

# Möglichkeiten und Grenzen von Modellen zur Vorhersage der Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken

Daniel Höllen, Simone Neuhold, Dirk Mudersbach, Susanne Schüler, Helmut Sommerauer, Thomas Griessacher, Joris Dijkstra, André van Zomeren, Peter Presoly, Johannes Schenk und Roland Pomberger

1.	Einleitung.....	205
1.1.	Stand der Wissenschaft und Technik .....	205
1.2.	Prinzipien physikalisch-chemischer Modellierungen.....	206
2.	Material und Methoden .....	206
2.1.	Materialcharakterisierung.....	206
2.2.	Metallurgische Modellierung .....	207
2.3.	Hydrogeochemische Modellierung .....	208
3.	Ergebnisse .....	209
3.1.	Chemische Zusammensetzung .....	209
3.2.	Mineralogische Zusammensetzung.....	209
3.3.	Metallurgische Modellierung .....	210
3.4.	Hydrogeochemische Modellierung .....	213
4.	Diskussion.....	218
4.1.	Das Konzept des lokalen Gleichgewichts.....	218
4.2.	Der <i>Missing Link</i> zwischen primären und sekundären Phasen .....	218
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	221
6.	Literatur.....	221

## 1. Einleitung

### 1.1. Stand der Wissenschaft und Technik

Die Verwertung von Stahlwerksschlacken als Nebenprodukt der Metallurgie wird meist anhand von chemischen Parametern wie Gesamtgehalt oder Eluatkonzentration beurteilt [10]. Während Gesamtgehalte jedoch nichts über die Mobilität eines chemischen Elements aussagen, liefern Eluatkonzentrationen einen besseren Anhaltspunkt für die Schadstoffmobilität [8]. Doch auch Elutionsversuche stellen nur eine empirische Beobachtung dar und liefern keine Erklärung für das Auslaugverhalten. Des Weiteren

ist nicht klar, ob aufgrund dieser Kurzzeituntersuchungen der Auslaugung das Langzeitverhalten der Schlacke vorhergesagt werden kann. Langzeitstudien wiederum, die das Verhalten von im Straßenbau eingesetzten Schlacken untersuchen [11], sind von großer wissenschaftlicher Bedeutung, können jedoch aus Zeitgründen nicht zur Beurteilung einzelner Produktionschargen von Stahlwerksschlacken verwendet werden.

## 1.2. Prinzipien physikalisch-chemischer Modellierungen

Physikalisch-chemische Modellierungen stellen einen Ansatz dar, Erklärungen für das Auslaugverhalten zu liefern. Auslaugung bedeutet Freisetzung eines chemischen Elements aus einem Festkörper oder von dessen Oberfläche in die wässrige Phase, z.B. ein Poren-, Boden- oder Grundwasser. In dieser Arbeit werden Ansätze der Modellierung betrachtet, die davon ausgehen, dass sich bei der Auslaugung die Mineralphasen sowie die an ihren Oberflächen adsorbierten Spezies im thermodynamischen Gleichgewicht mit der sie umgebenden wässrigen Lösung befinden. Dabei werden sowohl primäre Mineralphasen, die sich bei der Erstarrung der Schlacke bilden, als auch sekundäre Mineralphasen, die erst durch die Verwitterung der Schlacke als *künstlichem Gestein* entstehen, betrachtet. Die Auslaugung eines bestimmten chemischen Elements wird also stets entweder durch ein Lösungs/Fällungs- oder ein Desorptions/Adsorptions-Gleichgewicht oder eine Kombination daraus kontrolliert.

Die Mineralphasen, aus denen Stahlwerksschlacken bestehen, bilden sich größtenteils während der Abkühlung im metallurgischen Prozess. Hierbei herrscht bei einer hinreichend langsamen Abkühlung bei einer definierten Temperatur ein Gleichgewicht zwischen allen festen und flüssigen Phasen, das sich bei Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Schlacke sowie der Atmosphäre berechnen lässt. Auch hier können thermodynamische Modellierungen eingesetzt werden.

In dieser Arbeit soll diskutiert werden, inwiefern diese beiden Modelle, für die Erstarrung von Schlacken und für ihre Auslaugung, miteinander verknüpft werden können.

In einer ersten Arbeitshypothese wird davon ausgegangen, dass diejenigen Phasen, die sich bei der Erstarrung der Schmelze bilden, nach der Abkühlung beim Einsatz der Stahlwerksschlacken im Straßenbau mit dem Porenwasser in ein chemisches Gleichgewicht geraten. Wenn sich dies bestätigt, wäre es möglich, über die Zusammensetzung der flüssigen Schlacke und die Atmosphäre im metallurgischen Aggregat die mineralogische Zusammensetzung der Schlacke zu steuern, welche ihrerseits die Auslaugbarkeit kontrolliert, so dass über metallurgische Maßnahmen eine ökologisch optimierte Schlacke erzeugt werden kann.

## 2. Material und Methoden

### 2.1. Materialcharakterisierung

Anhand des Beispiels einer Elektroofenschlacke werden in dieser Arbeit die Möglichkeiten und Grenzen von Modellen zur Erklärung der Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken dargestellt. Die chemische Zusammensetzung der Elektroofenschlacke wurde mittels

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und für Schwefel mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) sowie für Chlor und Fluor nach DIN EN 10304-1 und für Cr(VI) nach DIN 38405-24 bestimmt. Die mineralogische Zusammensetzung wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Elektronenmikrosonde (EMPA) analysiert. Die Auslaugbarkeit wurde in einem pH-abhängigen Auslaugversuch nach EN 14429 bestimmt und das Eluat mittels Ionenchromatographie (IC) und ICP-MS chemisch untersucht. Die erhaltenen Daten für eine Charge aus dem Jahr 2016 wurden mit denen einer Charge aus dem Jahr 2012 verglichen, die bereits publiziert wurden [1].

## 2.2. Metallurgische Modellierung

Die Herleitung der mineralogischen Zusammensetzung der Schlacke aus ihrer chemischen Zusammensetzung, der Temperatur und der Atmosphäre während des Erstarrungsprozesses erfolgte mittels FactSage (Version 7.0) unter Verwendung der Datenbanken FTOxid und FactPS (Stand vom 13.02.2017).

FactSage ist eine von Thermfact/CRCT (Montreal, Kanada) und GTT-Technologies (Aachen, Deutschland) entwickelte Software, die auf thermodynamischer Grundlage den Phasenbestand eines Systems und die Kristallchemie aller einzelnen Phasen aus ihren freien Gibbs-Bildungsenthalpien berechnet [2].

Für die Modellierung wurden die chemischen Analysen der Komponenten CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beider Chargen berücksichtigt und auf hundert Prozent normiert.

Folgende Phasen wurden für die Modellierung berücksichtigt:

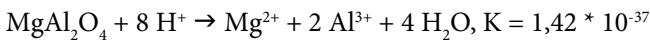
- Reine Oxide: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO
- Spinelle der allgemeinen Formel AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit A = Mg, Fe(II), Mn(II) und B = Al, Fe(III), Cr(III)
- Coulsonit, FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- Oxide mit Fremdatomen: CaO, MgO, FeO, MnO mit Einbau von Al, Fe(III), Cr(III)
- Klinopyroxene: (Ca,Fe(II),Mg)[Mg,Fe(II),Fe(III),Al]{Al,Fe(III),Si}SiO<sub>6</sub>
- Wollastonit: CaSiO<sub>3</sub> mit Einbau von Mg, Fe(II) und Mn anstelle von Ca
- Belit: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> mit Einbau von Mg, Fe(II) und Mn(II) anstelle von Ca
- Melilith: Ca<sub>2</sub>(Mg,Fe,Al)(Al,Si)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>
- Olivin: (Mg,Ca,Fe,Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>
- Mischoxide: (Al,Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Einbau von Mn
- Aluminat- und Ferritphasen: Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>8</sub>SiO<sub>16</sub>, Ca(Al,Fe)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Ca(Al,Fe)<sub>6</sub>O<sub>10</sub>, Ca(Al,Fe)<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ca(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Ca<sub>3</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>
- Metallisches Eisen und Molybdän: Fe, Mo
- Powellit: CaMoO<sub>4</sub>
- Calcium-Orthovanadat: Ca<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Diese Schlacke mit vorgegebener chemischer Zusammensetzung wurde dann modellhaft bei einem Druck von 1 atm von 1.600 °C auf 25 °C abgekühlt und somit die Erstarrung im thermodynamischen Gleichgewicht simuliert. Als Ergebnis werden sowohl der Massenanteil der einzelnen Phasen als auch deren Kristallchemie ausgegeben.

### 2.3. Hydrogeochemische Modellierung

LeachXS ist eine Benutzeroberfläche, welche auf dem Programm Orchestra basiert. Dahinter liegen Datenbanken mit definierten Mineralphasen und gelösten Spezies, welche durch chemische Reaktionen miteinander verknüpft sind. Jede dieser Reaktionen hat eine charakteristische Reaktionskonstante, welche im Fall einer Auflösungsreaktion als Löslichkeitsprodukt bezeichnet wird.

So wird in der Datenbank Minteqv4 die Auflösungsreaktion z.B. eines bestimmten Spinells mit folgender Gleichung beschrieben:



Neben Auflösungs-/Fällungsreaktionen sind auch Desorptions-/Adsorptionsreaktionen in den Datenbanken hinterlegt, welche ebenfalls durch entsprechende Reaktionskonstanten beschrieben werden. Diese Reaktionen werden durch spezielle Ansätze beschrieben, z.B. durch das verallgemeinerte Zweischichtmodell für die Adsorption an Eisenhydroxiden [6].

Der Modellierungsansatz basiert nicht auf der mineralogischen Zusammensetzung eines Festkörpers, die mit einer wässrigen Lösung ins Gleichgewicht gebracht wird, sondern auf der Zusammensetzung einer wässrigen Lösung, aus der ein bestimmter Anteil der gelösten Komponenten durch Fällung oder Adsorption entfernt werden kann. Die Prämisse für diesen Ansatz ist, dass bei der Betrachtung im Gleichgewicht die Reaktionsrichtung keine Rolle spielt. Die Zusammensetzung dieser wässrigen Lösung wird aus den Ergebnissen eines pH-abhängigen Auslaugversuches nach EN 14429 ermittelt. Dabei wird für jedes Element die maximal auslaugbare Konzentration bestimmt und als verfügbare Konzentration angenommen. Da die Maximalkonzentrationen elementspezifisch bei unterschiedlichen pH-Werten auftreten können, ergibt sich eine letztlich fiktive wässrige Lösung als Ausgangspunkt der wässrigen Lösung, die sich daher nicht zwangsläufig in der Realität bei einem bestimmten pH-Wert ergeben muss. Zusätzlich wird eine definierte Menge an Adsorpten, im betrachteten Fall 500 mg/kg Eisenhydroxide, vorgegeben. Im Vergleich zur Modellierung mittels FactSage wurden bei der Modellierung mittels LeachXS/Orchestra jedoch deutlich mehr chemische Komponenten berücksichtigt, da letztere einen Schwerpunkt in der bisherigen Projektarbeit darstellte. Der Input in die Modellierung der Auslaugbarkeit am Beispiel von zwei EOS-Chargen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Diese wässrige Lösung wird über den gesamten pH-Bereich hinweg ins Gleichgewicht mit allen zugelassenen Mineralphasen gesetzt, wobei der pe-Wert stets dem pH-Wert entsprechend der Gleichung  $\text{pH} + \text{pe} = 12$  folgt. Für die Modellierung wurde die

Datenbank Minteqv4 mit zusätzlichen Mineralphasen aus der Datenbank Ilnl sowie der Literatur ergänzt, so dass 189 verschiedene Phasen und Mischkristalle berücksichtigt wurden.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung und Parameter der fiktiven wässrigen Lösung, die als Input für die hydrogeochemische Modellierung verwendet wurde

	EOS 2012	EOS 2016
	mg/kg	
Al	1.980*	44.100
As	0,445	1,50
Ba	274	1.380
Ca	26.800	184.000
Cl	15,0**	36,0
Co	1,23	5,20
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	35.000**	270.000**
Cr	0,325	54,0
Cu	6,60	330
F*	29,0**	39,0
Fe	16.900	18.400*
K	80,0	80,0**
Mg	2.130	12.600
Mn	2.040	6.580
Mo	0,736*	1,80*
Na	332*	1.500*
Ni	16,0	79,0
Pb	0,048	0,920
PO <sub>4</sub>	1,00**	10,0
Si	344	2.680
SO <sub>4</sub>	68,0**	170
Sr	50,0	230
V	2,00	6,90*
Zn	13,0	36,0
Eisenhydroxide	500	500
L/S	10,0	10,0
pH + pE	12,0	12,0

\* höchste Auslaugung nicht bei kleinstem pH-Wert

\*\* Schätzung aus anderen Versuchen

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Chemische Zusammensetzung

Die real bestimmte chemische Zusammensetzung der beiden beispielhaft untersuchten EOS-Chargen ist in Tabelle 2 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Charge aus dem Jahr 2016 geringere Gehalte an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und höhere Gehalte an MgO und FeO aufweist.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der beiden EOS-Chargen (normiert auf 100 Masse-%)

	EOS 2012*	EOS 2016
	%	
SiO <sub>2</sub>	19,22	14,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,53	10,20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,06	2,46
Fe als FeO	17,10	27,04
MgO	4,90	8,71
CaO	31,50	30,04
MnO	4,61	6,60
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,15
Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006	0,005

\* Quelle: Aldrian, A.; Raith, J.; Höllen, D.; Pomberger, R.: Influence of Chromium Containing Spinel in an Electric Arc Furnace Slag on the Leaching Behaviour. In: The Journal of Solid Waste Technology and Management, 41(4). 2015, pp. 357-365

Alle anderen bestimmten Elemente traten in Konzentrationen von weniger als 1 Masse-% auf und wurden nicht berücksichtigt. Fluor, das in einer Auswertung historischer Daten [8] in einigen Fällen im Eluat nachweisbar war, konnte in keiner der Chargen nachgewiesen werden.

#### 3.2. Mineralogische Zusammensetzung

Die real bestimmte mineralogische Zusammensetzung der beiden beispielhaft dargestellten EOS-Chargen ist in Tabelle 3 dargestellt. Es zeigt sich, dass Wüstit,

Gehlenit, Spinelle und Calcium-reiche Inselsilikate die Hauptphasen in beiden Chargen bilden. Die Charge aus dem Jahr 2012 [1] enthielt dabei zwei kristallchemisch klar unterscheidbare Spinelltypen, jene aus dem Jahr 2016 hingegen nur einen Spinelltyp. In der Charge aus dem Jahr 2012 trat zusätzlich zu den in beiden Chargen auftretenden orthorhombischen Phasen der Olivingruppe mit Larnit auch ein monoklines reines Ca-Silikat auf, welches die durch rasche Abkühlung metastabile Hochtemperaturmodifikation darstellt [4].

Die Mikrosondenanalysen zeigen auch den Einbau der potentiell umweltrelevanten Elemente Chrom, Vanadium, Molybdän und Fluor. Chrom ist in der Charge aus dem Jahr 2012 v.a. in Form des Cr-führenden Spinells ( $29 \pm 14$  Masse-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und des Mn-führenden Chromits ( $65 \pm 1$  Masse-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und nur untergeordnet im Wüstit ( $0,05 - 2,18$  Masse-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) gebunden [1]. In der Charge aus dem Jahr 2016 tritt Chrom ebenfalls vor allem in Spinellen auf ( $38 \pm 3$  Masse-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und ebenfalls nur untergeordnet im Wüstit ( $0,98 \pm 0,28$  Masse-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen im Gehlenit und Monticellit liegen hingegen nur bei  $0,03$  bzw.  $0,02$  Masse-%. Für die Charge aus dem Jahr 2016 konnte zudem gezeigt werden, dass auch Vanadium vor allem im Spinell ( $0,18 \pm 0,07$  Masse-%  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) und untergeordnet im Wüstit ( $0,07 \pm 0,03$  Masse-%) vorhanden ist, während die  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Gehalte in den Silikaten stets unter  $0,05$  Masse-% liegen. Die äußerst geringen Molybdängehalte verteilen sich vor allem auf Monticellit und Wüstit mit  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ -Gehalten von  $0,02$  Masse-%, während in den Spinellen und im Gehlenit Molybdän in der Regel nicht nachweisbar war. Für Fluor, dass in der Gesamtchemie nicht nachweisbar war ( $< 0,005$  Masse-%), konnte mittels Mikrosonde eindeutig der Spinell ( $0,75 \pm 0,10$  Masse-%) als Hauptträgerphase nachgewiesen werden, während im Monticellit maximal  $0,26$  Masse-%, im Wüstit maximal  $0,13$  Masse-% und im Gehlenit überhaupt kein Fluor nachgewiesen werden konnte. Die metallischen Einschlüsse enthielten laut EDX-Spektren außer Eisen keine weiteren Elemente.

### 3.3. Metallurgische Modellierung

Die mittels FactSage modellierten mineralogischen Zusammensetzungen stimmen teilweise mit den real bestimmten Zusammensetzungen überein (Tabelle 4). So treten Mineralphasen der Olivingruppe sowie metallisches Eisen (Stahl) sowohl im Modell als auch in der Realität auf. Ebenso sagt das Modell erfolgreich das Auftreten mehrerer

Tabelle 3: Mineralogische Zusammensetzung der beiden EOS-Chargen

	Formel	EOS 2012*	EOS 2016
Wüstit	FeO	+	+
Larnit	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	+	-
Kirschsteinit	$\text{CaFeSiO}_4$	+	-
Bredigit	$(\text{Ca,Mg})_2\text{SiO}_4$	+	-
Monticellit	$\text{CaMgSiO}_4$	-	+
Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	+	+
Cr-führender Mg-Spinell	$\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	+	-
Cr-führender Mg-Fe-Spinell	$(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	-	+
Mn-führender Chromit	$(\text{Fe,Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$	+	-
Eisen	Fe	+	+

+: vorhanden; -: nicht vorhanden

\* Quelle: Aldrian, A.; Raith, J.; Höllen, D.; Pomberger, R.: Influence of Chromium Containing Spinels in an Electric Arc Furnace Slag on the Leaching Behaviour. In: The Journal of Solid Waste Technology and Management, 41(4). 2015, pp. 357-365

Spinellphasen unterschiedlicher Kristallchemie und die Einbindung des Chroms in mindestens eine dieser Phasen erfolgreich voraus.

Das beobachtete Auftreten von Wüstit und Gehlenit als Hauptphasen konnte noch nicht erfolgreich modelliert werden. Die stattdessen prophezeihten Phasen Merwinit sowie Ca-Mg-Al-Oxid für die Charge aus dem Jahr 2016 konnte durch Messungen nicht bestätigt werden. Das Auftreten von Larnit in der Charge aus dem Jahr 2016 konnte aufgrund seiner Metastabilität in der thermodynamischen Modellierung ebenfalls nicht vorhergesagt werden. Entgegen den Vorhersagen der Modellierung, denen zufolge Vanadium und Molybdän mit Calcium-Orthovanadat bzw. Powellit eigene Phasen bilden sollten, werden diese Elemente in der Realität als diadocher Ersatz in andere Mineralphasen eingebaut. Vanadium wird anstelle von Aluminium oder Chrom in die Spinellstruktur eingebaut, während Molybdän anstelle von Eisen in Monticellit und Wüstit eingebaut wird.

Phase	Formel	EOS 2012 Ma.-%	EOS 2016 Ma.-%
Ca-Olivin	$(Ca,Fe,Mn)_2SiO_4$	41,10	10,86
Merwinit	$Ca_3MgSi_2O_8$	13,84	30,11
Spinell	$(Mg,Fe)Al_2O_3$	36,21	–
Mg-Magnetit	$(Mg,Fe)Fe_2O_4$	–	23,14
Mg-Chromit	$(Mg,Fe)Cr_2O_4$	4,24	3,15
Galaxit	$(Mg,Mn)Al_2O_4$	–	1,82
Wüstit	FeO	3,01	–
Manganosit	MnO	–	6,17
Calcium-Magnesium-Aluminium-Oxid	$Ca_3MgAl_4O_{10}$	–	18,26
Calcium-Orthovanadat	$Ca_3V_2O_8$	0,21	0,35
Powellit	$CaMoO_4$	0,010	0,008
Eisen (Stahl)	Fe	1,33	6,14

Tabelle 4:

Modellierte mineralogische Zusammensetzung der beiden EOS-Chargen

Die Darstellungen der mineralogischen Zusammensetzung als Funktion der Temperatur (Bild 1, Bild 2) zeigen, dass sich im thermodynamischen Gleichgewicht während der Abkühlung einige Mineralphasen zunächst bilden und später wieder unter Bildung anderer Mineralphasen zerfallen. So ist in der Charge aus dem Jahr 2012 deutlich zu erkennen, dass Melilith, ein Mischkristall zwischen Gehlenit und Åkermanit, bei Temperaturen von 1.200 bis 1.300 °C aus der Schmelze auskristallisiert, sich aber bei Temperaturen zwischen 600 und 700 °C zu Ca-Olivin und Spinellen zersetzen sollte (Bild 1). Interessant ist, dass in der realen Probe Melilith bzw. das Endglied Gehlenit auch bei Raumtemperatur vorhanden ist (Tabelle 3), was für ein metastabiles Überleben dieser Phase aufgrund einer schnellen Abkühlung spricht. Ähnliches ist auch für Larnit zu beobachten, der als Hochtemperaturmodifikation metastabil erhalten bleibt. Interessant ist auch, dass Vanadium beim Abkühlen zunächst als  $V_2O_3$  kristallisiert, welches dann bei 1.500 bis 1.600 °C mit einer Eisenphase zum Vanadium-Spinell Coulsonit,  $FeV_2O_4$ , reagiert, welcher seinerseits bei Temperaturen zwischen 1.000 und 1.100 °C mit einem

Ca-Mineral zu Calcium-Orthovanadat und einer Eisenphase reagieren sollte, während in der realen Probe Vanadium auch bei Raumtemperatur in Form des Spinells vorliegt. Molybdän erstarrt dem Modell zufolge zunächst in metallischer Form, bevor es bei Temperaturen zwischen 1.200 und 1.300 °C zu Powellit,  $\text{CaMoO}_4$ , reagiert.

In der Charge aus dem Jahr 2016 kommt es dem Modell zufolge ebenfalls zur Kristallisation der Hochtemperaturphasen Melilith und Larnit, jedoch in anderen Mengenanteilen (Bild 2). Für Vanadium und Molybdän trifft das Modell ähnliche Vorhersagen wie für die Charge aus dem Jahr 2012, wobei sich hier der Vanadium-Spinell direkt aus der Schmelze bilden sollte.

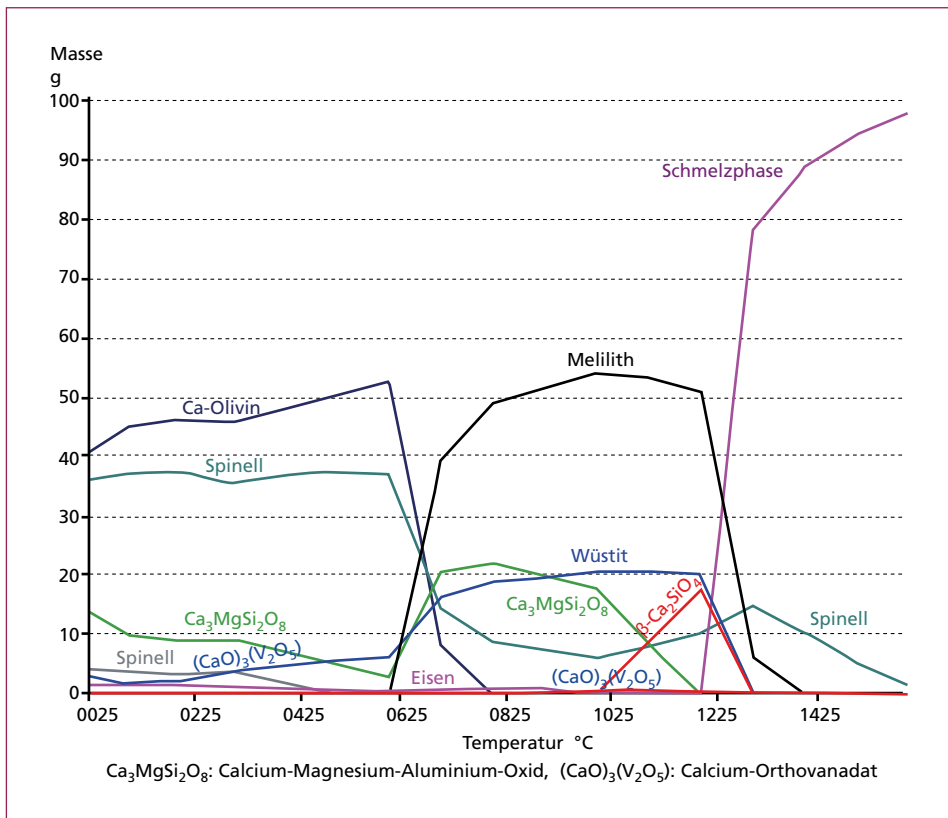


Bild 1: Modellierte mineralogische Zusammensetzung der EOS-Charge aus dem Jahr 2012 als Funktion der Temperatur

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Modellierung der mineralogischen Zusammensetzung der beiden beispielhaft ausgewählten Chargen einer Elektroofenschlacke aus ihrer chemischen Zusammensetzung mit den bisher gewählten Datenbanken und Parametern unzureichend gelungen ist. Von den umweltrelevanten Elementen konnte in den hier dargestellten ersten Modellierungsversuchen nur die Einbindung von Chrom in Spinellen durch das Modell korrekt vorhergesagt werden,



während der Einbau von Vanadium und Molybdän bisher falsch prophezeit wurde und die Berücksichtigung von Fluor aufgrund der noch nicht hinreichend intensiven Beschäftigung mit dem Programm noch nicht gelungen ist.

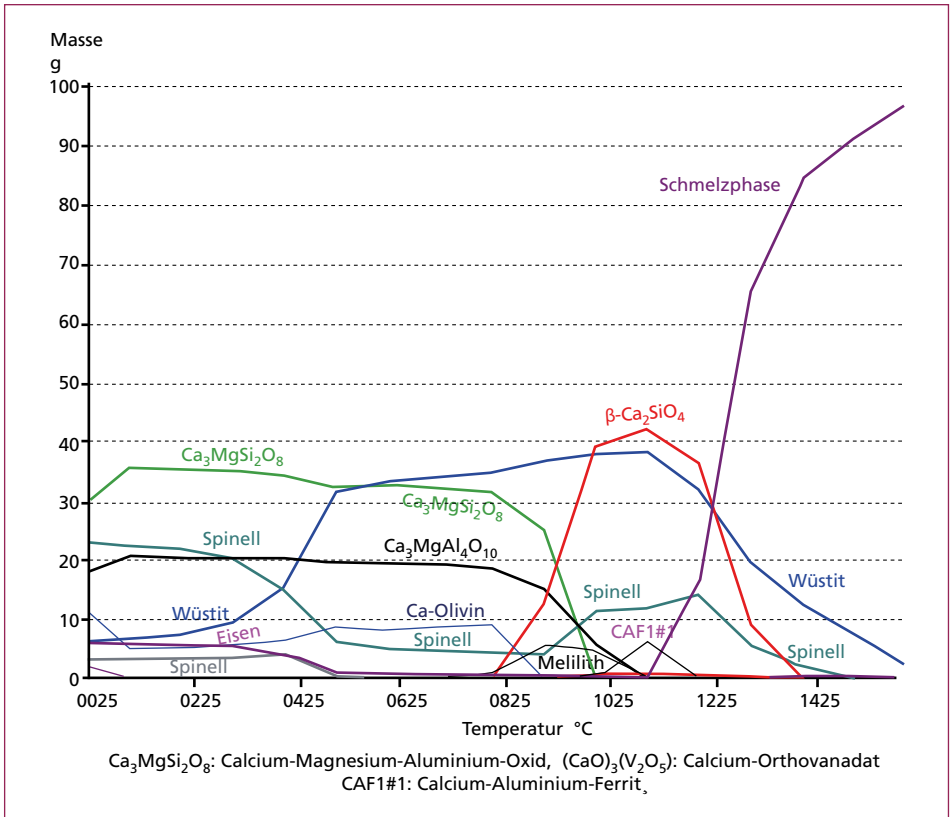


Bild 2: Modellierter mineralogischer Zusammensetzung der EOS-Charge aus dem Jahr 2016 als Funktion der Temperatur

### 3.4. Hydrogeochemische Modellierung

Die Auslaugbarkeit der potentiell umweltrelevanten Elemente Chrom, Vanadium, Molybdän und Fluor im pH-abhängigen Elutionsversuch nach EN 14429 ist in Bild 3 in mg/kg umgerechnet dargestellt. Es zeigt sich, dass die Auslaugbarkeit von Chrom im neutralen Milieu minimal ist und sowohl mit sinkendem als auch mit steigendem pH-Wert zunimmt. Wenn man berücksichtigt, dass frische Schlacken einen pH-Wert von etwa zwölf aufweisen und dieser durch die Alterung auf etwa acht sinkt, so ist davon auszugehen, dass die Auslaugung von Chrom mit der Zeit abnimmt. Die Auslaugbarkeit von Vanadium, Molybdän und Fluor folgt hingegen keinem einfachen Muster, wobei letzteres in vielen Eluaten nicht nachweisbar war. Die Charge aus dem Jahr 2016 weist für Vanadium im alkalischen und für Molybdän im leicht sauren Milieu eine höhere Auslaugbarkeit auf als die Charge aus dem Jahr 2012.

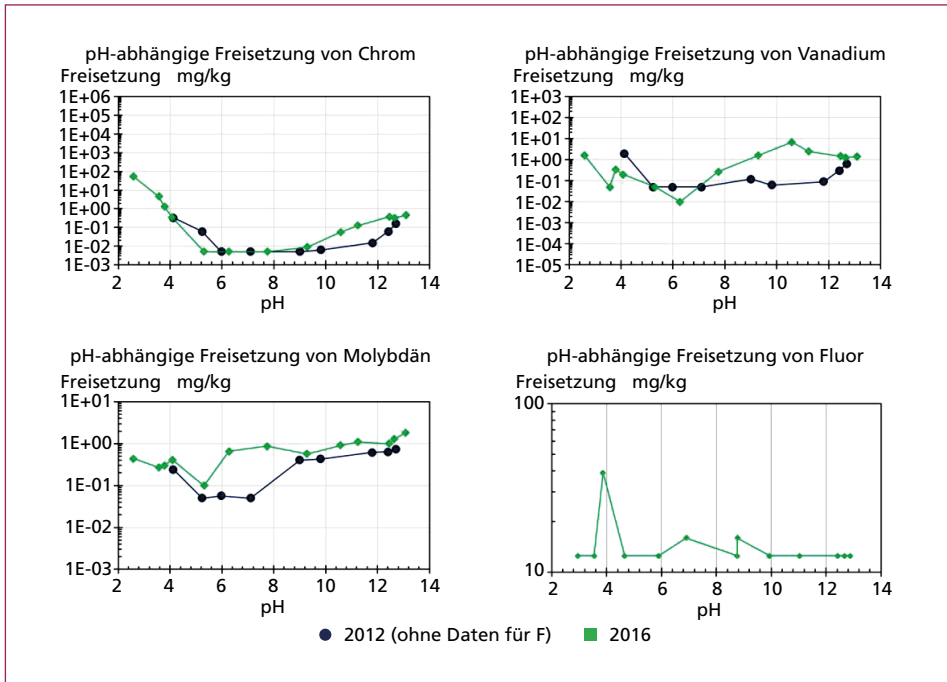


Bild 3: Auslaugbarkeit von Cr, V, Mo und F im pH-abhängigen Elutionsversuch nach EN 14429 an zwei Chargen einer EOS

Da die mineralogische Einbindung für Vanadium und Molybdän in der Charge aus dem Jahr 2012 nicht bekannt ist, ist eine empirische Korrelation mit möglicherweise unterschiedlichen Wirtsphasen für diese Elemente in beiden Chargen nicht möglich.

Aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung der Charge aus dem Jahr 2016 und der Kristallchemie der untersuchten Mineralphasen lässt sich die Hypothese ableiten, dass die Auslaugbarkeit von Chrom, Vanadium und Fluor durch die Löslichkeit der Spinelle, die Auslaugbarkeit von Molybdän jedoch durch die Löslichkeit von Monticellit und Wüstit erklären lässt. Dies ist jedoch keinesfalls zwingend, da die auslaugbaren Konzentrationen um mehrere Zehnerpotenzen unter den Gesamtkonzentrationen liegen und die Freisetzung auch durch Phasen kontrolliert werden kann, welche die Elemente nur in Spuren enthalten.

Die hydrogeochemische Modellierung mittels LeachXS/Orchestra stimmt nur grob mit den gemessenen Werten überein (Bild 4). Das amphotere Auslaugverhalten des Chroms wurde bestätigt, wobei bemerkenswert ist, dass die verfügbare Konzentration im Modell einen Einfluss auf die auslaugbare Konzentration hat, jedoch nur davon abhängt, bis zu welchem pH-Wert die Versuchsreihe durchgeführt wurde. Dies kann beispielsweise dadurch erklärt werden, dass die Auslaugbarkeit durch Adsorptionsprozesse kontrolliert wird und somit bei einer höheren verfügbaren Konzentration mehr Ionen um die vorhandenen Adsorptionsplätze konkurrieren, so dass auch mehr Ionen in der Lösung bleiben. Die Ergebnisse des Modells, die auf den angenommenen Mineralphasen

und Adsorptionsprozessen basieren, stimmen mit den Messdaten darin überein, dass die Auslaugbarkeit von Vanadium im alkalischen Bereich in der Charge aus dem Jahr 2012 geringer ist als in der Charge aus dem Jahr 2016 und beschreiben auch den pH-abhängigen Verlauf recht gut. Das Modell bestätigt zudem, dass es tendenziell im leicht sauren pH-Bereich zu einer geringeren Auslaugung von Molybdän kommt als in anderen pH-Bereichen. Die gemessenen Konzentrationen für Fluor im Eluat liegen hingegen sowohl im sauren als auch im basischen pH-Bereich meist unter der Nachweisgrenze, obwohl das Modell hier einen Anstieg vorhersagt.

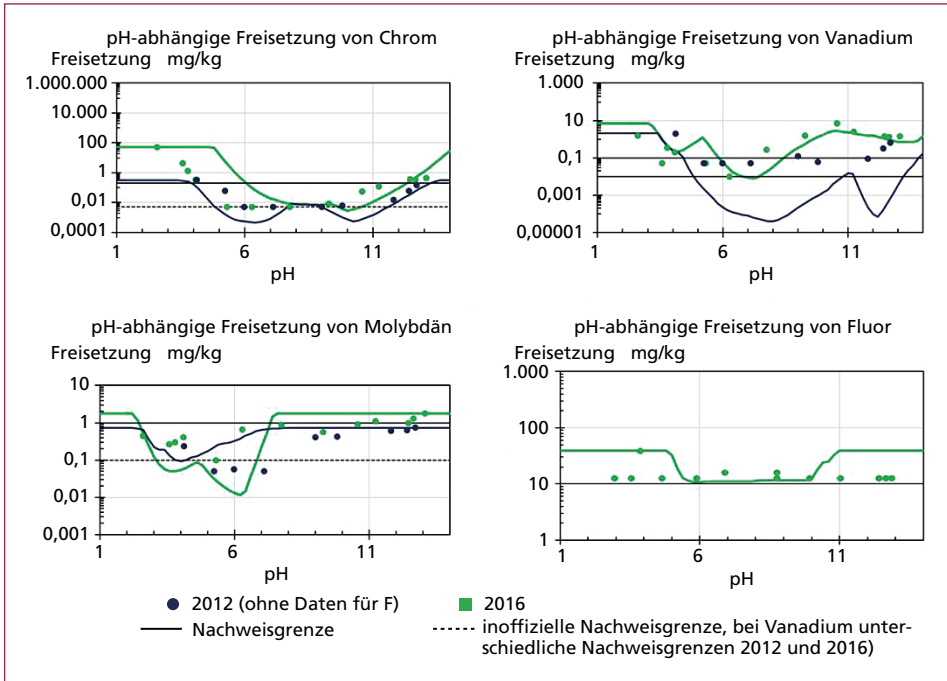


Bild 4: Modell und Versuchsergebnisse zur Auslaugbarkeit zweier Chargen einer EOS

Zusammenfassend lässt festgestellt werden, dass das Modell die Auslaugbarkeit der beiden EOS-Chargen durchschnittlich mit einer Genauigkeit von etwa einer Zehnerpotenz vorhersagt. Dies ist jedoch auch die übliche Schwankungsbreite bei gemessenen Werten [8]. Aufgrund der starken Schwankungen sowohl von gemessenen als auch von modellierten Eluatkonzentrationen ist es daher schwer, die Richtigkeit des Modells im Hinblick auf die Quantifizierung der Auslaugbarkeit von Elektroofenschlacken zu beurteilen. Das Ziel, das eine Modellierung eine Langzeitprognose der Auslaugbarkeit in der von Regelwerken geforderten Genauigkeit zulässt, wurde bisher für die beiden untersuchten EOS-Chargen noch nicht erreicht.

Dennoch stellen hydrogeochemische Modellierungen gegenüber empirischen Beobachtungen einen Mehrwert dar, weil sie Erklärungen liefern, welche physikalisch-chemischen Prozesse die Auslaugung kontrollieren.

Für die Charge aus dem Jahr 2012 zeigt die Modellierung (Bild 5), dass die Auslaugbarkeit von Vanadium und Molybdän im Wesentlichen durch die Adsorption an Eisenhydroxiden kontrolliert wird (Bild 5). Dies bedeutet, dass diese Elemente zunächst aus ihren Primärphasen gelöst und später an sekundären Mineralphasen, d.h. an den durch die Verwitterung der Schlacke gebildeten Eisenhydroxiden, adsorbiert werden. Nur für Chrom und das auch nur im alkalischen Bereich sind die mittels XRD und Mikrosonde nachgewiesenen und mittels metallurgischer Modellierung vorhergesagten Spinelle auch tatsächlich der kontrollierende Faktor für die Auslaugbarkeit. Durch die Alterung der Schlacke verschiebt sich der pH-Wert des Eluats aber in den neutralen Bereich, so dass auch hier nach einer gewissen Zeit theoretisch eine Mobilisierung des Chroms aus den Spinellen und eine Fixierung an den Oberflächen der neu gebildeten Eisenhydroxide möglich wäre.

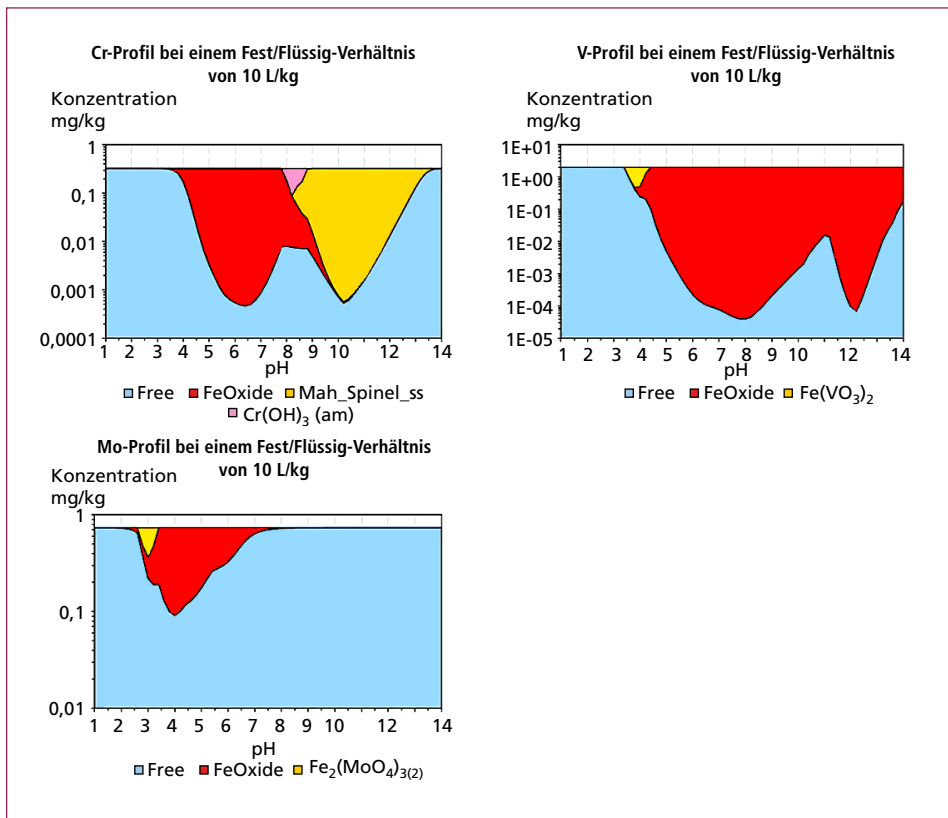


Bild 5: Modellierung der Auslaugbarkeit von Cr, V und Mo aus der EOS-Charge aus dem Jahr 2012

Die Modellierung der Auslaugbarkeit der EOS-Charge aus dem Jahr 2016 (Bild 6) liefert für Chrom und Vanadium dieselben kontrollierenden Prozesse, d.h. die Adsorption an Eisenhydroxide. Für Chrom wird im alkalischen Bereich die Löslichkeit der Spinelle als kontrollierender Parameter vorhergesagt, im sauren Bereich ebenfalls

die Adsorption an Eisenhydroxide. Dies bedeutet, dass die empirisch beobachtete und vom Modell prophezeite höhere Auslaugbarkeit von Vanadium im alkalischen Milieu in der Charge aus dem Jahr 2016 im Vergleich zur Charge aus dem Jahr 2012 nicht durch einen anderen kontrollierenden Mechanismus zu erklären ist. Vielmehr beeinflusst die Verfügbarkeit anderer Elemente, welche dann mit Vanadium um freie Adsorptionsfläche konkurrieren, die resultierende Eluatkonzentration an Vanadium. Für Molybdän wird neben der Adsorption an Eisenhydroxide die Ausfällung eines Kupfermolybdats als kontrollierender Prozess vorhergesagt. Spektroskopische Untersuchungen zum Nachweis dieser Phase sind geplant, wobei Kupfer kein *typischer* Bestandteil einer EOS ist. Das Modell prophezeit die Ausfällung von Fluorit im neutralen pH-Bereich. Die geringe Übereinstimmung von gemessenen und modellierten Eluatkonzentrationen, die schlechte Nachweisgrenze für Fluorid im Eluat, die Abwesenheit von Fluorit in der frischen Schlacke, der stattdessen nachgewiesene Einbau von Fluor in die Spinellstruktur sowie die geringe mineralogische Wahrscheinlichkeit der Bildung von Fluorit bei Raumtemperatur stellen die Relevanz von Fluorit für die Auslaugbarkeit von Fluor aus dieser EOS-Charge jedoch in Frage.

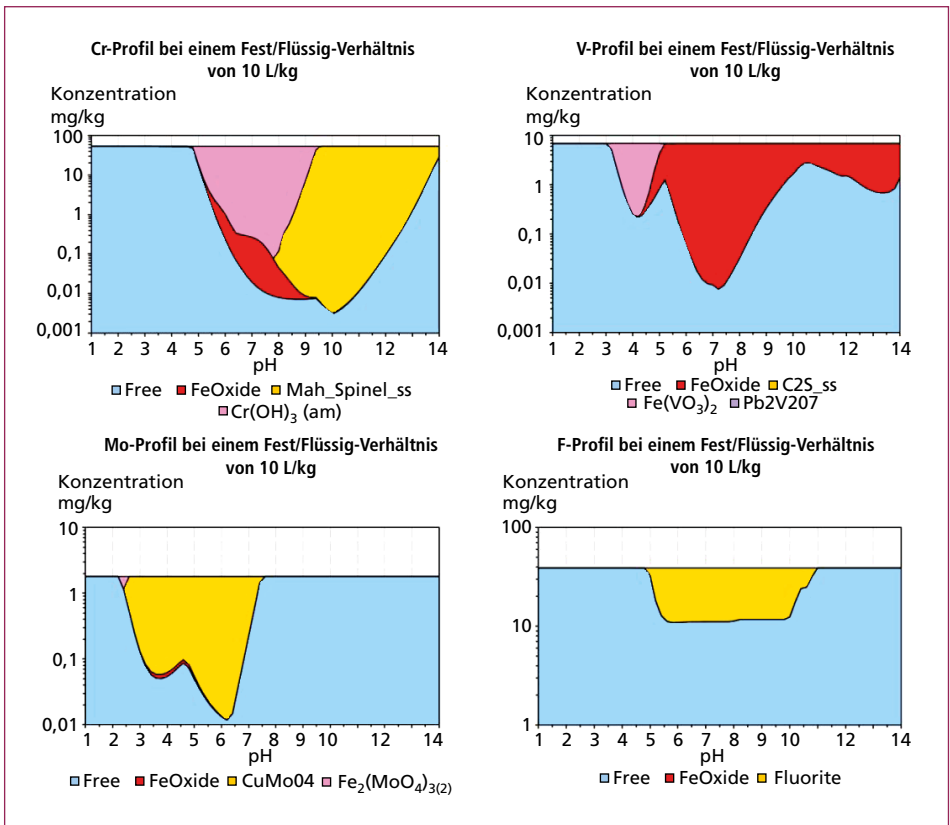


Bild 6: Modellierung der Auslaugbarkeit von Cr, V, Mo und F aus der EOS-Charge aus dem Jahr 2016

## 4. Diskussion

Die ersten Versuche des Forschungsteams im Rahmen des von der FFG geförderten Projekts MiLeSlag, die Auslaugbarkeit von Elektroofenschlacken nicht nur mittels aufwändiger Versuche und Verfahren zu bestimmen, sondern auch mittels Modellierung zu untersuchen, haben die Herausforderungen dieses Ansatzes deutlich gemacht und zu zahlreichen Diskussionen geführt, die hier kurz wiedergegeben werden sollen.

### 4.1. Das Konzept des lokalen Gleichgewichts

Sowohl die metallurgische als auch die hydrogeochemische Modellierung setzen voraus, dass sich die Schlacke mit ihrer Umwelt in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet, eine Annahme, die kritisch zu hinterfragen ist. Aktuelle Normen für Elutionsversuche, z.B. EN 14429, gehen davon aus, dass nach 24 bis 48 Stunden ein solches Gleichgewicht erreicht ist. Eine entsprechende Studie [7] zeigt, dass die Konzentration der meisten Elemente tatsächlich relativ schnell ein gewisses Plateau erreicht. Gleichzeitig jedoch zeigen die Modellierungen, dass viele derjenigen Phasen, die in Stahlwerksschlacken auftreten, z.B. Wüstit oder Gehlenit bzgl. der wässrigen Lösung stark untersättigt sind. Dieser Widerspruch kann mit dem Konzept des *lokalen Gleichgewichts* erklärt werden:

Demzufolge ist eine Stahlwerksschlacke spätestens nach einem Auslaugversuch von Sekundärmineralen überzogen, die sich entweder durch den Kontakt mit der wässrigen Lösung oder bereits zuvor durch den Kontakt mit der Atmosphäre gebildet haben (Bild 7).



Bild 7:

Konzept des lokalen Gleichgewichts

Da sich die primären Schlackephase also oft nicht mit der wässrigen Lösung im Gleichgewicht befinden, befinden sie sich in diesen Fällen auch nicht mit den sekundären Schlackephase im Gleichgewicht. Ihre Auflösung wird somit durch den Schutzfilm der schwerer löslichen Sekundärphase gehemmt.

### 4.2. Der *Missing Link* zwischen primären und sekundären Phasen

Primäre Schlackephase können somit zwar aus der chemischen Zusammensetzung der Schlacke mittels metallurgischer Modellierung zumindest teilweise erfolgreich vorhergesagt werden, ihre Auswirkungen auf die Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken

entziehen sich jedoch in vielen Fällen – zumindest momentan noch – der Modellierbarkeit. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Auflösung primärer Schlackephasen oft nur einen Übergangszustand darstellt, der nicht durch die Zusammensetzung des Eluats beschrieben wird, da diese durch die sekundären Schlackephasen kontrolliert wird. Die Auflösung primärer Schlackephasen bestimmt jedoch die Zusammensetzung der wässrigen Lösung im Übergangszustand, aus der die sekundären Schlackephasen an der Oberfläche der Schlacke ausfallen.

Die Auflösung primärer Schlackephasen ist somit offensichtlich ein Prozess außerhalb des chemischen Gleichgewichts, da die freigesetzten Elemente durch die Bildung von Sekundärphasen wieder aus der Lösung entfernt werden, bevor ein Gleichgewicht zwischen primärer Schlackephase und wässriger Lösung erreicht wird. Theoretisch kann die Auflösung primärer Schlackephasen somit nicht Gegenstand thermodynamischer Modellierungen sein.

Praktisch gesehen ist zu diskutieren, ob das Konstrukt der *verfügbaren Konzentration* in einem Zusammenhang zur Auflösung primärer Schlackephasen steht. Wie in Kapitel 2 beschrieben, wird als Ausgangspunkt der hydrogeochemischen Modellierung mittels LeachXS/Orchestra eine wässrige Lösung angenommen, die künstlich aus den jeweils maximalen Konzentrationen jedes in einem pH-abhängigen Auslaugversuch bestimmten Elements konstruiert wird. So konnte gezeigt werden, dass die verfügbare Konzentration eines Elements, z.B. die bei pH 2 auslaugbare Konzentration an Silizium, sowohl die bei anderen pH-Werten auslaugbare Konzentration dieses Elements, aber auch die über den gesamten pH-Bereich auslaugbare Konzentration eines anderen Elements, konkret Vanadium beeinflusst. Die Entstehung der verfügbaren Konzentration wird durch die Modellierung mittels LeachXS/Orchestra nicht erklärt. Die löslichkeitsbestimmenden Phasen und Adsorptionskomplexe werden nur zur Erklärung der Fixierung der verfügbaren Konzentration herangezogen, aber nicht zur Erklärung der Fixierung der nicht verfügbaren Konzentration.

Die Entstehung der verfügbaren Konzentration aus dem primären Phasenbestand von Stahlwerksschlacken stellt somit gegenwärtig den *Missing Link* zwischen der Modellierung mittels FactSage und mittels LeachXS/Orchestra dar und zeigt somit die Grenzen der Modellierung zur Vorhersage der Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken auf.

Bevor die Entstehung der verfügbaren Konzentration diskutiert wird, ist festzuhalten, dass in der Realität die gelösten Konzentrationen jedes einzelnen Elements während des Auslaugprozesses maximal so groß sind wie die verfügbaren Konzentrationen und dass selbst beim niedrigsten pH-Wert nicht alle Konzentrationen die verfügbare Konzentration erreichen, da diese für einige Elemente bei anderen pH-Werten beobachtet wurde. Dass die verfügbare Konzentration tatsächlich einen Einfluss auf die auslaugbare Konzentration hat, kann dadurch erklärt werden, dass sie mit der real umgesetzten Konzentration, d.h. der Konzentration, die aus den Primärphasen gelöst und partiell in Sekundärphasen fixiert wird, korreliert, wenn auch nicht mit ihr übereinstimmt.

Die tatsächlich umgesetzte Konzentration hängt vom Auflösungsverhalten der primären Schlackephasen ab. In vielen Fällen liegt die Löslichkeit der primären Schlackephasen

über der verfügbaren Konzentration ihrer Komponenten im Eluat. Es gibt zwei mögliche Erklärungen dieses Phänomens:

1. Die Auflösung der primären Schlackephase erreicht teilweise nicht das thermodynamische Gleichgewicht, da die mobilisierten Komponenten in sekundären Phasen gebunden werden. Die verfügbare Konzentration sowie die real umgesetzte Konzentration sind in diesem Fall von der Auflösungskinetik der Primärphasen und der Ausfällungskinetik der Sekundärphasen beeinflusst. Dabei spielen Faktoren wie die spezifische Oberfläche der Primärphasen, der Stofftransport im System, die Eignung vorhandener Oberflächen als Keime für die Bildung von Sekundärphasen sowie die Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Sekundärphasen eine Rolle.
2. Die Auflösung der primären Schlackephase erreicht zu einem Zeitpunkt ihr thermodynamisches Gleichgewicht, welches jedoch über der verfügbaren Konzentration, d.h. der in einem pH-abhängigen Elutionsversuch maximal erreichten Konzentration, liegt oder dieser entspricht. Nachfolgend kommt es im ersten Fall zu einer Ausfällung einer Sekundärphase. Diese zeitliche Abfolge erscheint jedoch aufgrund der raschen Ausfällungskinetik von Sekundärphasen in natürlichen Systemen, z.B. Acid Mine Drainage, eher unwahrscheinlich. Wenn nun bei einem sauren pH-Wert die Auslaugbarkeit durch die Löslichkeit primärer Schlackephase bestimmt werden sollte, bedeutet dies zum einen, dass die Löslichkeit potentieller sekundärer Schlackephase hier größer ist. Zum anderen bedeutet dies jedoch nicht, dass die Löslichkeit der primären Schlackephase bei einem anderen pH-Wert genauso hoch ist. Wenn die Löslichkeit der primären Schlackephase bei höheren pH-Werten geringer wäre als bei sehr sauren pH-Werten – was oft der Fall sein dürfte – dann müssten sie dieser Logik entsprechend im Output der Modellierung auftauchen. Somit kann dieser Ansatz nur für den eher unwahrscheinlichen Fall gelten, dass die Löslichkeit der primären Schlackephase mit steigendem pH-Wert zunimmt.

Die erste Erklärung ist somit wahrscheinlicher und führt zu folgendem Modell:

Bei der Erstarrung einer Stahlwerksschlacke entstehen im thermodynamischen Gleichgewicht primäre Schlackephase, die teilweise durch metallurgische Modellierungen vorhergesagt werden können. Bei rascher Abkühlung können Hochtemperaturphasen bei Raumtemperatur metastabil erhalten bleiben. Beim Kontakt mit wässrigen Lösungen kann es zu einer kinetisch kontrollierten Auflösung der Primärphasen und einer Ausfällung von Sekundärphasen kommen. Die unterschiedliche Auflösungskinetik und der unterschiedliche Chemismus der primären Schlackephase sind zwei von mehreren Faktoren, welche die chemische Zusammensetzung der wässrigen Lösung im Übergangszustand bestimmen. Die verfügbare Konzentration aus pH-abhängigen Auslaugversuchen liefert einen ersten Schätzwert für die chemische Zusammensetzung dieser Übergangslösung, d.h. für die real umgesetzte Konzentration. Die real umgesetzte Konzentration bestimmt die Menge an gebildeten Sekundärphasen. Nicht nur die Art, sondern auch die Menge an gebildeten Sekundärphasen kann dann nachfolgend die Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken beeinflussen, neben der primären mineralogischen Zusammensetzung der Schlacke.



Es sind jedenfalls weitere umfassende Untersuchungen und Überlegungen erforderlich, um eine konsistente Vorstellung von der Auslaugung von Stahlwerksschlacken zu gewinnen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass nach ersten Modellierungsansätzen die Herleitung einer Kausalkette von der Metallurgie über die Mineralogie bis zur Auslaugbarkeit bisher nicht vollständig geglückt ist und theoretische Modelle und praktische Messungen nur teilweise übereinstimmen. Mehr Erfahrung bei der Benutzung thermodynamischer Modellierungssoftware und die Implementierung zusätzlicher Phasen erscheinen notwendig, aber nicht ausreichend, um eine solche Kausalkette *ununterbrochen* herleiten zu können, da neben thermodynamischen auch kinetische Faktoren eine Rolle spielen dürften. Aufgrund der intensiveren Beschäftigung mit dem Programm LeachXS im Vergleich zum Programm FactSage sind die Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung zum aktuellen Zeitpunkt ausgereifter als die der metallurgischen Modellierung. Dass metallurgische Behandlungsmöglichkeiten tatsächlich erfolgreich die Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken noch weiter verringern können, wurde zwar schon praktisch gezeigt [3, 5, 9], die unterschiedlichen Erklärungsansätze für diese Phänomene sind aber noch nicht vollständig geklärt.

### Danksagung

Die Autoren und ihre Institutionen, d.h. die Montanuniversität Leoben, das Energy Research Centre of the Netherlands, die Stahl- und Walzwerk Marienhütte GmbH und die Max Aicher Umwelt GmbH, danken der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG), die das Projekt MiLeSlag im Rahmen des Programms Bridge Frühphase fördert, sowie den übrigen Projektpartnern, d.h. der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), dem FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V., der Scholz Austria GmbH und der Porr Umwelttechnik GmbH. Weiterer Dank gilt Susanne Hiden, Alexia Aldrian und ihrem Team von der Montanuniversität Leoben für die analytische Begleitung dieses Projekts.

## 6. Literatur

- [1] Aldrian, A.; Raith, J.; Höllen, D.; Pomberger, R.: Influence of Chromium Containing Spinel in an Electric Arc Furnace Slag on the Leaching Behaviour. In: The Journal of Solid Waste Technology and Management, 41(4). 2015, pp. 357–365
- [2] Bale, C.; Bélisle, E.; Chartrand, P.; Deckerov, S.; Eriksson, G.; Hack, K.; Jung, I.-H.; Kang, Y.-B.; Melançon, J.; Pelton, A.D.; Robelin, C.; Petersen, S.: FactSage thermochemical software and databases – recent developments. In: Calphad – Tools for Computational Thermodynamics, 33(2). 2009, pp. 295–311
- [3] Cabrera-Real, H.; Romero-Serrano, A.; Zeifert, B.; Hernandez-Ramirez, A.; Hallen-Lopez, M.; Cruz-Ramirez, A.: Effect of MgO and CaO/SiO<sub>2</sub> on the immobilization of chromium in synthetic slags. In: Journal of Material Cycles and Waste Management, 14. 2012, pp. 317–324

- [4] Chan, C.; Kriven, W.; Young, J.: Physical Stabilization of the  $\beta$ - $\rightarrow$  $\gamma$  Transformation in Dicalcium Silicate. In: *Journal of the American Ceramic Society*, 75(6). 1992, pp. 1621–1627
- [5] Cirilli, F.; Di Donato, A.; Di Sante, L.; Martini, U.; Miceli, P.: V leaching in EAF slags. In: *Proceedings of the 8th Euroslag Conference*, 7. 2015
- [6] Comans, R.; Dijkstra, J.; van Zomeren, A.: A generic approach to geochemical multi-surface modelling of the leaching of contaminated materials. In: *Goldschmidt Conference Abstracts*. 2013
- [7] de Windt, L.; Chaurand, P.; Rose, J.: Kinetics of steel slag leaching. In: *Waste Management*, 31. 2011, pp. 225–235
- [8] Höllen, D.; Neuhold, S. M.; Schüler, S.; Sommerauer, H.; Griessacher, T.; Dijkstra, J.; van Zomeren, A.: MiLeSlag – Zusammenhang von Mineralogie und Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken. In: *Schlacken-Symposium der Max Aicher Unternehmensgruppe*. 2016, S. 125–139
- [9] Mombelli, D.; Mapelli, C.; Barella, S.; Gruttadauria, A.; Le Saout, G.; Garcia-Diaz, E.: The efficiency of quartz addition on electric arc furnace (EAF) carbon steel slag stability. In: *Journal of Hazardous Materials*, 279. 2014, pp. 586–596
- [10] Republik Österreich: Recycling-Baustoffverordnung. *Bundesgesetzblatt*, 2015
- [11] Suer, P.; Lindquist, J.-E.; Arm, M.; Frogner-Kockum, P.: Reproducing ten years of road ageing – Accelerated carbonation and leaching of EAF steel slag. In: *Science of the Total Environment*, 407. 2009, pp. 5110–5118

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

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

**Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 4**

– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN 978-3-944310-35-0 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

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

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2017

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

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

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.