

Möglichkeit des Schlackeneinsatzes als Untertageversatz

Daniel M. Höllen, Robert Galler und Roland Pomberger

1.	Technische Notwendigkeit und Anforderungen	521
2.	Umweltrechtliche Aspekte des Einsatzes	522
3.	Sekundäre Versatzmaterialien	523
4.	Bergversatz und Umweltschutz.....	524
4.1.	Ressourceneffizienz und Bergversatz	524
4.2.	Abgrenzung des Umweltbegriffs gegen die Lithosphäre.....	524
4.3.	Freisetzung von Schadstoffen in die Umwelt	525
5.	Einsatz von Stahlwerksschlacken als Bergversatz.....	525
5.1.	Chrom.....	525
5.2.	Vanadium	527
6.	Zusammenfassung	528
7.	Literatur	529

Mineralische Abfälle und Nebenprodukte stellen wertvolle Sekundärrohstoffe dar, deren Verwertung bzw. Nutzung im Sinne der Ressourceneffizienz wünschenswert ist. Dafür ist entscheidend, dass diese Materialien Primärrohstoffe substituieren und somit nicht die Entledigungsabsicht im Vordergrund steht. Die Ressourceneffizienz steht teilweise jedoch in einem Spannungsverhältnis zu einem anderen Ziel des Umweltschutzes, der Verringerung von Emissionen in die Umwelt. Zur Beurteilung des Emissionspotentials von Schadstoffen in die Umwelt gelten Auslaugversuche als Stand der Technik [35]. Diese ermöglichen eine empirische Aussage über das Freisetzungspotential unter Laborbedingungen, lassen jedoch nur bedingt Schlüsse über die zugrunde liegenden Mechanismen und das Langzeitverhalten zu. Anhand des Beispiels der Stahlwerksschlacken haben wir aufgezeigt, dass die Anwendung mineralogischer Methoden und Konzepte auf diese Fragestellung vielversprechende Möglichkeiten eröffnet, die Umweltauswirkungen mineralischer Abfälle und Nebenprodukte sowie daraus erzeugter Recyclingbaustoffe zu untersuchen [20].

Das Bauwesen stellt traditionell den größten Absatzmarkt für mineralische Sekundärrohstoffe dar. Der Einsatz von Stahlwerksschlacken im Straßen- und Eisenbahnbau hat sich bewährt, sieht sich allerdings zunehmender Konkurrenz durch Primärrohstoffe

ausgesetzt. Parallel zu dieser Entwicklung hat sich jedoch ein alternatives Einsatzfeld entwickelt. Stillgelegte untertägige Bergwerke sowie Stollen und Bunker aus dem Zweiten Weltkrieg brechen zunehmend ein, was zu massiven Bergschäden an der Oberfläche führt, da sich der Verbruch unterirdischer Hohlräume sukzessive bis zur Oberfläche fortsetzt. Stand der Technik zur Prävention von Bergschäden ist die Verfüllung unterirdischer Hohlräume, der so genannte Bergversatz. Dieser dient in diesem Fall bergtechnischen Gründen, kann aber auch aus sicherheitlichen, ökologischen oder ökonomischen Anforderungen heraus erfolgen [17], z.B. um im laufenden Abbaubetrieb die Bergleute vor dem Verbruch von Stollen zu bewahren (Bild 1).

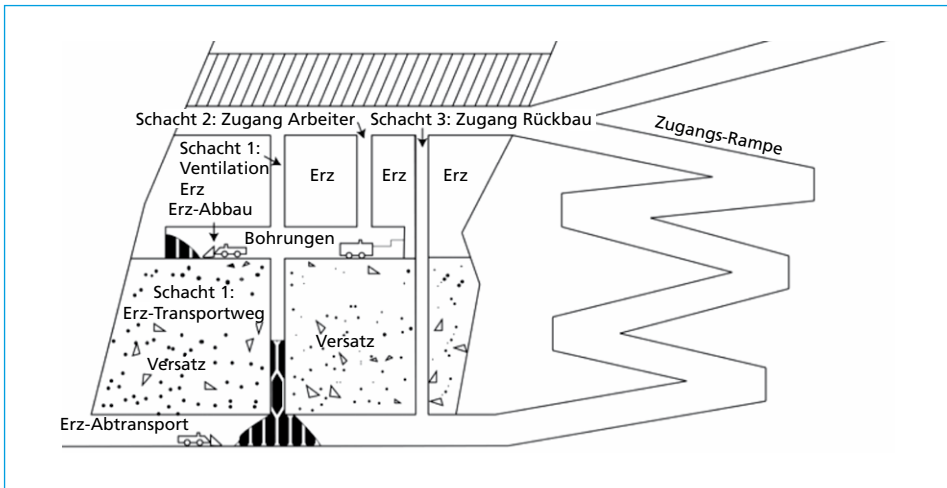


Bild 1: Schematische Darstellung des Bergversatzes

Quelle: modifiziert nach https://queensminedesign.miningexcellence.ca/images/d/d1/Cut_and_fill_schematic.png

Im aktiven Erzbergbau, wo der verwertbare Anteil am gewonnenen Material gering ist, lässt sich durch den Einsatz bergbaueigener Aufbereitungsrückstände aufgrund der mit der Aufbereitung verbundenen Volumenzunahme eine vollständige Verfüllung der Stollen erreichen. Im Altbergbau, wo aktuell kein Material für den Versatz mehr anfällt, sowie im Bergbau auf Massenrohstoffe wie Gips, Salz oder Magnesit, der durch ein sehr hohes Produkt-Masse-Ausbringen gekennzeichnet ist, aber auch im Bereich historischer Bunkeranlagen, ist diese Möglichkeit nicht gegeben. In diesen Fällen wird oft Magerbeton als Versatzprodukt eingesetzt. In diesem Fall wirken sich bei der ökologischen Bilanzierung der Rohstoffverbrauch und die damit verbundenen Emissionen (CO_2 , Staub, Lärm) bei der Rohstoffgewinnung sowie das bei der Calcinierung aus dem Rohmehl entweichende CO_2 negativ aus. Auch in ökonomischer Hinsicht stellt der Einsatz von Magerbeton keine optimale Lösung dar, wenn man berücksichtigt, dass kostengünstigere Versatzmaterialien auf der Basis von Sekundärrohstoffen zur Verfügung stehen. Dieser Kostenfaktor fällt umso schwerer ins Gewicht, wenn man berücksichtigt, dass in vielen Fällen kein Eigentümer mehr haftbar gemacht werden kann und die Allgemeinheit die Kosten tragen muss. Aus diesen Gründen suchen

Bergwerksbetreiber sowie mit der Bergbaunachsorge beauftragte Unternehmen und öffentliche Stellen nach kostengünstigeren Versatzprodukten. Die Anforderungen an diese Materialien werden in der Verfahrensrichtlinie des Bergmännischen Verbandes Österreich (BVÖ) [4] festgelegt. Versatzmaterialien aus Sekundärrohstoffen, die aus ressourcenökonomischer Sicht eigens zu diesem Zweck abgebauten Primärrohstoffen vorzuziehen sind, sofern keine bergbaueigenen Materialien in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, können diese Anforderungen unter gewissen Voraussetzungen erfüllen. In unserem Artikel im Mining Report [18], der später erneut in den Berg- und Hüttenmännischen Monatsheften erschienen ist [19] haben wir uns ausführlich mit der Frage des Einsatzes von Sekundärrohstoffen als Versatz beschäftigt. An dieser Stelle sollen diese Überlegungen stärker in einen abfallwirtschaftlichen Kontext eingebettet werden.

1. Technische Notwendigkeit und Anforderungen

Die Verfüllung unterirdischer Hohlräume ist aus geomechanischen Gründen erforderlich und dient den öffentlichen Interessen in sicherheitlicher, ökologischer, ökonomischer und bergtechnischer Hinsicht [17, 18]. Insbesondere dient Bergversatz zur Prävention von Setzungserscheinungen durch Verbruch von Stollen. So treten allein im Verantwortungsbereich der RAG AG im Ruhrgebiet jedes Jahr Bergschäden in Höhe von 300 Millionen EUR auf [22]. Zudem kann durch den Einsatz von Bergversatz die Lagerstätte besser ausgenutzt werden, da weniger Gestein zum Tragen des Gewölbes benötigt wird, wenn dieses durch Versatzmaterial ersetzt wird.

Die Anforderungen an Versatzmaterial können nicht allgemeingültig qualitativ und quantitativ definiert werden [17]. Parameter wie der E-Modul, die Kohäsion, die Tragfähigkeit und die Entwässerungseigenschaften spielen jedoch in typischen Fallbeispielen eine Rolle [17]. Die Verfahrensrichtlinie des BVÖ [4] legt zudem fest, dass die chemische Unbedenklichkeit durch Elutionsversuche des Versatzkörpers nachgewiesen werden muss [4]. Zusätzlich dienen die Gesamtgehalte als Beurteilungskriterium, wobei die *Lage, Form und Größe des Versatzkörpers* und die hydrogeologischen Rahmenbedingungen incl. der Permeabilität von Gebirge und Versatz zu berücksichtigen sind [4]. Somit können grundsätzlich material- und standortspezifische Parameter unterschieden, und erstere in hydrogeologische und hydrogeochemisch-mineralogische Parameter klassifiziert werden [28]

Aus hydrogeologischer Sicht haben solche Bergwerke Potential für den Einsatz von schlackebasierten Versatzprodukten, die sich in lithologischen Einheiten geringer Permeabilität (z.B. Tone) befinden. Wichtig ist die Abwesenheit von Klüften, über die Wasser mit dem Versatzmaterial in Kontakt kommen können. Hierfür ist es vorteilhaft, wenn das umgebende Gestein auf mechanische Beanspruchung plastisch reagiert, wie es z.B. in Ton- und Salzgesteinen der Fall ist. Ungünstig sind hingegen stark zerklüftete Gesteine wie z.B. Schiefer oder Störungsgesteine, da in diesen Wegsamkeiten für Oberflächen- und Tiefenwässer existieren.

Aus geochemisch-mineralogischer Sicht ist die Zusammensetzung der Bergwässer, die wiederum von der Mineralogie der Gesteine abhängt, von Bedeutung. Grundsätzlich ist es zudem vorteilhaft, wenn eine größtmögliche mineralogische Ähnlichkeit zwischen dem gegenständlichen Material und einem Primärgestein besteht. Der Versatzrichtlinie [4] zufolge kann nämlich bei bergbaueigenen Materialien grundsätzlich von der chemischen Eignung ausgegangen werden. Dass dies auch für synthetische Analoga der bergbaueigenen Materialien gilt, zeigt das Beispiel des Gipsbergwerks Preinsfeld, wo ein aus REA-Gips hergestelltes Versatzprodukt, Realit, eingesetzt wird [5].

Vollständige natürliche Analoga von Edelstahlschlacken gibt es zwar aufgrund des komplexen Phasenbestandes zwar nicht, jedoch kommen kontaktmetamorphe Kalksilikatgesteine als nächstähnliche natürliche Gesteine in Betracht. So wurden in Klöch, Steiermark, die Minerale Melilith, Mayenit, Periklas und Larnit gefunden [16], die auch in einer von uns untersuchten Schlacke auftreten [30]. Magnesitgesteine unterscheiden sich zwar recht deutlich in ihrer mineralogischen und chemischen Zusammensetzung von Edelstahlschlacken, bieten aber durch hohe pH-Werte Schutz vor der Freisetzung von Chrom^{gesamt} und erfordern aufgrund der drohenden Verkarstung einen stabilen Versatz. Grundsätzlich sind damit Magnesitbergwerke das naheliegendste potentielle Anwendungsfeld von Schlacken als Versatzmaterial [28].

2. Umweltrechtliche Aspekte des Einsatzes

Prinzipiell ist in den Zielen und Grundsätzen des europäischen und des daraus abgeleiteten österreichischen Abfallrechts die Ressourcenschonung und die Nachhaltigkeit festgeschrieben [18]. Die Abfallhierarchie (AWG §1) [30] als Teil der Ziele und Grundsätze legt dabei fest, dass eine Wiederverwendung von Sachen nach der Vermeidung an oberster Stelle steht. Unmittelbar danach folgt die stoffliche Verwertung von Abfällen. Der Bergversatz mit Abfällen entspricht daher den Zielen und Grundsätzen des Abfallwirtschaftsgesetzes [30]. Es handelt sich beim Bergversatz mit mineralischen Abfällen um eine Wiederverwendung oder um ein Recycling/eine stoffliche Verwertung, sofern die gesetzlichen Vorgaben eingehalten werden. Wird ein Abfall wiederverwendet, verliert diese Sache ihre Abfalleigenschaft mit dem Abschluss der Vorbereitung zur Wiederverwendung. Im Fall des Recyclings/der stofflichen Verwertung tritt ein Abfallende nicht automatisch ein, sondern durch einen Feststellungsbescheid der zuständigen Behörde oder durch den Einsatz des Materials für seinen bestimmungsgemäßen Zweck unter Einhaltung der gesetzlich vorgegebenen Voraussetzungen [30]. Im ersten Fall tritt das Abfallende mit der Bescheiderlassung ein, im zweiten Fall erst mit der Verwendung, also mit dem Einbringen in den Bergbau. Als gesetzliche Voraussetzungen gelten der übliche Einsatz des vorgesehenen Materials für den bestimmungsgemäßen Zweck, die Existenz eines Marktes, das Bestehen von Qualitätskriterien, und die zumindest gleiche Umweltbelastung der Sekundärrohstoffe zu Primärrohstoffe [18].

In Österreich wurden in einzelnen Gipsbergwerken, in denen sekundäre Versatzmaterialien eingesetzt werden, Abfallendebescheide erwirkt [5]. Die als Abfall anfallenden Materialien werden mit einem Bindemittel versetzt. Durch dieses Versetzen entsteht ein Produkt, das dann als Versatzmaterial im Bergbau eingesetzt wird [5]. Im zweiten Fall gibt es zwar kein

bescheidmäßig festgestelltes Ende der Abfalleigenschaft, bei Einhaltung der gesetzlichen Bestimmungen tritt das Abfallende jedoch mit jenem Zeitpunkt, also in jener rechtlichen Sekunde ein, in der die bestimmungsgemäße Verwendung durchgeführt wird. Der Bergversatz mit Abfällen würde in Österreich eine Beitragspflicht nach dem Altlastensanierungsgesetz [29] auslösen, die sich mit bis zu 87 EUR pro verwendeter Tonne Versatzmaterial zu Buche schlagen kann. Die Erwirkung eines Feststellungsbescheides ist daher jedenfalls zu empfehlen, die Einhaltung der gesetzlichen Bestimmungen ist unbedingt erforderlich. Da es sich beim Bergversatz aufgrund seiner technischen Notwendigkeit jedenfalls um eine Verwertung handelt, sollte spätestens mit dem Einbau ins Bergwerk das Abfallende eintreten. Somit handelt es beim Bergversatz selbst um keine Deponierung und beim Grubengebäude in dem der Versatz durchgeführt wird, keinesfalls um eine untertägige Deponie [18]. Damit kann auch die Deponieverordnung [7] nicht Grundlage einer umweltrechtlichen Bewertung des Einsatzes sekundärer Rohstoffe als Bergversatz sein.

Die Frage, ob das Abfallende mit der Erzeugung eines gebundenen Versatzmaterials oder erst mit dem Einbau ins Bergwerk eintritt, ist aus Sicht des Umweltschutzes irrelevant, da in jedem Fall die Schutzgüter Wasser, Boden und Luft nicht beeinträchtigt werden dürfen. Aus umweltrechtlicher Sicht jedoch hat der Zeitpunkt des Abfallendes wesentliche Folgen für den administrativen Aufwand und damit letztlich für die ökonomische Beurteilung des ökologisch sinnvollen Einsatzes sekundärer Rohstoffe als Versatzmaterial. Für den Umweltschutz ist es entscheidend, dass unter den im Bergwerk gegenwärtig und zukünftig herrschenden Bedingungen keine Freisetzung von Schadstoffen in einem umweltschädigenden Ausmaß erfolgt. Hier kann die deutsche Versatz-Verordnung [8] eine Hilfe sein, um die in der Versatzrichtlinie des BVÖ [4] vorgeschriebene Prüfung der chemischen Unbedenklichkeit durchzuführen, wobei aus unserer Sicht mineralogische Aspekte stärker berücksichtigt werden müssen. Während die Verfahrensrichtlinie des Bergmännischen Verbandes Österreich (BVÖ) im Hinblick auf die chemische Eignung bergbaufremder Materialien als Bergversatz keine Grenzwerte nennt, ist dies bei der deutschen Versatzverordnung [8] sehr wohl der Fall. Im Gegensatz zu einem Kommentar zur Richtlinie des BVÖ [17] kamen wir zu der Ansicht [18], dass der Vorrang der Rückgewinnung von Metallen (§3) keinen Widerspruch zur Definition von Anforderungen an das Versatzmaterial (§4) stellt und die deutsche Versatz-Verordnung daher sehr wohl eine Ergänzung der Richtlinie des BVÖ insofern darstellt, als in der Versatz-Verordnung Gesamtgehalte und Eluatkonzentrationen zur Beurteilung der chemischen Eignung genannt werden, die in der Richtlinie des BVÖ fehlen.

Aus rechtlicher Sicht sollte daher einer Bewertung von Versatzmaterialien, auch wenn das Ausgangsmaterial Abfall darstellt, als Sekundärprodukt nichts im Wege stehen, wenn die rechtlichen Voraussetzungen für ein Abfallende eingehalten werden [18].

3. Sekundäre Versatzmaterialien

Für viele Sekundärmaterialien existieren bereits Verwertungsschienen, die meist auch höherwertig sind als der Einsatz als Bergversatz. Daher kommen v.a. Rückstände thermischer Prozesse als mögliche sekundäre Versatzmaterialien in Betracht, die in der

Metallurgie (Schlacken) und in der Thermoprozesstechnik (Rückstände der Abgasreinigung, z.B. REA-Gips, sowie Rückstände der Verbrennung selbst) anfallen. Dabei stellt monomineralischer REA-Gips ein synthetisches Analogon natürlicher Gipsgesteine dar und nimmt daher eine Sonderstellung ein. Es ist einleuchtend, dass ein aus REA-Gips erzeugtes Versatzprodukt in einem Gipsbergwerk ohne Bedenken als Bergversatz eingesetzt werden kann [5]. Andere Prozessrückstände sind in der Regel durch einen komplexen Phasenbestand gekennzeichnet, der sich so in natürlichen Gesteinen nicht findet. Zu den Verbrennungsrückständen zählen die Aschen fossiler und nachwachsender Rohstoffe, z.B. Holz- bzw. Kohleaschen, die beide bereits als Versatzmaterialien eingesetzt werden [27]. Beim Einsatz metallurgischer Schlacken als Versatzmaterial muss berücksichtigt werden, dass unterschiedliche Schlackentypen existieren, von denen einige, wie z.B. bestimmte Elektroofenschlacken aus der Baustahlerzeugung, eine konstante Zusammensetzung aufweisen [2], weil sie aus der Erzeugung einer einzigen Legierung stammen, während andere, z.B. bestimmte Edelstahlschlacken, eine stark schwankende Zusammensetzung besitzen [12]. Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass die Eignung von sekundären Rohstoffen als Versatzmaterial stets im Einzelfall beurteilt werden muss. Dennoch sind gewisse Aspekte im Hinblick auf den Umweltschutz von grundsätzlicher Bedeutung und werden im Folgenden vorgestellt.

4. Bergversatz und Umweltschutz

4.1. Ressourceneffizienz und Bergversatz

In Bergwerken mit einem hohen Produkt-Masse-Ausbringen (z.B. Magnesit-, Kalk- oder Gipsbergwerke) reichen die Berge sowie die Rückstände der Aufbereitung nicht aus, um alle durch den Bergbau entstandenen Hohlräume zu verfüllen. In diesen Fällen ist es aus Gründen der Ressourceneffizienz sinnvoller, Sekundärrohstoffe als Versatzmaterial zu verwenden, als in einem Steinbruch eigens Primärmaterial zu diesem Zweck abzubauen. Der Verzicht auf den Abbau von Versatzmaterial eigens zu diesem Zweck verringert zudem die bergbaubedingten Eingriffe in das Landschaftsbild, Emissionen von Staub und Lärm durch Bohrungen und Sprengungen sowie den Einsatz von Sprengstoffen mit den damit verbundenen Rückständen im Gestein und in der Umwelt [18].

4.2. Abgrenzung des Umweltbegriffs gegen die Lithosphäre

Für eine Diskussion der Umweltauswirkungen von Sekundärrohstoffen muss der Umweltbegriff definiert werden: Unter Umwelt versteht man die Lebensumgebung von Organismen. Sie umfasst somit die Kompartimente Wasser, Boden und Luft. In der öffentlichen Diskussion wird zuweilen der Begriff *Boden* fälschlich im Sinne von *Untergrund* verwendet. Tatsächlich ist das im Bergwerk anstehende Gestein kein Boden und damit kein Bestandteil der Umwelt, da die Wechselwirkungen des Gesteins mit der Biosphäre nur marginal sind und somit keine signifikante Akkumulation organischer Substanz stattfindet, was die Bodendefinition nach ÖNORM L1050 ist. Bergversatz befindet sich somit außerhalb der Umwelt.

4.3. Freisetzung von Schadstoffen in die Umwelt

Dennoch kann es zu einer Freisetzung von Schadstoffen aus Bergversatzmaterial in die Umwelt auf indirektem Wege über das Grubenwasser kommen, so dass für den Einsatz schadstoffbelasteter Versatzmaterialien solche Gesteinsformationen geeigneter erscheinen, in denen der Wasserzutritt gering ist [18]. Dies ist insbesondere in folgenden Umgebungen der Fall:

- Geologische Formationen, die nachweislich über geologische Zeiträume hinweg weitestgehend trocken gewesen sein müssen, z.B. Salzstöcke ohne Subrosionserscheinungen;
- Tektonische Einheiten, die über geologische Zeiträume hinweg nur wenig Deformation erfahren haben und daher kaum zerklüftet sind, z.B. Kratone;
- Lithologien, die auf mechanische Beanspruchung plastisch reagieren, z.B. Tone und Salze.

Anhaltspunkte für Gefahren eines Wassereintruchs sind hingegen:

- Lösungserscheinungen, z.B. Verkarstung;
- Tektonisch aktive Bereiche, z.B. Subduktionszonen, Transformstörungen, Kollisionzonen;
- Starke Klüftung des Gesteins;
- Lithologien, die auf mechanische Beanspruchung spröde reagieren, z.B. Schiefer.

5. Einsatz von Stahlwerksschlacken als Bergversatz

Stahlwerksschlacken sind aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften ihrer großen Produktionsmenge und ihrer geringen Löslichkeit qualitativ hochwertige Baustoffe [23] und damit auch potentielle Versatzmaterialien. Dennoch wird die Freisetzung der Legierungselemente Chrom, Vanadium und Molybdän sowie von Fluor aus Schlacken in Österreich kontrovers diskutiert [32] obwohl umfassende Studien gezeigt haben, dass die Freisetzung dieser Elemente selbst aus den als besonders kritisch geltenden Edelstahlschlacken gering ist [12]. Im Folgenden soll auf die beiden Elemente Chrom und Vanadium genauer eingegangen werden.

5.1. Chrom

Chrom ist in Stahlwerksschlacken in der Regel in Form von Spinellen gebunden [33], wobei in einer eigenen Studie auch eine Einbindung in Brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$) festgestellt wurde. Spinelle sind Mineralphasen mit der allgemeinen Formel AB_2O_4 , die im kubischen Kristallsystem kristallisieren. Es existieren zwei bedeutsame Chrom-Spinelle: Chromit, $\text{FeCr(III)}_2\text{O}_4$, und Magnesiochromit, $\text{MgCr(III)}_2\text{O}_4$. In einer eigenen Studie wurde in einer Edelstahlschlacke zudem Calciochromit, $\text{CaCr(III)}_2\text{O}_4$, gefunden. Die Löslichkeit von Chromit ist unter den meisten geologischen Bedingungen sehr

gering [3]. Nur H_2O_2 und Mn(III)- und Mn(IV)-Verbindungen können signifikante Mengen an Chromit lösen und das freiwerdende Cr(III) in wässriger Lösung zu Cr(VI) oxidieren [25]. Derartig extreme Bedingungen können z.B. in Hydroxidschlämmen auftreten, wenn Prozesswässer der Edelstahlverarbeitung einer Nitritelimination mittels H_2O_2 unterzogen wurden [6], aber kaum beim Einsatz von Stahlwerksschlacken im Bergbau. Diesem Aspekt ist es zu verdanken, dass in einer vergleichenden Studie an einer Vielzahl von Edelstahlschlacken die Konzentration an Cr(VI) im Eluat stets $\leq 0,01$ mg/L bzw. $\leq 0,1$ mg/kg Trockensubstanz betrug [12].

Diese geringe Löslichkeit ist darauf zurückzuführen, dass sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer Stahlwerksschlacke, wie es durch Elutionsversuche mit destilliertem Wasser simuliert wird, ein pH-Wert von rund 12 einstellt [33]. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Stahlwerksschlacken oft beachtliche Gehalte an Calcio-Olivin oder Larnit (γ - bzw. β - Ca_2SiO_4) enthalten [12] bei dessen Auflösung Hydroxidionen freiwerden, so dass der pH-Wert steigt [24].



Die Löslichkeit von Chromit nimmt im alkalischen Bereich mit sinkendem pH-Wert zu [13] und Grubenwässer besitzen in der Regel einen pH-Wert < 12 . Daher ist die zeitliche Abfolge, in welcher die Prozesse der Auslaugung von Chrom durch das Grubenwasser einerseits und die Erhöhung seines pH-Wertes durch die Reaktion mit Ca_2SiO_4 andererseits ablaufen, von zentraler Bedeutung. Die Freisetzung von Chrom wird dann stärker gehemmt, wenn sich der pH-Wert schneller in den hoch alkalischen Bereich bewegt als sich das Chrom aus den Spinellen, in denen es gebunden ist, herauslöst. Wenn das Grubenwasser über einen langen Zeitraum hinweg im Versatzmaterial steht und mit diesem wechselwirkt, wird sich ein hoch alkalischer pH-Wert einstellen, so dass Chrom, selbst wenn es sich teilweise bei Beginn des Kontaktes gelöst haben sollte, wieder fixiert wird. Wenn hingegen das Grubenwasser die Schlacke schnell durchströmt, dann reicht die Verweilzeit zur Einstellung des hoch alkalischen Gleichgewichts-pH-Wertes nicht aus und es kommt zur Auslaugung von Chrom durch das stetig nachlaufende Grubenwasser. Grundsätzlich lassen sich die Wechselwirkungen zwischen Grubenwasser und Cr-haltigem Versatzmaterial gut in einem Säulenmodell darstellen [20]. Dabei wird deutlich, dass es je nach Durchströmungsgeschwindigkeit, pH- und Eh-Wert des Grubenwassers zu einer partiellen Verlagerung des Chroms innerhalb des Versatzes kommt, jedoch nicht zu einer Freisetzung aus dem Versatz heraus.

Ferner ist zu beachten, dass die Einstellung eines hochalkalischen pH-Wertes im Versatzmaterial durch eine teilweise Auflösung desselben hervorgerufen wird. Es ist jedoch zu erwarten, dass die bei der Auflösung der Calciumsilikate freigesetzten Ca^{2+} -Ionen und H_4SiO_4 -Moleküle wiederum in Sekundärphasen wie Calcit oder amorphem SiO_2 fixiert werden, so dass keine Wegsamkeiten im Versatzmaterial entstehen sollten. Dieser Effekt erklärt auch die Reduktion der Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken durch Schnellkarbonatisierung [28]. Zudem ist der Relativanteil des sich lösenden Materials dermaßen gering, dass die im Säulenprozess dargestellten Vorgänge auch über geologische Zeiträume hinweg wirksam sind und die Freisetzung von Chrom_{gesamt} und Cr(VI) hemmen.

Aus umwelttechnischer Sicht ist der Eh-Wert noch bedeutsamer als der pH-Wert. Liegen nämlich in wässrigen Lösungen oxidierende Bedingungen vor, so kann es zur Bildung von toxischem Cr(VI) kommen, während Chrom unter reduzierenden Bedingungen als unschädliches Chrom (III) vorliegt [15]. Daher wirkt es sich günstig aus, dass es nach der Schließung des Bergwerkes durch die Beendigung der künstlichen Bewetterung zu einer Verarmung der Grubenluft an Sauerstoff kommen kann, so dass das Redoxpotential und damit das Risiko der Bildung von Cr(VI) unter Tage im Allgemeinen geringer ist als über Tage.

5.2. Vanadium

Ebenso wie Chrom kann Vanadium in Stahlwerksschlacken als V^{3+} in Spinellen gebunden sein [10]. Daneben kann jedoch auch Larnit ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) bis zu 1,7 Masse-Prozent Vanadium einbauen [28], welches ebenfalls in dreiwertiger Form vorliegt [11, 31]. Da diese Mineralphase zur Karbonatisierung neigt, kommt es mit zunehmender Alterung der Schlacke in diesem Fall zu einer zunehmenden Freisetzung von Vanadium [34]. Der Einsatz von Stahlwerksschlacken, in denen Vanadium in Larnit gebunden ist, erfordert demzufolge eine Betrachtung der CO_2 -Dynamik in Grubenwässern [21]. Insbesondere beim Kontakt saurer Grubenwässer mit karbonatischen Lithologien und bei Anwesenheit von organischem Kohlenstoff kann der CO_2 -Partialdruck im Grubenwasser stark ansteigen [21], was zu einer verstärkten Karbonatisierung und damit zu einer Freisetzung von Vanadium führen kann. Die Auswirkung der Karbonatisierung auf die Mobilität von Vanadium, Molybdän und Chrom soll Gegenstand eines Forschungsprojekts (*The fate of Cr, Mo and V in carbonated steel slags (CarbSlag)*) sein, dass wir mit belgischen Partnern eingereicht haben.

Ein weiteres Problem ist die Phasenumwandlung von Larnit in Calcio-Olivin ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), die zum einen zum Zerfall der Schlacke führt, was sich negativ auf deren felsmechanische Eigenschaften auswirkt, als auch die Freisetzung von Vanadium befördern kann. Andere Studien zeigen den Einbau von Vanadium in Brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$) sowohl als V^{3+} in oktaedrischer als auch als V^{5+} in tetraedrischer Koordination [9]. Obwohl die Auflösungsreaktion von Brownmillerit mit einer Reaktionsrate von $10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-2}$ sehr langsam verläuft, ist sie aus Umweltgesichtspunkten relevant, da sie die Wertigkeit des Vanadiums in einem weiten Bereich von nullwertigem V^0 bis zu fünfwertigem VO_4^{3-} verändern kann [10]. Die Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (XANES) zeigt, dass es bei der Auflösung meist zu einer Oxidation in den fünfwertigen Zustand kommt [9], der aus Umweltgesichtspunkten bedenklicher ist, da V^{5+} die Bildung der Enzyme Na- und K-ATPase stärker hemmt als V^{3+} [26]. Inwiefern diese Ergebnisse auf Brownmillerit-gebundenes Chrom übertragen werden können, ist Gegenstand weiterer Forschungen.

Für den Einsatz von Stahlwerksschlacken im Bergversatz ist das hydraulische Verhalten von großer Bedeutung. Zum einen beeinflusst dieses maßgeblich die bergtechnischen Eigenschaften, zum anderen sind die dabei auftretenden Mobilisierungs- und Fixierungsmechanismen des Vanadiums von ökologischer Bedeutung (Chrom tritt kaum in hydraulisch aktiven Phasen auf). Larnit ist eine wesentliche hydraulisch aktive Phase

in Stahlwerksschlacken und reagiert während des Abbindens zu Calciumsilikathydraten, so genannten CSH-Phasen. Bei der Umwandlungsreaktion kommt es möglicherweise kurzzeitig zu einer Mobilisierung des Vanadiums, welches in einigen Fällen anschließend in den CSH-Phasen refixiert wird [14], während dies in anderen Fällen nicht beobachtet wurde [11]. Neben den CSH-Phasen bestimmen auch weitere Sekundärminerale die Auslaugbarkeit von im Bergversatz eingesetzten Stahlwerksschlacken, wie z.B. Calcio-delrioit ($\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) [10] oder $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [1]. Das Schicksal des Vanadiums bei der Hydratation soll im Projekt *Mineralogy and Leachability of Steel Slags* genauer untersucht werden. Insgesamt ist jedoch festzuhalten, dass die Konzentrationen an Vanadium im Eluat in den von uns untersuchten Stahlwerksschlackens stets unter 0,2 mg/kg TS und damit deutlich unter dem im Entwurf der österreichischen Recyclingbaustoffverordnung für die höchste Qualitätsklasse vorgesehenen Grenzwert von 0,5 mg/kg TS lagen. Dies korreliert gut mit der Beobachtung, dass Vanadium in den von uns untersuchten Proben in Form von Spinellen vorlag, d.h. von Mineralphasen, welche nicht zu Umwandlungsreaktionen neigen [33].

6. Zusammenfassung

Angesichts der technischen Notwendigkeit des Bergversatzes und unter Berücksichtigung der Ressourceneffizienz ist der Einsatz von Sekundärrohstoffen als Bergversatz umwelttechnisch sinnvoll [18]. Der Einsatz von sekundären Rohstoffen als Bergversatz sollte in Gesteinsformationen ähnlicher mineralogischer Zusammensetzung, in denen der Grubenwasserfluss gering ist, erfolgen. Stahlwerksschlacken stellen geeignete Versatzmaterialien dar, wobei der Einsatz in gebundener Form erfolgen sollte, um eine Freisetzung von Schadstoffen zu vermeiden [18]. Der Einsatz in ungebundener Form erfordert strengere Kriterien, ist aber unter geeigneten Bedingungen ebenfalls vertretbar [18]. Beim Einsatz von Stahlwerksschlacken sollten große Volumina eingesetzt werden, um eine Einstellung des pH-Wertes des Grubenwassers in einem für die Freisetzung von Chromgesamt unbedenklichen hochalkalischen Bereich zu ermöglichen. Gerade unter dem Gesichtspunkt der Bildung von Cr(VI) unter oxidierenden Bedingungen ist eine stoffliche Verwertung chromhaltiger Sekundärrohstoffe als Bergversatz einer Deponierung über Tage vorzuziehen, weil in einem vollständig verfüllten und wassergesättigten Hohlraum stärker reduzierende Bedingungen herrschen als bei einer der Atmosphäre ausgesetzten obertägigen Ablagerung [18]. Der Einsatz von Stahlwerksschlacken, in denen Vanadium in Form von Spinellen vorliegt, ist aufgrund der geringen Auslaugbarkeit ökologisch vorteilhaft. Beim Einsatz von Stahlwerksschlacken, in denen Vanadium als Larnit vorliegt, ist der CO_2 -Dynamik im Bergwerk besondere Aufmerksamkeit zu schenken, um eine Mobilisierung zu vermeiden. Möglichkeiten, die Einbindung von Vanadium in andere Phasen, z.B. Spinellen zu fördern, sollten im metallurgischen Prozess angewandt werden, um die Verwertbarkeit der Schlacken zu verbessern. Im Hinblick auf die Langzeitstabilität ist die stoffliche Verwertung von Sekundärrohstoffen mit signifikanten Schadstoffgehalten als Bergversatz einer Deponierung über Tage vorzuziehen, weil Deponien über geologische Zeiträume hinweg weit schneller durch exogene Kräfte zerstört werden können als ein Bergwerk, in dem überwiegend endogene Kräfte wirken [18].

7. Literatur

- [1] Aarabi-Karagani, M.; Rashchi, F.; Mostoufi, N.; Vahidi, E.: Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, Bd. 102, 2010, S. 14-21
- [2] Aldrian, A.; Raith, J.; Sarc, R.; Czyzykiewicz, P.; Höllen, D.; Pomberger, R.: Assessment of the Mobility of Chromium in a Quality Assured Electric Arc Furnace Slag, In: ATINER 's Conference Paper Series ENV2013-0604, Athen, 2013
- [3] Ball, J.; Nordstrom, D.: Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 43, Nr. 6, 1998, S. 895-918
- [4] Bergmännischer Verband Österreich – Fachausschuss für Untertagebergbau, Verfahrensrichtlinie – Versatzsysteme im untertägigen Bergbau, 2013
- [5] Bezirkshauptmannschaft Baden, Feststellungsbescheid BNW2-AW-0624, 2006
- [6] Brück, F.; Weigand, H.: Nitrit-Elimination in Prozessabwässern der Edelstahlverarbeitung als Ursache der Cr(VI)-Freisetzung aus dem deponierten Hydroxidschlamm. In: 5. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft, Innsbruck, 2015
- [7] Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Deponieverordnung, 2008
- [8] Bundesrepublik Deutschland, Verordnung über den Versatz von Abfällen unter Tage (Versatzverordnung – VersatzV), 2002
- [9] Chaurand, P.; Rose, J.; Briois, V.; Olivi, L.; Hazemann, J.-L.; Proux, O.; Domas, J.; Bottero, J.-Y.: Environmental impacts of steel slag reused in road construction: A crystallographic and molecular (XANES) approach. *Journal of Hazardous Materials*, Bd. B139, 2007, S. 537-542
- [10] Cornelis, G.; Johnson, C.; van Gerven, T.; Vandecasteele, C.: Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes. *Applied Geochemistry*, Bd. 23, 2008, S. 955-976
- [11] de Windt, L.; Chaurand, P.; Rose, J.: Kinetics of steel slag leaching. *Waste Management*, Bd. 31, 2010, S. 225-235, 2010
- [12] Drissen, P.; Mudersbach, D.: Entwicklung von Baustoffen aus Edelstahlschlacken für Flächensanierung und Deponiebau. FEHS – Institut für Baustoffforschung, Nr. 19, 2012, S. 1-6
- [13] Geelhoed, J.; Meeussen, J.; Hillier, S.; Lumsdon, D.; Thmas, R.; Farmer, J.; Paterson, E.: Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 66, Nr. 22, 2002, S. 3927-2942
- [14] Gogar, M.; Scheetz, E.; Roy, D.: Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste immobilization: A review. *Waste Management*, Bd. 16, 1996, S. 295-303
- [15] Gómez, V.; Callao, M.: Chromium determination and speciation since 2000, *Trends in Analytical Chemistry*, Bd. 25, Nr. 10, 2006, S. 1006-1015
- [16] Heritsch, H.: Eine Kontaktbildung aus dem Nephelinbasanitsteinbruch von Klöch (Südoststeiermark) mit seltenen Mineralien; natürliches Vorkommen der Verbindung $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, *Mitt. Abt. Miner. Landesmuseum Joanneum*, Bd. 58, 1990, S. 15-35
- [17] Hohl, W.; Frömmer, T.: Die Versatzrichtlinie des BVÖ: ein Leitfaden für die zeitgemäße Planung eines Versatzmaterials. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, Bd. 158, Nr. 10, 2013, S. 410-423
- [18] Höllen, D.; Galler, R.; Eisenberger, M.; Pomberger, R.: Umwelttechnische Aspekte des Einsatzes von Schlacken als Versatz im Bergbau. *Mining Report*, Bd. 150, 2014, S. 137-141
- [19] Höllen, D.; Pomberger, R.; Eisenberger, M.; Galler, R.: Zur Fragestellung des Einsatzes von Schlacken als Versatz im Bergbau. *Berg- und hüttenmännische Monatshefte*, Bd. 159, 2014, S. 465-469

- [20] Höllen, D.; Pomberger, R.: Mineralogie und Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken. In: Thomé-Kozmeinsky, K. J. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen, Nietwerder: TK Verlag Karl Thomé-Kozmeinsky, 2014, S. 377-385
- [21] Kruse, N.; Strosnider, W.: Carbon Dioxide Dynamics and Sequestration in Mine Water and Waste. *Mine Water Environment*, Bd. 34, 2015, S. 3-9
- [22] Meinke, U.: 300 Millionen Euro für Bergschäden. *Westdeutsche Allgemeine Zeitung*, 25.05.2013
- [23] Motz, H.; Geiseler, J.: Products of steel slags as an opportunity to save natural resources. *Waste Management*, Bd. 21, 2001, S. 285-293
- [24] Nicoleau, L.; Nonat, A.; Perrey, D.: The di- and tricalcium silicate dissolutions, *Cement and Concrete Research*, Bd. 47, 2013, S. 14-30
- [25] Oze, C.; Bird, D.; Fendorf, S.: Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Bd. 104, Nr. 16, 2007, S. 6544-6549
- [26] Patel, B.; Henderson, G.; Haswell, S.; Grzeskowiak, R.: Speciation of vanadium present in a model yeast system, *Analyst*, Bd. 115, 1990, S. 1063-1066
- [27] Peyronnard, O.; Benzaazoua, M.: Alternative by-product based binders for cemented lime back-fill: Recipes optimisation using Taguchi method, *Minerals Engineering*, Bd. 29, 2012, S. 28-38
- [28] Pomberger, R.; Höllen, D.: Umweltauswirkungen des Einsatzes der von der Harsco Minerals Austria GmbH durch Aufbereitung von Edelstahlschlacken erzeugten Baustoffe als Versatzmaterial. 2014
- [29] Republik Österreich, Altlastensanierungsgesetz BGBl I 299/1989 idF BGBl / 103/2013, 1989
- [30] Republik Österreich, Bundesgesetz über eine nachhaltige Abfallwirtschaft (Abfallwirtschaftsgesetz), 2002
- [31] Righter, K.; Sutton, S.; Newville, M.; Le, L.; Schwandt, C.; Uchida, H.; Lavina, B.; Downs, R.: An experimental study of the oxidation state of vanadium in spinel and basaltic melt with implications for the origin of planetary basalt. *American Mineralogist*, Bd. 91, 2006, S. 1643-1656
- [32] R.i.: S. David-Freihl, Schwere Schlappe mit ungiftiger Schlacke, Nr. 06.09.2013
- [33] Schubernig, M.; Höllen, D.: Produktorientierte Schlackenverwertung, Auftragsprojekt der Harsco Minerals Austria GmbH, 2013
- [34] Suer, P.; Lindquist, J.-E.; Arm, M.; Frogner-Kockum, P.: Reproducing ten years of road ageing – Accelerated carbonation and leaching of EAF steel slag. *Science of the Total Environment*, Bd. 407, 2009, S. 5110-5118
- [35] Susset, B.; Grathwol, P.: Leaching standards for mineral recycling materials – A harmonized regulatory concept for the upcoming German Recycling Decree. *Waste Management*, Bd. 31, 2011, S. 201-214
- [36] van Zomeren, A.; van der Laan, S.; Kobesen, H.; Huigen, W.: Changes in mineralogical and leaching properties of converter steel slag resulting from accelerated carbonation at low CO₂ pressure. *Waste Management*, Bd. 31, 2011, S. 2236-2244

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

Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): **Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 2**
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –
ISBN 978-3-944310-21-3 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2015
Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Ginette Teske, Sandra Peters, Janin Burbott,
Claudia Naumann-Deppe, Anne Kuhlo

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München 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.