

Development of New Products from BOF-Slag

David Algermissen

New regulations in Germany and Austria endanger marketability of steelmaking slags from EAF or BOF in traditional ways like road construction. Due to this, new applications must be found to prevent a landfilling of the slag and keep the high status of circular economy. By changing the chemical composition of the slag and performing another cooling from liquid state, a new product for cement industry was developed. Disadvantages like a high viscosity and troubles in handling in operational practice can be prevented by this process, due to decreasing of basicity. An advantage is the recovery of hot metal from this reduction process, so no metal is lost. Together with steel producer voestalpine and other partners, a research project started in 2015, funded by Austrian FFG, to investigate different possibilities by treating a BOF slag to find new applications and to recover the metal.

Praxisnahe Entwicklung neuer Produkte aus LD-Schlacke

David Algermissen

1.	Interne Nutzung	300
2.	Alternative Anwendungen	301
2.1.	Herstellung eines klinkerähnlichen Materials aus LD-Schlacke.....	302
2.1.1.	Versuchsdurchführung im Labor	302
2.1.2.	Auswertung der Laborversuche	302
2.2.	Herstellung eines hüttensandähnlichen Materials aus LD-Schlacke ...	304
2.2.1.	Versuchsdurchführung im Labor	304
2.2.2.	Auswertung der Laborversuche	305
2.3.	Das Reduktionsmetall	307
3.	Zusammenfassung und Ausblick	308
4.	Quellen	309

Zur Stahlerzeugung haben sich im Laufe der Zeit zwei Prozessrouten etabliert, welche 99,6 Prozent der weltweiten Rohstahlerzeugung umfassen [20]. Etwa 25 Prozent werden weltweit über die Elektrostahlroute produziert, welche mit bis zu 100 Prozent Schrotteinsatz arbeitet. Dem gegenüber beginnt die Hochofen-Konverter-Route mit dem Einsatz von Eisenerz und Koks. Das im Hochofen erzeugte Roheisen wird im Konverter durch Aufblasen von Sauerstoff gefrischt, um Kohlenstoff- und Phosphorgehalte zu reduzieren sowie andere unerwünschte Begleitelemente aus der Stahlschmelze zu entfernen, welche über den Einsatz von Kühlschrott mit eingetragen werden.

Durch Zugabe von Schlackenbildnern wird eine Schlacke erzeugt, welche im Konverter die Aufnahme dieser Begleitelemente ermöglicht sowie weitere metallurgische Aufgaben übernimmt. Im Anschluss wird die LD-Schlacke (LDS) aus dem Prozess ausgeschleust und mittels Schlackenkübel zum Schlackenbeet außerhalb des Stahlwerks transportiert. Dort erstarrt sie üblicherweise zu einem kristallinen, künstlichen Gestein, mineralogisch mit Vulkaniten vergleichbar [6].

Durch die anschließenden Schritte Ausbaggern aus dem Schlackenbeet, Brechen, Magnetseparation und Klassieren werden Produkte erzeugt, welche z.B. in den Bereichen Straßenbau, Düngemittel oder auch im internen metallurgischen Kreislauf des Stahlwerks Anwendung finden. Die Nutzungsmöglichkeiten der elf Millionen Tonnen Konverterschlacken in Europa sind regional sehr unterschiedlich, da diese von den jeweiligen Gesetzgebungen sowie den lokalen Märkten abhängen [8].

Zur Sicherstellung einer ressourcenschonenden und umweltfreundlichen Nutzung der LD-Schlacke, begann Mitte 2015, koordiniert durch die österreichische K1-MET GmbH, das Forschungsprojekt 1.3 Stahlwerksschlacke und Produktentwicklung, welches mit vielen wissenschaftlichen und industriellen Partnern sich dem Themengebiet LD-Schlacke widmet. Gefördert wird dies über das Programm COMET der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG).

1. Interne Nutzung

Nach der Aufbereitung und magnetischer Separation der LD-Schlacke gemäß dem Stand der Technik, verbleibt das nicht separierte Eisen überwiegend in oxidischer Form gebunden in der Schlacke mit einem Mengenanteil von 20 bis 30 Ma.-% Fe_2O_3 [9]. Es ist das Bestreben auch dieses oxidische Eisen zurückzugewinnen, wozu ein reduzierender Prozess, wie beispielsweise das Hochofenverfahren, notwendig ist. Größeren Korngrößen können dabei direkt über den Möller im Hochofen rezykliert werden, während die feineren Fraktionen zunächst über die Sinterlage verarbeitet werden müssen, da diese sonst den Ofengang beeinträchtigen. Diese Nutzung als interner Kreislaufstoff wird von den Stahlwerken präferiert, da hier weitestgehend unabhängig vom Markt und gesetzlichen Einbaurichtlinien agiert werden kann. Allerdings wird der Einsatz durch technische Randbedingungen, im Wesentlichen durch den in der Schlacke enthaltenen Phosphor, limitiert. Dieser wird durch den Oxidationsprozess im LD-Konverter in die Schlacke überführt, um so einen phosphorarmen Rohstahl mit geringem Versprödungspotential herzustellen. Bei einer zu hohen Recyclingrate würde im Prozesskreislauf Hochofen-Konverter-Konverterschlacke-Hochofen über die Zeit eine Aufkonzentration erfolgen, die durch entsprechende metallurgische Maßnahmen kompensiert werden müsste. Das Ziel ist somit eine Abreicherung des Phosphors, um eine Erhöhung der Recyclingrate zu ermöglichen (Bild 1).

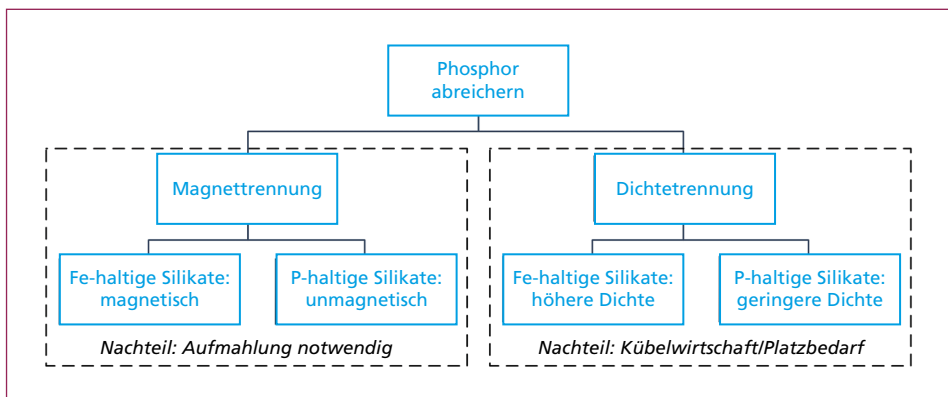


Bild 1: Möglichkeiten der Phosphorabreicherung von LD-Schlacke

Es ist bekannt, dass Phosphor maßgeblich in unmagnetischen silikatischen Phasen der Schlacke kristallisiert, während die magnetischen eisenreichen Phasen eher wenig

Phosphor enthalten [12]. Weiterhin ist bekannt, dass Mangan als Spinellbildner bei einer magnetischen Trennung mit den eisenreichen Phasen gemeinsam ausgebracht wird [13]. In Abhängigkeit von der zu produzierenden Stahlqualität wird Mangan gesondert hinzulegiert, sodass hier ein weiteres Einsparpotential besteht. Zielführend wären deshalb Maßnahmen zur magnetischen Trennung dieser Mineralphasen, unter Berücksichtigung der betriebspraktischen Randbedingungen.

Deshalb werden im Rahmen des Projekts diverse Möglichkeiten erforscht, um die magnetischen Eigenschaften zu erhöhen bzw. die Trenneffizienz zu steigern, wie beispielsweise durch die Zugabe von Olivin zum Abbau der schwach magnetischen Calcium-Ferrite. Für eine magnetische Trennung silikatischer und eisenreicher Phasen müssen jedoch im Anschluss die Schlacken auf eine Feinheit $< 100 \mu\text{m}$ heruntergemahlen werden, um eine Trennung der beschriebenen Mineralphasen zu erwirken, was jedoch zu hohen Mahlenergiekosten führt.

Als weitere Möglichkeit wird der Einfluss einer oxidierenden Behandlung untersucht. Durch Zugabe von Magnesiumoxid bis zur Sättigung und einer hohen Oxidation, erkennbar am Verhältnis Fe(II)oxid / Fe(III)oxid, wird erwartet, dass es bei etwa 1.600°C zur Bildung von Magnesioferriten kommt. Diese können dann aufgrund ihrer Magnetisierbarkeit durch eine nachgeschaltete Aufbereitungsanlage abgeschieden werden.

Eine weitere Möglichkeit stellt die langsame Erstarrung dar. Durch Segregation erhöht sich nach längerer Abkühlzeit im unteren Teil des Schlackenkübels der Eisengehalt, während im oberen Teil die kalksilikatischen phosphorhaltigen Phasen angereichert werden. Nachteilig hier ist jedoch die notwendige, aufwendige Kübelwirtschaft und Flächenkapazität, da eine Durcherstarrung mehrere Tage in Anspruch nehmen kann.

2. Alternative Anwendungen

Da die zuvor beschriebenen Verfahren jedoch entweder ein feinkörniges Material hervorbringen oder eine abgereicherte eisenärmere Gesteinskörnung, wodurch erneut eine Abhängigkeit zu immer komplexeren Regelwerken (Recyclingbaustoffverordnung in Österreich [2], Ersatzbaustoffverordnung in Deutschland [3]) und einer Marktakzeptanz besteht, werden auch Wege beschritten, um neue Anwendungsgebiete aus LD-Schlacke zu erschließen.

Eine Möglichkeit ist beispielsweise die Zumahlung konventioneller, nicht im schmelzflüssigen Zustand konditionierter LD-Schlacke in Zement. Diese Möglichkeit wird trotz der diversen technischen Nachteile gelegentlich genutzt. Maßgebliche Hemmnisse sind der erhöhte Mahlenergiebedarf, die äußerst geringe Reaktivität sowie die Gefahr von treibenden Bestandteilen wie Freikalk oder Periklas [1, 5, 10, 16].

Zielführender und nachhaltiger ist in der Regel die Konditionierung der LDS im schmelzflüssigen Zustand. Zwar weist die flüssige LDS einen hohen Energiegehalt auf, für eine erfolgreiche Behandlung steht jedoch nur ein enges Temperaturfenster zur Verfügung. Energetische Aspekte müssen daher bei einer schmelzflüssigen Konditionierung beachtet werden.

2.1. Herstellung eines klinkerähnlichen Materials aus LD-Schlacke

Die schmelzflüssige Konditionierung von LD-Schlacke hin zu einem klinkerähnlichen Material wurde bereits 1967 beschrieben [18]. Neben theoretischer Überlegungen wurden auch praktische Versuche durchgeführt, um die Bildung hydraulischer Phasen zu forcieren sowie Freikalk zu vermeiden. Eine Konditionierung in Kombination mit einer Reduktion wurde in den 1980er Jahren beschrieben und führte zu einem Material mit akzeptabler Reaktivität [14].

In den letzten Jahren wurde dieses Thema erneut aufgegriffen und zahlreiche Publikationen erschienen, welche die damaligen Versuche mit einer Pilotanlage verifizierten. Hierbei wurden jedoch zwischenzeitlich hohe notwendige Prozesstemperaturen zwischen 1.700 bis 1.800 °C genannt, welche aus ökonomischer Sicht für die Betriebspraxis aufgrund des Energiebedarfs sowie einem hohen Verschleiß des Feuerfestmaterials wohl nicht tragbar sind [11, 19, 21].

2.1.1. Versuchsdurchführung im Labor

Um die Grenzen dieses Prozesses aufzuzeigen sowie um die Versuche mit betriebsüblichen LD-Schlacken durchzuführen, wurden durch den Projektpartner voestalpine LD-Schlacken aus 10 unterschiedlichen Chargen zur Verfügung gestellt, welche homogen zu einer Teilprobe gemischt wurden.

Die Schlacke wurde in einem Graphittiegel im Tammann-Ofen des FEhS Schmelzlabors reduzierend aufgeschmolzen. Der Ofen wurde während der Versuche mit Stickstoff gespült und der Graphittiegel diente als Kohlenstoffspender für die Reduktion der LD-Schlacke. Aufgrund des sich bildenden und aufsteigenden CO-/CO₂-Gases, musste die LD-Schlacke diskontinuierlich chargiert werden, mit ausreichender Zeit zum ausreagieren zwischen den Chargiervorgängen, um ein Übersäumen zu vermeiden. Als Temperatur wurden betriebsübliche 1.650 °C eingestellt.

Im Anschluss wurde versucht die Schlacke auf eine ungekühlte Metallplatte abzukippen. Die Ausreduzierung der Eisenoxide führte jedoch zu einer stark erhöhten Viskosität der Schmelze, weshalb die Schlacke bei 1.650 °C kaum flüssige Phase enthielt und aus dem Tiegel nicht vergossen werden konnte. Dies stellt auch für eine betriebliche Umsetzung ein erhebliches Hemmnis dar.

Zur Verringerung der Viskosität wurde in weiteren Versuchen zusätzlich 20 Prozent Hüttensand (HS) der voestalpine bzw. 10 Prozent Quarzsand (QS) zur Konditionierung genutzt, allerdings ohne nennenswerte Erfolge, trotz Absenkung der C/S-Basizität von 3,22 auf 1,70. Erst eine Kombination aus Konditionierung mittels Quarzsand und Erhöhung der Schmelztemperatur auf etwa 1.740 °C führte zur Möglichkeit des Vergießens und Abkühlens der Schlacke auf der Metallplatte.

2.1.2. Auswertung der Laborversuche

Die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung nach Reduktion bzw. Konditionierung sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Gehalte an oxidischem Eisen sind ein Indikator für die Viskosität, da ein hoher Reduktionsgrad zu einer hochviskosen Schlacke führt. Die Dauer der Schmelzversuche war vergleichbar.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Reduktions-/Konditionierungsversuche

Probenbezeichnung		LD-Schlacke	HSR1	HSR2	HSR3	HSR4
Mischung		Original	100 % LDS	80 % LDS + 20 % HS	90 % LDS + 10 % QS	90 % LDS + 10 % QS
Temperatur	Einheit		1.650 °C	1.650 °C	1.650 °C	1.740 °C
Aluminiumoxid	Ma.-%	1,14	1,38	4,45	1,67	1,45
Calciumoxid	Ma.-%	38,9	51,2	47,0	52,0	49,4
Chrom(III)oxid	Ma.-%	0,34	0,35	0,19	0,09	0,06
Eisen metallisch	Ma.-%	0,73	7,64	11,9	2,91	3,77
Eisen(II)oxid	Ma.-%	17,5	1,88	0,58	0,5	0,06
Eisen(III)oxid	Ma.-%	12,5	3,69	1,29	0,088	< 0,01
Magnesiumoxid	Ma.-%	7,47	8,34	7,17	8,76	9,47
Mangan(II)oxid	Ma.-%	6,76	7,51	3,99	2,82	4,37
Phosphorpentoxid	Ma.-%	1,12	1,42	0,67	0,66	0,58
Siliciumdioxid	Ma.-%	12,6	15,9	21,8	30,5	29,5
C/S		3,09	3,22	2,16	1,70	1,67

HSR: Versuchsbezeichnung; LDS: LD-Schlacke; HS: Hüttensand; QS: Quarzsand

Ebenso bildete sich in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad sowie von der Menge an Konditionierungsmittel ein Regulus am Tiegelboden (Bild 2). Aufgrund der erhöhten Viskosität sind im oberen Teil noch nicht segregierte Granalien zu erkennen. Im Verhältnis mit der verbleibenden mineralischen Fraktion und der Einwaage ergibt sich der Massenverlust des Sauerstoffs über die Gasphase, maßgeblich in Form von CO und CO₂ (Tabelle 2).

Metallurgische Nebenprodukte



Bild 2:

Aufgetrennter Tiegel (HSR 3) mit reduzierter Schlacke und Regulus am Tiegelboden

Tabelle 2: Mengenbilanz der Produkte nach Schmelzversuch und Verlust des Sauerstoffs über die Gasphase

Probenbezeichnung		HSR1	HSR2	HSR3	HSR4
Mischung		100 % LDS	80 % LDS + 20 % HS	90 % LDS + 10 % QS	90 % LDS + 10 % QS
Metall	Ma.-%	7,1	9,8	18,6	19,1
Mineralisch	Ma.-%	92,9	90,2	81,4	80,9
Verlust (Gasphase)	Ma.-%	11,4	11,1	9,3	10,0

HSR: Versuchsbezeichnung; LDS: LD-Schlacke; HS: Hüttensand; QS: Quarzsand

Am Beispiel der Sandzugabe kann somit gezeigt werden, dass knapp 20 Prozent an Reduktionsmetall zurückgewonnen werden können, welches aufgrund der nahezu vollständigen Reduktion einen hohen Gehalt von knapp 1,8 Ma.-Prozent an Phosphor aufweist (HSR 4).

In der mineralischen Fraktion wurden jedoch kaum hydraulisch aktive Klinkerphasen gebildet (Tabelle 3). Lediglich im Versuch HSR 1 mit reiner LD-Schlacke konnte durch den hohen Kalkanteil Tricalciumsilicat (C_3S) gebildet werden, jedoch gemeinsam mit etwa 10 Prozent Freikalk. Dieser ist in einem Klinker aufgrund seiner Volumenzunahme, bedingt durch Hydratation bei Feuchtigkeitszutritt zu $Ca(OH)_2$, unerwünscht. Im Versuch HSR 4, welcher als einziger ein Ausgießen der Schlacke mit akzeptabler Viskosität ermöglichte, ist keine hydraulische Phase zu erkennen.

Tabelle 3: Mineralphasen der Ausgangsschlacke sowie Produkte nach reduzierendem Schmelzen

Probenbezeichnung			LDS	HSR1	HSR2	HSR3	HSR4
Mischung			Original	100 % LDS	80 % LDS + 20 % HS	90 % LDS + 10 % QS	90 % LDS + 10 % QS
Larnit	Ca_2SiO_4	%	70	50	50	25	
$\gamma-C_2S$	Ca_2SiO_4	%			30		
C_3S	Ca_3SiO_5	%		30			
Bredigit	$Ca_{1,7}Mg_{0,3}O_{4i}$	%				30	35
Merwinit	$Ca_3MgSi_2O_8$	%			15	45	60
Srebrodolskit	$Ca_2Fe_2O_5$	%	10				
Wüstit	FeOx	%	15				
Magnesiowüstit	$Mg_{0,8}Fe_{0,2}$	%		10		< 5	5
Periklas	MgO	%			5	< 5	
Magnetit	Fe_3O_4	%	5				
Freikalk	$Ca_{0,835}Mn_{0,165}O$	%	< 5	10			

HSR: Versuchsbezeichnung; LDS: LD-Schlacke; HS: Hüttensand; QS: Quarzsand

2.2. Herstellung eines hüttensandähnlichen Materials aus LD-Schlacke

Da die Ergebnisse zur Reduktion von LD-Schlacke für die Herstellung eines klinkerähnlichen Materials zeigten, dass ein solcher Prozess unter betrieblichen Randbedingungen nicht durchführbar scheint und große Risiken des Einfrierens der Schlacke in einer Pfanne birgt, wurde als Alternative ein anderer Weg verfolgt. Durch Konditionierung der Schlacke mit SiO_2 -Trägern während der Reduktion kann die Viskosität verringert werden, sodass bei weiterer Erhöhung des SiO_2 Anteils die C/S-Basizität Bereiche einer Hochofenschlacke erreicht, welche zu einem glasigen Material granuliert werden kann. Ziel ist dabei die Erzeugung eines latent-hydraulischen Hüttensandes, welcher ebenfalls in der Zementindustrie Anwendung finden würde.

2.2.1. Versuchsdurchführung im Labor

Als Probe wurde erneut die Durchschnittsprobe der 10 LD-Schlacken genutzt, welche von der voestalpine zur Verfügung gestellt wurden. Als Konditionierstoff wurde



Bild 3: Wassergranulation von Schlacke im Schmelzlabor des FEhS-Instituts

Quarzsand mit einer Reinheit von 95 Ma.-Prozent SiO_2 genutzt. Der Graphittiegel diente als Kohlenstoffspender für die Reduktion. Als Temperatur wurde für alle Versuche 1.650°C eingestellt.

Nach dem Aufschmelzen und Konditionieren wurde die reduzierte Schlacke, gemeinsam mit dem mitlaufenden Reduktionsmetall, mit Wasser granuliert (Bild 3). Die eingesetzte Labor-Wassergranulation ist bereits seit vielen Jahren am FEhS-Institut erprobt und führt zu nahezu identischen zementtechnischen Eigenschaften wie bei einer industriellen Hüttensand-Granulation. Die granulierten Metallpartikel konnten nach Trocknung mittels Handmagneten gut separiert werden.

Es wurden zunächst 3 Schmelzversuche mit unterschiedlichen Quarzsandgehalten durchgeführt, um als Bandbreite eine C/S-Basizität von 0,94 bis 1,33 abzudecken und den erzeugten Glasgehalt zu prüfen. Um einen höheren Glasgehalt zu forcieren, wurde in einem vierten Versuch neben einer C/S-Basizität von 1,30 auch der Al_2O_3 -Gehalt erhöht.

2.2.2. Auswertung der Laborversuche

Die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung nach Reduktion bzw. Konditionierung sind in Tabelle 4 dargestellt. Für Hochofenschlacken ist bekannt, dass eine C/S-Basizität über 1,4 zu einer Verringerung des Glasgehaltes bei der Wassergranulation führt. Bei den reduzierten und konditionierten LD-Schlacken tritt dies bereits ab einer Basizität von 1,05 ein.

Während bei einer Hochofenschlacke mit einer Basizität von 1,33 noch eine nahezu vollständige glasige Erstarrung erzielt werden kann, betrug der Glasgehalt im Versuch HSR 10 lediglich 0,6 Vol.-Prozent.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der Reduktions-/Konditionierungsversuche sowie mikroskopisch ermittelter Glasgehalt

Probenbezeichnung		LDS	HSR 11	HSR 12	HSR 10	HSR 13
Mischung		Original	75 % LDS + 25 % QS	80 % LDS + 20 % QS	85 % LDS + 15 % QS	77 % LDS + 14 % QS + 8,8 % Al ₂ O ₃
Aluminiumoxid	Ma.-%	1,14	1,47	1,58	1,45	12,87
Calciumoxid	Ma.-%	38,9	40,9	43,2	47,1	41,5
Chrom(III)oxid	Ma.-%	0,34	0,06	0,04	0,01	0,05
Eisen gesamt	Ma.-%	23,0	0,43	0,39	0,45	0,73
Eisen metallisch	Ma.-%	0,73	< 0,01	0,23	< 0,01	0,56
Magnesiumoxid	Ma.-%	7,47	7,76	8,57	8,88	7,89
Mangan(II)oxid	Ma.-%	6,76	5,13	5,27	4,98	2,43
Phosphorpentoxid	Ma.-%	1,12	0,12	0,13	0,39	0,28
Siliciumdioxid	Ma.-%	12,6	43,5	40,7	35,4	31,9
B1: C/S		3,09	0,94	1,06	1,33	1,30
B3: (C+M)/(S+A)		3,37	1,08	1,22	1,52	1,10
Glasgehalt	Vol.-%	-	99,4	96,1	0,6	99,2

HSR: Versuchsbezeichnung; LDS: LD-Schlacke; QS: Quarzsand

Im Folgenden wurde deshalb erneut eine C/S-Basizität wie bei HSR 10 eingestellt, jedoch zusätzlich als Glasbildner Tonerde zugegeben, sodass sich die erweiterte Basizität B3 von 1,52 auf 1,10 verringert. So konnte ein Glasgehalt von über 99 Prozent erreicht werden. Die Bedeutung des Glasgehalts wird bei den zementtechnischen Untersuchungen der Mörteldruckfestigkeiten in Bild 4 erkenntlich.

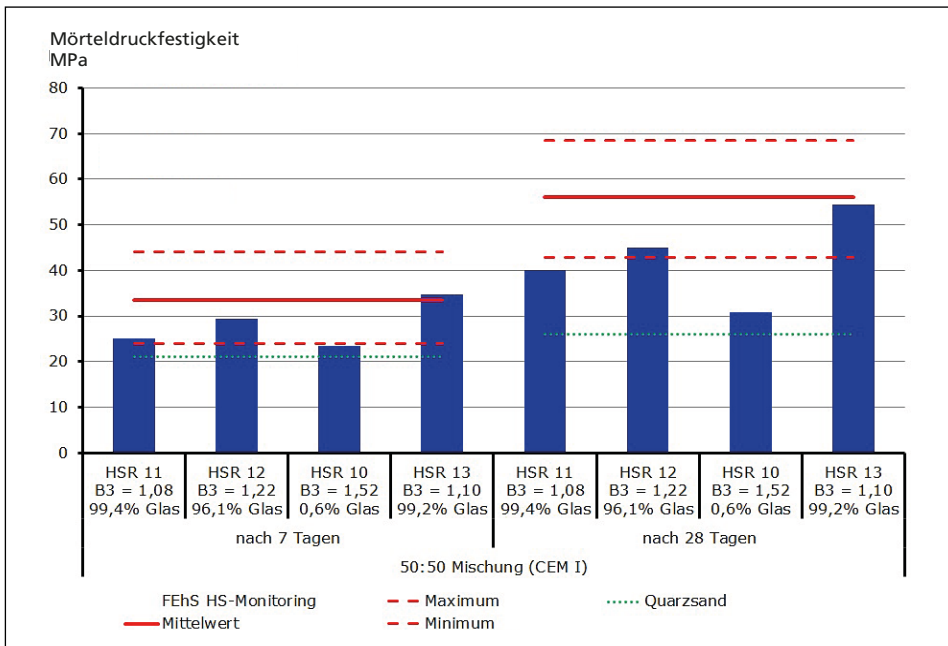


Bild 4: Mörteldruckfestigkeiten der konditionierten Schlacken in 50:50 Mischung mit CEM I sowie Orientierungswerte üblicher Hüttensande aus dem FEHS Hüttensand-Monitoring und Nullprobe (Quarzsand)

Hüttensandzemente entwickeln bekannterweise nur geringe Frühfestigkeiten, weshalb hier die 7 und 28 Tage Werte betrachtet wurden. Höhere Basizitäten führen zu höheren Druckfestigkeiten, jedoch muss dazu der Glasgehalt möglichst hoch sein. Der direkte Vergleich zwischen HSR 10 und HSR 13 macht dies besonders deutlich, da die C/S-Basizitäten vergleichbar, die Glasgehalte jedoch sehr unterschiedlich sind. Dies konnte jedoch nur erreicht werden, in dem der zugesetzte Quarzsand teilweise durch Al_2O_3 ersetzt wurde. Höhere Al_2O_3 -Gehalte wirken sich ebenfalls positiv auf die Festigkeitsentwicklung von Hüttensand aus [7]. Dies wird auch durch zahlreiche Daten Literatur bestätigt, sodass für Hüttensand auch ein Mindestglasgehalt von 2/3 in der Norm [4] gefordert wird.

Der Versuch HSR 13 führt zu vergleichbaren Druckfestigkeiten wie übliche Hüttensande der FEhS-Mitgliedswerke in Deutschland, Niederlande und Österreich.

2.3. Das Reduktionsmetall

Bei der Herstellung eines klinkerähnlichen Materials aus LDS (siehe 2.1.) wurde auch Metall ausreduziert. Berechnet auf die eingesetzte Menge LDS werden so durchschnittlich 20 Prozent an Metall zurückgewonnen, welches bei Annahme von $110 \text{ kg}_{\text{LDS}}/\text{t}_{\text{Rohstahl}}$ Schlackenrate zu $22 \text{ kg}_{\text{Reduktionsmetall}}/\text{t}_{\text{Rohstahl}}$ führt.

Die LD-Schlacke nimmt jedoch während des Konverterprozess auch die im Rohstahl unerwünschten Begleit- und Legierungselemente auf. Durch die nahezu vollständige Reduktion mit Kohlenstoffträgern im Labor werden diese Elemente wieder in die metallische Form überführt, sodass neben dem Eisen auch hohe Gehalte an Phosphor (HSR 4: 1,78 Ma.-Prozent) enthalten sind. Dieses Reduktionsmetall wieder im Prozess einzusetzen, würde zu einem unerwünschten Phosphoreintrag in erheblichem Maße führen.

Im Folgenden wurden deshalb, unabhängig von ökonomischen Aspekten, Schmelzversuche zum Frischen des Reduktionsmetalls durchgeführt. Dazu wurde ein übliches Roheisen mit Phosphor legiert, sodass es in der Zusammensetzung dem zuvor erzeugten Reduktionsmetall gleicht.

Rechnerisch wurde zur Entphosphorung ein Branntkalkbedarf von $100 \text{ kg}/\text{t}_{\text{Reduktionsmetall}}$ berechnet. In der Schlacke sollte sich ein P_2O_5 -Gehalt von über 35 Ma.-Prozent



Bild 5: Aufblasen von Sauerstoff auf phosphorangereichertes Roheisen

einstellen und eine Art neues Thomasphosphat entstehen [17]. Dieses wäre bei Zugabe von SiO_2 -Trägern, aufgrund der sich bildenden kalksilikatischen Mineralphasen, fast vollständig pflanzenverfügbar.

Durch Aufblasen von Sauerstoff wurde chemisch geheizt, mit dem Ziel den Kalk in der Schmelze aufzulösen. In den durchgeführten Laborversuchen konnte der Kalk jedoch nicht vollständig wirken, sodass weiterführende Untersuchungen im Rahmen des Forschungsprojektes durch einen Projektpartner durchgeführt wurden. Dort konnte durch eine längere Behandlungsdauer der Kalk wie theoretisch errechnet das konditionierte Roheisen entphosphorn und eine besonders phosphorreiche Schlacke hervorbringen.

Unter betriebstechnischen Aspekten würde dieses Verfahren eine Art zweiten Konverter wie die damalige Thomasbirne [17] benötigen, mit zahlreichen Vorteilen für die erzeugten Stoffe. Aufgrund wirtschaftlicher und logistischer Aspekte, insbesondere in einem bestehenden Stahlwerk, wäre dies aber nicht darstellbar.

Ein alternativer und ökonomischerer Weg wäre der Verkauf des Reduktionsmetalls an einen Industriezweig wie die Gießereiindustrie, welche je nach eingesetzten Rohstoffen die Möglichkeit besitzt, mit erhöhten Phosphorgehalten im Prozess umzugehen.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Die kalkreiche LD-Schlacke zu einem klinkerähnlichen Material zu transformieren erscheint zunächst sinnvoll, scheitert jedoch an den betriebspraktischen Gegebenheiten an zu hoher Viskosität bzw. zu hoher notwendiger Temperatur, sodass dieser Weg derzeit nur im Labor- bzw. Technikumsmaßstab denkbar ist.

Eine zusätzliche Konditionierung mit Quarzsand führt zur Transformation hin zu einem hüttensandähnlichen Material, welches aufgrund seiner niedrigen Viskosität keine Probleme beim Entleeren metallurgischer Gefäße bereitet. Bereits in ersten Tastversuchen wurden gute zementtechnische Eigenschaften erzielt, jedoch müssen hier noch die Grenzen dargestellt werden. Dazu soll bei konstanter Wassergranulation die C/S-Basizität schrittweise erhöht werden, gemeinsam mit Glasbildern wie Tonerde, um optimale zementtechnische Eigenschaften zu erreichen. Im Anschluss wird eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt, sodass alle Faktoren in die technisch-ökonomische Betrachtung mit eingehen.

Das erzeugte Reduktionsmetall weist bei vollständiger Reduktion mit Kohlenstoff hohe Gehalte an Phosphor auf. Kürzlich abgeschlossene Untersuchungen zur Elektroofenschlacke zeigen, dass eine nicht vollständige Reduktion deutliche Vorteile für die Zusammensetzung des Reduktionsmetalls hat [15]. Dies soll für die weitere Betrachtung mit aufgenommen werden, um das Metall bestenfalls im eigenen Prozess wieder einsetzen zu können oder in einem anderen Industriezweig mit einer positiven Erlössituation.

Dies könnte die Absatzproblematik aufgrund sich ändernder Regelwerke entspannen, jedoch bedarf dies neben einigen Jahren an Forschungsbedarf auch ein hohes Maß an Investitions- sowie Betriebskosten, welche einem Reduktions- und Konditionierungsprozess gegenwärtig entgegenstehen.

4. Quellen

- [1] Adolfsson, D. et al.: Cementitious phases in ladle slags. *Steel Research*, 82 (2011) 4, S. 398-403
- [2] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Recycling-Baustoffverordnung. Fassung vom 27.10.2016
- [3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit: Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technische Bauwerke. BR-Drucksache 566/17
- [4] DIN EN 197-1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement
- [5] Dongxue, L. et al.: Durability study of steel slag cement. *Cement and Concrete Research*, 27 (1997) 7, S. 983-987
- [6] Drissen, P.: Eisenhüttenschlacken - industrielle Gesteine. Report des FEhS-Instituts, 11 (2004) 1, S. 4-9
- [7] Ehrenberg, A.; Feldrappe, V.: Ein hoher Al₂O₃-Gehalt des Hüttensands und der Sulfatwiderstand von Zement. Report des FEhS-Instituts, 18 (2011) 2, S. 10-15
- [8] EUOSLAG Statistic Data
- [9] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (Hrsg.): Merkblatt über die Verwendung von Eisenhüttenschlacken im Straßenbau. Ausgabe 2013
- [10] Kollo, H.: Untersuchungen zur Frage der zementtechnologischen Eignung einer LD-Konverter-schlacke als latent-hydraulischer Zuschlagstoff. Dissertation, München (1985)
- [11] Ludwig, H. M.; Wulfert, H.: Aufbereitete Stahlwerksschlacke als reaktiver Zementhauptbestandteil. Tagungsband: 19. Internationale Baustofftagung ibausil, Weimar, 12.-15.09.2012
- [12] Magnusson, M. et al.: Removal of Phosphorous from BOF-SLAG (PSP-BOF). Abschlussbericht zum RFCS-Forschungsvorhaben RFSR-CT-2013-0032 (2017)
- [13] Pilz, K. et al.: Optimised Slag Utilisation. Abschlussbericht zum K1-MET Forschungsvorhaben P1.5 (2013)
- [14] Piret, J.; Dralantis, A.: Verwertung von LD-Schlacke und Erzeugung von Portlandzementklinker und Roheisen. *Stahl und Eisen* 104 (1984) 16, S. 42-46
- [15] Rauen, H.-J. et al.: Definierte Metalloxidreduktion aus Elektroofenschlacke – DIREKT. Abschlussbericht zum DBU-Forschungsvorhaben 33756/01-21 (2018)
- [16] Sersale, R. et al.: Characterization and potential uses of a steel slag. *Silicates Industriels*, 51 (1986) 11/12, S. 163-170
- [17] Trömel, G.: Stahlerzeugung und Thomasphosphat. Sonderdruck aus *Düngung*, (1960) 16, S. 1-4
- [18] v. Ende, H.; Grebe, K.; Jäger, W.: Die Herstellung von Zement aus Eisenhüttenschlacken. *Stahl und Eisen* (1967) 5, S. 246-255
- [19] Wimmer, G.; Wulfert, H.; Ludwig, H.-M.: A new process for production of cement clinker from converter steelmaking slags. Tagungsband: 8th European Slag Conference, Linz, 21.-23.10.2015
- [20] World Steel Association: *World Steel in Figures 2017*. worldsteel.org, 2017
- [21] Wulfert, H.; Ludwig, H. M.; Wimmer, G.: A new process for production of cement clinker from steelmaking slags. *Cement International* 15 (2017) 1, S. 46-51

Ansprechpartner



David Algermissen, M.Sc.
 FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.
 Abteilungsleiter
 Sekundärrohstoffe/Schlackenmetallurgie
 Bliersheimer Straße 62
 47229 Duisburg (D)
 Telefon: 0049-(0)2065-994512
 E-Mail: d.algermissen@fehs.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.