektroden oberhalb der Schmelze stehen und die Energie über den elektrischen Lichtbogen übertragen wird, ist die auf die Schmelze wirkende Kohlenstoffmenge jedoch nur gering. Stärkere reduzierende Bedingungen werden dagegen erhalten, wenn der Ofen überwiegend im Widerstandsbetrieb mit nur geringen Bogenanteilen gefahren wird. Unter diesen Bedingungen gelang mit Petrolkoks als primärem Reduktionsmittel praktisch die vollständige Reduktion des mineralisch gebundenen Eisens. Dabei wurden pro kg Schlacke etwa 700 l CO-Gas freigesetzt. In Verbindung mit der durch die FeO-Abnahme bedingten Steigerung der Schmelzviskosität kam es aufgrund dieser Gasfreisetzung zu einem starken Schäumen der Schmelze. Teile des aufsteigenden Schaumes lösten sich dabei vom Schmelzbad und erstarrten noch während der Behandlung am oberen Rand der feuerfesten Zustellung. Wie spätere Analysen zeigten, waren diese Teile des Schaumes noch nicht genügend ausreduziert und enthielten noch hohe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte. Darüber hinaus wurden durch den Schaum Teile der gebildeten winzigen Metallpartikel mitgerissen und an der Luft re-oxidiert. Dadurch wurde die Effizienz der Reduktion erheblich verringert. Durch Einblasen von Argon über eine Hohlelektrode gelang es, diese Verzunderung größtenteils zu unterdrücken. Grund ist eine Absenkung des  $\text{O}_2$ -Partialdrucks vor allem in Nähe der Schmelzbadoberfläche durch das Argon.

Die Verwendung von Si als Reduktionsmittel (als FeSi) ändert das Schäumen und die dadurch auftretenden Schwierigkeiten kaum, da das hierbei gemäß Gleichung 5 überwiegend gebildete  $\text{SiO}$  ebenfalls gasförmig ist:



Die Bildung von  $\text{SiO}_2$ , das in der mineralischen Schmelze verbleiben und damit die Endzusammensetzung der Mineralfraktion beeinflussen würde, findet bei den im Ofen herrschenden Temperaturen nur untergeordnet statt. Ursache dafür ist die bei hohen Temperaturen stattfindende Konproportionierung von Si und  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{SiO}$ .

Starke Reduktionsmittel wie Al, Mg und Ca sind weniger selektiv und die Wahrscheinlichkeit, dass auch andere Komponenten der Schlacke, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ , reduziert werden ist erhöht. Sie bilden dagegen keine gasförmigen Reaktionsprodukte, sondern verbleiben in oxidischer Form in der mineralischen Phase. Zum Schlackeschäumen kann es daher nur durch Eintrag von Kohlenstoff aus den Elektroden oder aus der Zustellung kommen. Da diese Einträge im Vergleich zum primär eingesetzten Reduktionsmittel verhältnismäßig gering ausfallen, wird hier insgesamt eine weit geringere Schaumbildung beobachtet. Im Vergleich zur Reduktion mit Koks oder überwiegend auch mit Si wird allerdings die Zusammensetzung der Mineralphase erheblich beeinflusst. So erhöht sich für LD-1 der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt bei ausschließlicher Verwendung von Al als Reduktionsmittel von 1,6 Masse-% auf fast 20 Masse-%. Bei Verwendung von Ca würde sich das Verhältnis von  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  von 2,8 wie im Portlandzement auf 4,6 verschieben (ebenfalls LD-1). Wenn

auch theoretisch eine Kombination verschiedener Reduktionmittel denkbar ist, um z.B. parallel zur Reduktion auch die Mineralphase zu konditionieren, so ist der dadurch verursachte logistische Aufwand doch unverhältnismäßig hoch. Darüber hinaus ist die Verwendung von Al, Mg und Ca mit wesentlich höheren Kosten verbunden.

Wie bereits erwähnt führt der mit fortschreitender Reduktion abnehmende Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zum Anstieg der Viskosität der mineralischen Schmelze. Zusätzlich zur verstärkten und höheren Schaumbildung wird durch die zähere Schmelze auch die Verteilung des noch unverbrauchten Reduktionsmittels sowie die Separation der gebildeten metallischen Eisenpartikel negativ beeinflusst. Darüber hinaus wird die Schmelze schlecht handhabbar und verliert ihre gute Gießfähigkeit. Auf Flussmittel wie Fluorit wurde im Hinblick auf die Verwertung der mineralischen Fraktion bewusst verzichtet. Daher wurde der Energieeintrag erhöht und damit auch die Schmelzbadtemperatur auf etwa 1.800 °C angehoben. Dies führt zwar wieder zu einer ausreichend flüssigen Schmelze, jedoch kann bei dieser Temperatur bereits die Reduktion des  $\text{SiO}_2$  zum SiO mit Petrolkoks stattfinden. Obwohl das chemische Gleichgewicht der Reaktion bei 1.800 °C noch immer auf Seiten des  $\text{SiO}_2$  liegt, muss daher mit einer merklichen SiO-Bildung – erkennbar an weißen Beschlägen im Ofenraum – gerechnet werden. In Tabelle 2 sind die wesentlichen Komponenten des mineralischen Produktes nach Reduktion der Eisenoxide wiedergegeben. Das CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis hat sich von 2,8 im Ausgangsmaterial auf 3 erhöht, das Produkt enthält also nun im Vergleich zum Kalk weniger SiO<sub>2</sub> als vor der Behandlung im Lichtbogenofen. Diese Erhöhung ist zwar nur gering und wirkt sich praktisch nicht aus, sie zeigt jedoch deutlich, dass bei einer Behandlungstemperatur von 1.800 °C die Reduktion des SiO<sub>2</sub> als Konkurrenzreaktion zur Eisenreduktion bereits einsetzt. Wird die Schlacke vollkommen ausreduziert, ist mit einer erheblichen Zunahme der SiO-Bildung zu rechnen. Restgehalte an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im mineralischen Produkt von 2 bis 3 % haben sich daher als zweckmäßig erwiesen.

Tabelle 2: Zusammensetzung des mineralischen Produktes nach der Behandlung von LD-1 im Lichtbogenofen, Auszug

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
	Masse-%									
Produkt	20,6	61,9	2,6	2,7	2,1	2,8	0,5	1,0	1,0	0,5

Ein weiterer Nachteil der hohen Behandlungstemperatur besteht in der deutlich verringerten Lebenszeit herkömmlicher keramischer feuerfester Zustellungen. Sie werden zunehmend von der schmelzflüssigen Mineralphase angegriffen. Dabei gehen Bestandteile der Zustellung in die Schmelze über. Gut bewährt haben sich dagegen Zustellungen aus Graphit, der selbst bei höheren Temperaturen noch eine gute Beständigkeit aufweist. Gegenüber der mineralischen Fraktion verhält er sich weitestgehend inert, jedoch kann es zum unkontrollierten Eintrag reduzierend wirkenden Kohlenstoffes kommen, wodurch vor allem die Beherrschung des Schlackeschäumens erschwert wird.

Die im Eisen-reduzierten mineralischen Produkt vorliegenden Stoffmengenverhältnisse lassen bei normaler oder gar langsamer Abkühlung einen Zerfall des Gefüges erwarten. Wie oben beschrieben ist der Grund die untere Stabilitätsgrenze des Tricalciumsilicates bei 1.250 °C.

Durch Einbau von in der Schlacke vorkommenden Fremdionen – wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  – wird das Tricalciumsilicat allerdings stabilisiert, so dass es selbst bei langsamer Abkühlung erhalten bleibt. So wurde aus LD-1 sowohl bei der langsamen Abkühlung von Blockschmelzen im Lichtbogenofen als auch bei Schlackeabgüssen, die stark verzögert (bis zu 7 Tage) abgekühlt wurden, ein makrokristallines Produkt mit cm-großen plattigen Alitkristallen erhalten (Bild 7), das keinerlei Neigung zum Zerfall zeigte.

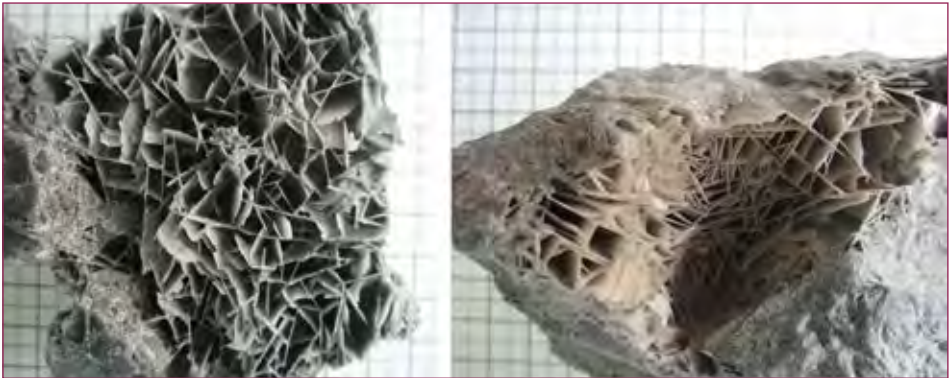


Bild 7: Alitkristalle im mineralischen Produkt nach Reduktion der Eisenoxide, links nach langsamer Abkühlung als Block im Lichtbogenofen, rechts nach Abguss und stark verzögerter Abkühlung über 7 Tage. Das Gitternetz im Hintergrund hat eine Kantenlänge von 5 mm

Die Phasenanalyse ergab für das mineralische Produkt aus LD-1 einen Alitgehalt von  $> 60\%$ . Weitere mineralogische Bestandteile waren Belit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), Tricalciumaluminat ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) und Brownmillerit ( $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ ). In Bild 8 ist das Ergebnis der Phasenanalyse für die mineralische Fraktion nach der reduzierenden Schmelzbehandlung von LD-1 im Vergleich zum Ausgangsmaterial bei langsamer Abkühlung im

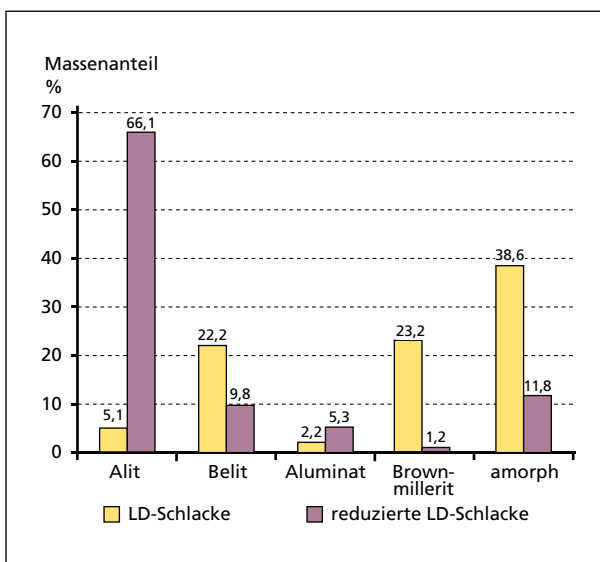


Bild 8:

Phasenbestand für originale LD-Schlacke (LD-1) und das mineralische Produkt nach der Eisenreduktion im Vergleich

Lichtbogenofen dargestellt. Der Gehalt an dem eisenhaltigen Mineral Brownmillerit ist infolge der Reduktion der Eisenoxide stark zurückgegangen. Auch der Gehalt an Belit hat sich verringert, da das meiste  $\text{SiO}_2$  mit dem nun ausreichend verfügbaren CaO Alit gebildet hat. Dessen Gehalt hat sich mehr als verzehnfacht. Ebenfalls angestiegen ist Calciumaluminat. Gegenüber der originalen LD-Schlacke weist das Produkt eine deutlich höhere Kristallinität auf, was am erheblichen Rückgang der röntgenamorphen Anteile erkennbar ist.

Für die Produkte aus LD-2 und besonders aus LD-3 war der Alitgehalt entsprechend des ungünstigeren  $\text{CaO/SiO}_2$ -Verhältnisses in diesen beiden Schlacken etwas geringer, aber immer noch die mineralogische Hauptphase. Zusätzlich zu Belit, Aluminat und Brownmillerit wurde in beiden Produkten auch Freikalk nachgewiesen.

Unter dem Elektronenmikroskop (Bild 9) erscheinen die Alitkristalle ohne den sonst typischen Zerfallssaum aus Belit und Freikalk, was für eine hohe Stabilisierung des Alits spricht. Sie sind scharf zu den sie umgebenden Mineralphasen Belit und Calciumaluminat abgegrenzt. Freikalk (in Bild 9 nicht abgebildet) tritt selten in Form kleiner Nester auf. Gelegentlich sind noch metallische Einschlüsse enthalten.

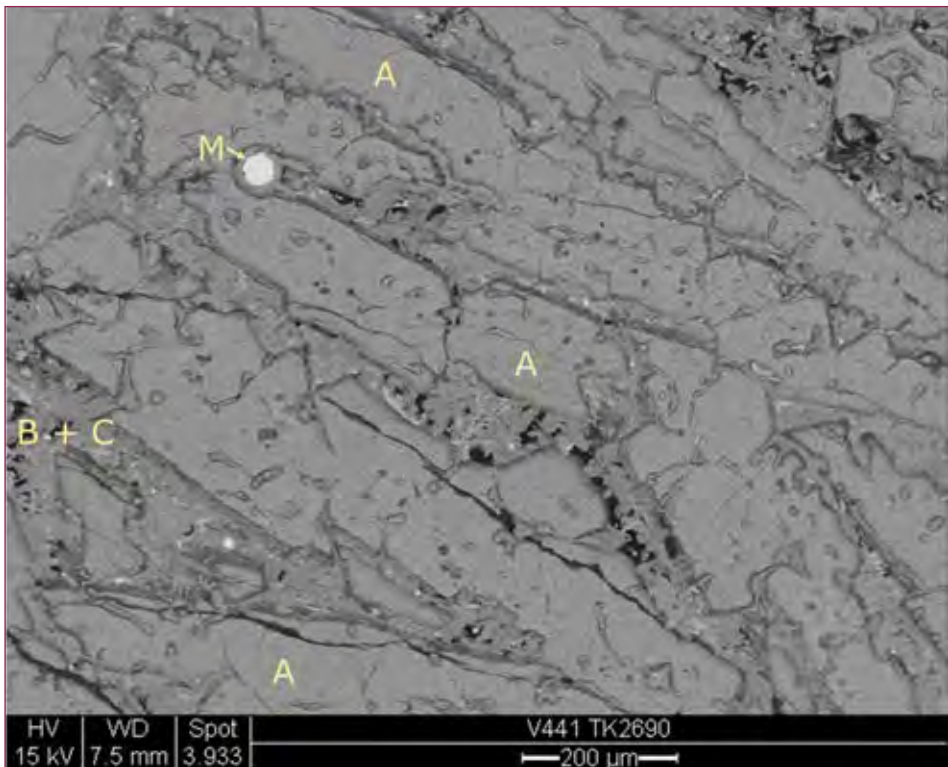


Bild 9: Rückstreuelektronenbild des mineralischen Produktes nach der reduzierenden Behandlung im elektrischen Lichtbogenofen; A - Alit, B + C - Belit und Calciumaluminat, M - Metallphase

Anders als originale LD-Schlacken weist der Mineralphasenbestand im mineralischen Produkt der reduzierenden Schmelzbehandlung sowohl qualitativ als auch quantitativ große Ähnlichkeit mit dem von Zementklinker auf. Bautechnische Untersuchungen ergaben eine hohe hydraulische Reaktivität. Bei Druckfestigkeitsprüfungen wurden nach 28 Tagen gleiche bzw. sogar leicht bessere Werte als mit einem Referenzzement erreicht [13].

### 4. Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen zeigen, dass durch die Reduktion des mineralisch gebundenen Eisens LD-Schlacke zu einem hochwertigen Material aufgewertet werden kann, das mineralogisch und bautechnisch große Ähnlichkeit mit Portlandzement aufweist [14]. Durch eine entsprechende Verwendung als Zement könnten daher erhebliche  $\text{CO}_2$ -Mengen eingespart werden, die bei der konventionellen Herstellung von Zementklinker aus Primärrohstoffen frei werden.

Die beim Erstarren der behandelten Schlacke gebildeten hydraulisch aktiven und metastabilen Phasen, insbesondere die wichtigste Klinkerphase Alit, werden durch in den Schlacken vorkommende Nebenkomponenten ausreichend stabilisiert, um selbst bei langsamen Abkühlbedingungen keinerlei Neigung zum Zerfall zu zeigen. Maximale Alitausbeuten werden aus Schlacken erhalten, in denen das optimale  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 3 : 1 vorliegt. Bei Schlacken mit davon abweichenden Verhältnissen ist gegebenenfalls eine Konditionierung der schmelzflüssigen Schlacke, z.B. durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$ , empfehlenswert.

Für eine ökonomisch vertretbare Behandlung muss die Eisenreduktion unmittelbar nach dem Konverterabguss noch in der flüssigen Schlacke, z.B. in einer nachgeschalteten Pfanne, erfolgen, um ein energieintensives erneutes Aufschmelzen bereits erstarrter Schlacke zu vermeiden. In der betrieblichen Praxis dürfte bereits diese Bedingung die meisten Stahlwerke vor große logistische Herausforderungen stellen. Das Schäumen der Schlacke bei Verwendung von Koks als Reduktionmittel sowie die für eine ausreichende Viskosität erforderliche höhere Behandlungstemperatur sind weitere Aspekte, die eine industrielle Umsetzung erschweren. Interessant könnte ein entsprechendes Verfahren dagegen werden, wenn sich die rechtlichen Rahmenbedingungen für die Verwertung von LD-Schlacke weiter verschärfen. Dadurch könnten sie von einem Nebenprodukt zu einem Abfallstoff degradiert werden, der deponiert werden muss. Bei signifikant steigenden Deponiekosten stellt die hier beschriebene thermochemische Nachbehandlung eine sinnvolle Option dar, die erzeugten Schlacken erneut einer – zugleich höherwertigen – Verwertung zuzuführen und sie somit weiterhin als Nebenprodukt der Stahlherstellung zu betrachten. Mittelfristig sollten daher entsprechende Möglichkeiten in Betracht gezogen werden.

## 5. Literatur

- [1] Adamczyk, B.; Brenneis, R.; Kühn, M.; Mudersbach, D.: Verwertung von Edelstahlschlacken – Gewinnung von Chrom aus Schlacken als Rohstoffbasis. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 1. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 143-160
- [2] Adamczyk, B.; Feldmann, I.; Bessau, M.; Brenneis, R.; Kühn, M.; Mudersbach, D.: Rückgewinnung von Chrom aus Edelstahlschlacken im elektrischen Lichtbogenofen. Chemie Ingenieur Technik. 2009, Bd. 81, 4, S. 479-488
- [3] Adamczyk, B.; Brenneis, R.; Adam, C.; Mudersbach, D.: Recovery of Chromium from AOD-Converter Slags. steel research int. 2010, Bd. 81, 12, S. 1078-1083
- [4] Dohlen, M.: Verwendung von LD-Schlacke im Wege- und Flächenbau. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 3 – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2016, S. 323-339
- [5] Faulstich, M.; Freudenberg, A.; Köcher, P.; Kley, G.: RedMelt-Verfahren zur Wertstoffrückgewinnung aus Rückständen der Abfallverbrennung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.). Rückstände aus der Müllverbrennung. Berlin: EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, 1992
- [6] Lungwitz, G.; Weber, W.; P. Kuhlow.: Modernisierung eines kleintechnischen Lichtbogenofens. elektrowärme international. 2015, Bd. 4, S. 71-76
- [7] Mahoutian, M.; Shao, Y.; Mucci, A.; Fournier, B.: Carbonation and hydration behavior of EAF and BOF steel slag binders. Materials and Structures. 2015, Bd. 48, S. 3075-3085
- [8] Merkel, Th.: Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken 2016. Report des FeHS-Institutes. 2017, Bd. 24, 1, S. 15
- [9] Roine, A. (Outotec Research Oy): HSC 6.12. [Software] Pori/Finland : Outotec Research Oy
- [10] Srinivasa Reddy, A.; Pradhan, R.K.; Chandra, S.: Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder. Int. J. Miner. Process. 2006, Bd. 79, S. 98-105
- [11] Waligora, J.; Bulteel, D.; Degrugilliers, P.; Damidot, D.; Potdevin, J. L.; Measson, M.: Chemical and mineralogical characterisation of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach. Materials characterization. 2010, Bd. 61, S. 39-48
- [12] Wolter, A.: Zur Bildung und Stabilität von Tricalciumsilikat und Aliten. Opladen : Westdeutscher Verlag GmbH, 1982. ISBN 3-531-03092-2
- [13] Wulfert, H.; Keyssner, M.; Ludwig, H.M.; Adamczyk, B.; Schiffers, A.: Metallgewinnung und Umwandlung von LD-Schlacke in hochreaktive Zementkomponenten. Zement Kalk Gips. 2013, Bd. 9, S. 34-40
- [14] Wulfert, H.; Keyssner, M.; Ludwig, H. M.; Adamczyk, B.; Schiffers, A.: Hochreaktive Zementkomponenten aus Stahlwerksschlacken verbessern Ökologie und Ökonomie. stahl und eisen. 2013, Bd. 133, 12, S. 45-50
- [15] Zhao, Q.; Freyburg, E.; Stark, J.: Characterization of the microstructure and mineral phases of German iron and steel slags. Cement, lime, gypsum. 2009, Bd. 62, 4, S. 87-94

### Ansprechpartner



**Dr. rer. nat. Burkart Adamczyk**

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Thermochemische Reststoffbehandlung

und Wertstoffrückgewinnung

Richard-Willstätter-Straße 11

12489 Berlin (D)

Telefon: 0049-(0)30-81045677

E-Mail: burkart.adamczyk@bam.de

# Schlacken aus der Metallurgie



**Schlacken aus der Metallurgie, Band 1  
– Rohstoffpotential und Recycling –**  
2011 (ISBN: 978-3-935317-71-9)

Hrsg.: Karl J. Thomé-Kozmiensky, Andrea Verstejl  
Preis: **15,00 EUR**

**Schlacken aus der Metallurgie, Band 2  
– Ressourceneffizienz und Stand der Technik –**  
2012 (ISBN: 978-3-935317-86-3)

Hrsg.: Michael Heußen, Heribert Motz  
Preis: **15,00 EUR**

## Paketpreis

Schlacken  
aus der Metallurgie,  
Band 1 bis 3

**37,00 EUR**  
statt 54,00 EUR

**Schlacken aus der Metallurgie, Band 3  
– Chancen für Wirtschaft und Umwelt –**  
2014 (ISBN: 978-3-944310-17-6)

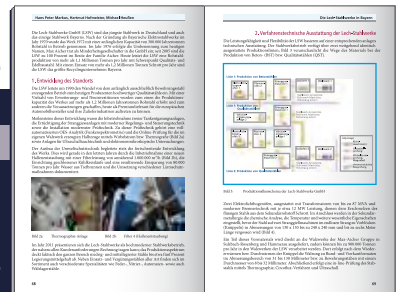
Hrsg.: Michael Heußen, Heribert Motz  
Preis: **24,00 EUR**

Bestellen Sie direkt beim TK Verlag oder unter [www.vivis.de](http://www.vivis.de)

TK Verlag GmbH

**vivis**

Dorfstraße 51  
D-16816 Nietwerder-Neuruppin  
Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10  
E-Mail: [tkverlag@vivis.de](mailto:tkverlag@vivis.de)





Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,  
Bernd Friedrich, Thomas Pretz, Peter Quicker, Dieter Georg Senk, Hermann Wotruba (Hrsg.):

**Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 5**  
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN 978-3-944310-41-1 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel  
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2018

Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm,  
Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.

Erfassung und Layout: Claudia Naumann-Deppe, Janin Burbott-Seidel, Sandra Peters,  
Ginette Teske, Roland Richter, Cordula Müller, Gabi Spiegel

Druck: Universal Medien GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.